

Revisión - Caracterización de compuestos de caucho con residuos de cuero posindustrial

Review - Characterization of rubber compounds with post-industrial leather waste

William Urrego Yepes¹, Natalia Cardona Vásquez², Sandra Milena Velásquez Restrepo³, Carolina Abril Carrascal⁴

¹Magister en ingeniería. Docente del programa de Ingeniería de producción. Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM). Grupo de investigación en calidad, metrología y producción, Línea de transformación avanzada de materiales, Medellín-Colombia.

²Ingeniera de Materiales. Investigadora del Centro de Diseño y Manufactura del Cuero – Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA). Grupo BIOMATIC, Medellín-Colombia.

³Magister en ingeniería. Líder de Innovación y Desarrollo Tecnológico – SENNOVA del Centro de Diseño y Manufactura del Cuero – Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA). Grupo BIOMATIC. Medellín-Colombia.

⁴Magíster en Gestión de Ciencia, Tecnología e Innovación, Investigadora del Centro de Diseño y Manufactura del Cuero – Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA). Grupo BIOMATIC. Medellín-Colombia.

Email: williamurrego@itm.edu.co

Recibido 17/06/2016

Aceptado 15/04/2017

Cite this article as: W. Urrego, N. Vasquez, S. Velazquez, C. Carrascal, "Review - Characterization of rubber compounds with post-industrial leather waste", Prospectiva, Vol 15, N° 2, 13-25, 2017.

RESUMEN

Comúnmente los residuos industriales son dispuestos en vertederos o destinados para incineración, perdiendo con esto su uso potencial como materias primas en la fabricación de nuevos materiales. Las industrias del caucho y del cuero son consideradas como algunas de las más contaminantes a nivel mundial, sin embargo la industria del caucho ha demostrado su interés en el desarrollo de compuestos que involucren el uso de materiales clasificados como de desecho. Esta revisión abarca de manera general algunas características de residuos de cuero posindustrial, producidos durante el proceso de curtido químico con sales de cromo y los procesos de desbaste, así como las características y conceptos básicos para el análisis de compuestos de caucho aditivados con residuos de cuero. El tamaño de las partículas de cuero y su característica ácida juegan un papel importante en los procesos de vulcanización y en las propiedades fisicoquímicas de los compuestos de caucho mezclados con este residuo posindustrial. La adición de residuos de cuero posindustrial genera en el caucho un efecto reforzante que puede ser aprovechado para aplicaciones en productos de mayor dureza que los cauchos no reforzados, sin embargo estos residuos generan una disminución en la capacidad de elongación del material.

Palabras clave: Caracterización; Residuos de cuero; Caucho natural; Caucho sintético; Materiales compuestos; Tratamientos químicos.

ABSTRACT

Usually industrial wastes are disposed in landfills or destined for incineration, thereby losing their potential use as raw materials in the manufacture of new materials. The rubber and leather industries are considered as some of the most contaminants in the world, however, the rubber industry has demonstrated its interest in the development of compounds that involve the use of materials classified as waste. This review covers generally some characteristics of waste post-industrial leather produced during chemical tanning with chromium salts and processes roughing, as well as features and basic concepts for analysis of rubber compounds added with leather residues. The size of the leather particles and their acidic characteristics play an important role in the vulcanization processes and in the physicochemical properties of the rubber

compounds mixed with this postindustrial residue. The addition of waste post-industrial leather generates in the rubber a reinforcing effect that can be used for applications in products of greater hardness than non-reinforced rubbers, however these residues generate a decrease in the elongation capacity of the material.

Key words: Characterization; Waste leather; Natural rubber; Synthetic rubber; Composite materials; Chemical treatments.

1. INTRODUCCIÓN

La incorporación de residuos de materiales particulados en un material elastomérico puede generar diferentes respuestas técnicas en el compuesto, y dicha respuesta está en función de la distribución de tamaños, de la forma, de la naturaleza química, entre otros aspectos. Por lo tanto, para comprender los efectos que pueden generarse en los compuestos de caucho al adicionar residuos de cuero posindustrial, deben conocerse primero de manera general la naturaleza fisicoquímica de estos compuestos y adicionalmente de los procesos empleados para la obtención de los mismos; finalmente se debe tener claridad en las propiedades de interés tecnológico que deben satisfacer los compuestos de caucho de acuerdo al sector en el cual va a ser empleado dicho compuesto. La siguiente revisión está compuesta por diferentes apartados, buscando inicialmente dar una mirada general a diferentes técnicas empleadas para la caracterización de residuos sólidos de cuero y de caucho, para posteriormente abarcar de manera detallada los compuestos fabricados a partir de caucho y residuos de cuero posindustrial.

1.1. Generalidades del curtido químico y residuos de cuero posindustrial

Las pieles de animales a través de la historia se han empleado como materia prima principal para la fabricación de calzado, bolsos, vestuario e incluso artículos industriales en los que se requieran propiedades destacables [1], sin embargo, durante su procesamiento se hacen curtidos químicos, los cuales implican la generación de residuos sólidos y líquidos. La disposición de estos residuos generados, se ha convertido en una problemática ambiental lo suficientemente amplia para ser abordada por diferentes estudios a nivel mundial [2, 3]. Los residuos de las curtumbres ricos en sales de cromo y ácidos, son dispuestos generalmente en vertederos o incluso por incineración, lo cual constituye otra variable ambiental importante a considerar [4]. En el caso particular de Colombia, se producen 3.324 toneladas anuales de cuero y de estas, 700 corresponden a residuos sólidos, teniendo en cuenta además, que en el país aún no se tienen metodologías alternas a las comunes para la disposición de estos residuos [5]. En la tabla 1 se presentan el número de

curtumbres y su producción anual para las principales regiones del país.

Tabla 1. Resumen de la producción de curtumbres por regiones en Colombia [5].

Table 1. Summary tannery production by region in Colombia [5].

Región	Número de curtumbres	Producción (ton/año)
Cundinamarca	190	840
Antioquia	7	744
Valle del Cauca	22	492
Bogotá	350	396
Atlántico	2	252
Nariño	64	228
Quindío	27	144
Bolívar	1	120
Risaralda	1	108
Total	664	3.324

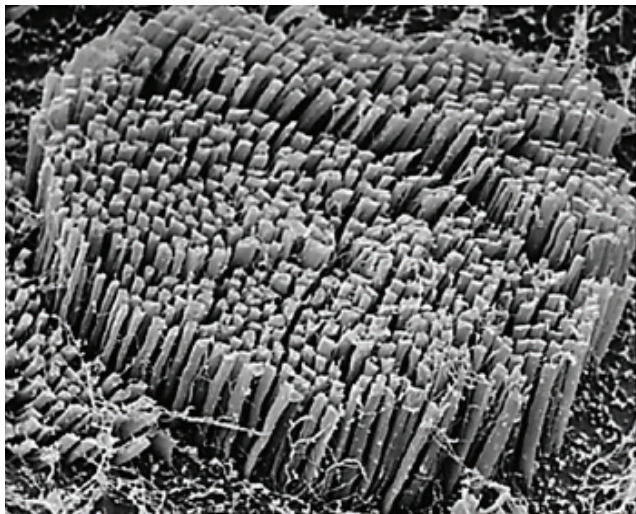
Con el objetivo de entender mejor el efecto que tiene el curtido químico en la estructura química interna de las pieles tratadas, se especifican a continuación de manera general las etapas del curtido, así como los compuestos empleados comúnmente durante su procesamiento.

1.2. Estructura de la piel animal

La piel animal está constituida básicamente por tres capas, la epidermis, la cual es la más externa y una de las más densas; la dermis, la cual es la capa con el mayor contenido de colágeno y fibras de elastina, las cuales forman una red tridimensional, convirtiéndose finalmente en la que constituye la mayor parte del cuero procesado. Finalmente, la hipodermis que es la capa más interna, la que posee menor cantidad de colágeno y es en la que se encuentran todas las reservas de grasas y lípidos [6] i.e. high concentrations of organics, salts and heavy metals (chromium compounds) [7]. De acuerdo a lo planteado, durante el proceso de curtido químico tanto la dermis es la que es tratada para la obtención del cuero tal como se conoce a nivel comercial [8]. En la figura 1 se presenta la imagen de

una muestra de cuero luego del curtido químico, obtenida mediante crio-microscopía electrónica de barrido, la cual es una técnica empleada para el tratamiento de muestras que poseen un alto contenido de humedad en su estructura.

Figura 1. Crio-fotomicrografía cuero curtido [9]
Figure 1. Cryo photomicrograph tanned leather [9]



1.3. Curtido químico

Inicialmente a las pieles recibidas en la curtiembre se les adiciona sal, con el fin de evitar una putrefacción prematura. Seguidamente se encuentra la etapa de ribera, la cual comienza con el humedecimiento de las pieles para retirar el exceso de sal y restaurar el agua que fue perdida, eliminando además sangre y contaminantes. Posteriormente se procede a la remoción de la hipodermis y el exceso de carne adherida a ésta; acto seguido se tratan con una solución alcalina de sulfuro de sodio y cal, etapa conocida como “encalado”, con esto se garantiza la eliminación del cabello y lana (pelambre). Este tratamiento genera un hinchamiento de la piel, expone el colágeno presente y permite que su estructura quede abierta [3, 4].

A continuación, se procede con el proceso de remoción de la cal, lo cual implica una disminución de pH con el fin de hacer la piel más receptiva a los químicos que serán empleados durante la etapa de curtido. Dentro de los químicos más reconocidos se encuentran las sales de cromo, las cuales son las responsables de estabilizar el colágeno presente en la piel, esto se logra cuando el ion cromo +3 logra entrar dentro de la estructura química del colágeno [10, 11], produciendo un aumento en la resistencia y brindándole las características y propiedades ya conocidas. Luego del curtido, se aplican diferentes métodos mecánicos para remover trozos sin utilidad y reducir el calibre a la medida requerida de acuerdo a su uso posterior, esta etapa es conocida comúnmente como “rebajado” y es

una de las cuales produce la mayor cantidad de residuos sólidos [12].

A pesar de que la composición de los residuos sólidos del cuero depende de los tratamientos y condiciones del proceso de curtición, ha sido posible establecer de manera general que contienen entre 3 y 6 % en peso de grasa, y cerca de un 15% en peso de componentes minerales, dentro del cual se incluye de 3 a 5% en peso de sales de cromo, presentadas como Cr_2O_3 [13]. Tomando como base esta información y el impacto ambiental generado por este tipo de residuos, es que en los últimos años se han desarrollado estudios que resaltan la importancia de conocer a fondo los componentes de los residuos sólidos generados durante la curtición de pieles, y a partir de esto, establecer posibles alternativas para su disposición, una de las más importantes contempla la fabricación de nuevos materiales a partir del aprovechamiento y modificación de las características de este tipo de residuos [14]. No obstante se considera que los residuos que contienen cromo, son peligrosos y por tanto requieren un tratamiento antes de su disposición en vertederos.

Los estados de oxidación del cromo oscilan entre -2 y +6, no obstante el estado de oxidación cromo +6 es altamente tóxico comparada con la del estado de oxidación cromo +3, esto se atribuye a la diferencia de geometría entre ambos elementos, donde la geometría tetraédrica del cromo +6 puede penetrar fácilmente por la piel humana [15]. Esto sin contar con la presencia de ácidos ricos en azufre y nitrógeno [3].

Para conocer de manera más amplia los principales constituyentes de los residuos sólidos generados durante el curtido químico y los tratamientos químicos que han sido aplicados con el fin de disminuir su impacto ambiental, se han desarrollado diversas investigaciones, las cuales a través de técnicas espectroscópicas, fisicoquímicas, microscópicas y térmicas, han logrado determinar no sólo sus constituyentes sino también características y propiedades fundamentales. Este conocimiento es el que ha permitido y permitirá llevar a cabo el diseño y elaboración de materiales que involucren el uso de este tipo de residuos.

1.4. Caracterización de residuos de cuero posindustrial

1.4.1 Evaluación de composición química

1.4.1.1 Elemental

Los estudios de la composición química de los residuos de cuero se han realizado de acuerdo al tipo de aplicación al que se enfoquen, por ejemplo, con el uso del análisis último se ha evaluado el efecto de tratamien-

tos químicos aplicados a estos residuos, encontrando para muestras tratadas con soluciones de NaOH, un porcentaje en peso de cromo de aproximadamente 1% [16]. Así mismo, el análisis elemental se ha constituido como una de las técnicas más empleadas para estimar de forma cuantitativa, la composición de este tipo de residuos, encontrando porcentajes en peso del 40% correspondiente a carbono, 8% de nitrógeno, 2% de azufre y cerca de 0.9% de cromo [17]. Otro método empleado es la espectrofotometría de absorción atómica, reportando un porcentaje en peso de cromo de aproximadamente 2.3% [18]. A partir de esto, se establece que el contenido de cromo medido como porcentaje en peso, es comparable empleando incluso empleando diferentes técnicas.

1.4.1.2 Grupos funcionales: Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Técnicas como el FTIR ha permitido establecer los picos característicos de las sustancias presentes en los residuos de cuero, encontrando que a pesar del secado de las muestras, estas presentan picos con longitudes de onda asociadas cercanas a los 3300 cm^{-1} , la cual se atribuye a los enlaces -OH presentes en el agua, esto indica que estos residuos sólidos contienen humedad y además presentan una alta hidrofiliidad [19]. Así mismo, se han identificado la presencia de colágeno con picos asociados de la amida I (estiramiento del enlace C=O) entre $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, los de la amida II (estiramiento del enlace N-H) con picos entre $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ y la amida III (estiramiento del enlace N-H) con picos entre $1200\text{ y }1300\text{ cm}^{-1}$ [20]. En el caso del cromo, se ha determinado que la presencia de picos intensos entre longitudes onda entre $875\text{ y }712\text{ cm}^{-1}$, corresponden al Cr^{+3} [19], no obstante, se han realizado estudios, en donde se confirma que bajo ciertas condiciones de incineración, puede producirse Cr^{+6} , convirtiéndose en una variable importante al momento de abordar posibles aplicaciones [17, 21]. Finalmente, se ha establecido que el FTIR ha sido útil también para la comparación de los residuos producidos mediante otros tipos de curtido como el vegetal [22].

1.4.2 Evaluación de características térmicas

1.4.2.1 Pirólisis

Estudios acerca la pirólisis a temperaturas de entre 450°C y 600°C bajo atmósfera de nitrógeno, han determinado de manera aproximada los constituyentes esenciales de estos residuos, donde la humedad corresponde a un porcentaje en peso del 14%, la materia volátil abarca cerca de un 67%, el carbono con un 10% y las cenizas con un 9%. Esta metodología se ha empleado para la producción de carbón activado, aprovechando la descomposición tipo char, cuya capacidad

calorífica puede alcanzar hasta 6000 kcal/kg , convirtiéndose en un producto adecuado para ser utilizado en la producción de combustible [14, 23]. Esta alternativa se presenta como una forma de abastecer parte de la gran demanda de los niveles de energía basados en combustibles fósiles, siendo una fuente de energía limpia y renovable [5]. Así mismo, la conversión de estos residuos de cuero a compuestos carbonizados, ha sido considerada para la producción de pellets de mineral de hierro, reemplazando hasta en un 25% el carbono fijo, con un mejoramiento de la resistencia a la compresión [24].

1.4.2.2 Análisis por termogravimetría (TGA)

El análisis termogravimétrico se ha empleado para determinar estabilidad térmica de estos residuos sólidos, y además a altas temperaturas, pueden efectuarse comparaciones con los resultados obtenidos de métodos de pirólisis, con el fin de ampliar aún más el análisis del comportamiento térmico de este tipo de residuos [16].

Existen estudios del comportamiento de estos residuos durante un análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno y se han logrado determinar tres etapas de descomposición, la primera con un porcentaje en peso del 20% a una temperatura cercana a los 100°C , la cual corresponde a la eliminación de humedad, así como a la de los compuestos taninos, taninos sintéticos, proteínas y grasas, los cuales poseen una naturaleza altamente hidrofílica y por tanto su descomposición se da de manera ligada con la humedad presente. La segunda descomposición con un porcentaje en peso cercano al 40%, ocurre entre 280°C y 590°C aproximadamente, atribuible a la degradación del colágeno, lignina y demás compuestos presentes en los residuos de cuero. La tercera descomposición se da entre 630°C y 730°C , donde se volatilizan compuestos intermedios que al descomponerse producen una pérdida en peso asociada cercana al 20%, por tanto bajo nitrógeno, queda un remanente en peso de aproximadamente 20% y se explica por los óxidos y demás compuestos durante el proceso del curtido que no logran reaccionar bajo estas condiciones [17]. Algo diferente sucede en atmósfera de oxígeno, donde se observan además de las descomposiciones ya descritas, una oxidación de algunos compuestos que son adicionados durante el curtido con cromo, dejando sólo un remanente en peso de aproximadamente el 10% [23].

1.4.3 Evaluación morfológica

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis de morfología mediante SEM, permite conocer tanto el efecto del curtido químico, como la apli-

cación de diferentes tratamientos para la reutilización de estos residuos. En el caso de la comparación entre el cuero curtido con el natural, se han encontrado diferencias significativas, pues los sometidos a curtido químico, exhiben una microestructura en forma de fibras mucho más definida, esto se debe a la interacción del cromo dentro del colágeno, el cual lo va dividiendo en pequeñas fibras, haciendo el material mucho más resistente [25]. Así mismo, se ha observado que la estructura del cuero curtido, es mucho más organizada, sus fibras se encuentran ordenadas de forma paralela, formando estructuras entrecruzadas, que favorecen aún más el incremento en las prestaciones de este material [26].

1.5. Caracterización de compuestos de caucho natural y caucho sintético.

Los cauchos son materiales poliméricos conocidos como elastómeros, estos materiales poseen propiedades particulares, entre las cuales se destaca su gran elasticidad, propiedad que le permite restaurar sus dimensiones iniciales después de ser aplicada y retirada una fuerza. En general los elastómeros poseen excelentes propiedades que los hacen aptos para ser empleados en aplicaciones de alto rendimiento como lo son suspensiones, neumáticos, resortes, productos en las industrias aeronáutica y naval. [27-28]

El caucho natural se obtiene mediante la extracción del látex del árbol conocido como "Hevea Brasiliensis", los cauchos sintéticos orgánicos son derivados del petróleo. Las propiedades del caucho natural dependen de factores como la edad del árbol y las condiciones climáticas, por lo tanto la configuración de sus cadenas poliméricas y su estabilidad térmica pueden cambiar. Para su determinación se emplean técnicas como espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis termo-gravimétrico (TGA). [29-31]

Dependiendo de las características requeridas en los cauchos, es posible elaborar compuestos empleando formulaciones y procesos de mezclado particulares, los cuales involucran gran variedad de ingredientes, que a su vez tienen una influencia directa en las propiedades finales del producto de caucho. Dentro de los ingredientes básicos que abarcan la mayoría de las formulaciones se encuentran el sistema de activación y el de vulcanización, sin embargo, también suelen adicionarse rellenos y/o refuerzos, estos finalmente aportan en gran medida al aumento en la resistencia mecánica de los compuestos [32].

Para la caracterización de los compuestos de caucho natural y/o sintético se parte de la evaluación de las

características de vulcanización inherentes a cada compuesto. El proceso de vulcanización puede ser entendido como el mecanismo mediante el cual se generan uniones químicas entre las cadenas poliméricas por medio de la formación de puentes de azufre, si la formulación se establece de esta manera, o la formación de cadenas entrecruzadas del mismo elastómero si en la formulación se emplean peróxidos. La reacción de vulcanización puede ser lenta o no de acuerdo a la composición del compuesto de caucho y adicionalmente a la temperatura empleada durante dicho proceso. [33-35]

1.5.1 Reacción de vulcanización

Tomando como base el conocimiento del carácter exotérmico de la reacción de vulcanización, se han empleado diferentes técnicas para el monitoreo de la cinética de reacción del compuesto de caucho, dentro de estas se encuentra el DSC, con la cual se ha establecido el tiempo de reacción, con una programación isotérmica o no isotérmica, permitiendo adicionalmente conocer la entalpía o calor de vulcanización, medida que está directamente relacionada con la formación de la red entrecruzada. La evaluación del calor de vulcanización mediante DSC permite además evaluar tanto la formación de enlaces elásticamente activos como los enlaces que no tienen esta característica. [36-37]

Durante la reacción de vulcanización, los compuestos de caucho sufren alteraciones en sus propiedades mecánicas como dureza, resistencia y módulo elástico. Conociendo este principio, es posible medir el cambio del torque generado en el compuesto de caucho a medida que va ocurriendo la reacción de vulcanización, es decir en función del tiempo y a una temperatura establecida. La técnica conocida como reometría de vulcanización permite monitorear la reacción de vulcanización como consecuencia de la formación de enlaces elásticamente activos entre las cadenas del caucho [38].

1.5.2 Densidad de entrecruzamiento

La medida de la densidad de entrecruzamiento en las cadenas de un material elastomérico proporciona información cuantificable de la presencia de cadenas unidas por medio de enlaces químicos en el material. La cantidad y tipo de enlaces químicos presentes en los compuestos de caucho determinarán las propiedades fisicoquímicas del material, tales como resistencia mecánica y resistencia a solventes.

La caracterización de la densidad de entrecruzamiento de los compuestos de caucho se lleva a cabo mediante la técnica de hinchamiento en solventes y el uso de la teoría expresada por Flory y Rehner, donde se

establece una relación termodinámica entre el comportamiento elástico del compuesto de caucho y el solvente donde está sumergido el material; esta relación depende del equilibrio termodinámico de las especies, específicamente del parámetro de Flory Huggins (χ) [39–41].

1.5.3 Propiedades mecánicas

Los cauchos sin vulcanizar tienen pobres propiedades mecánicas, tienen baja resistencia y altas deformaciones permanentes. Es necesario entonces vulcanizar los compuestos de caucho para obtener buenas propiedades mecánicas y de esta manera cumplir con las solicitudes técnicas de los productos.

Como se mencionó anteriormente, los cauchos alcanzan su mayor rendimiento cuando son reforzados con partículas de tamaños pequeños como el negro de humo, la sílica, entre otros. Cuando se incrementa el área superficial del refuerzo, se obtiene un aumento en la resistencia a la tensión, módulo, dureza, resistencia a la abrasión, resistencia al rasgado y decrece la resistencia y la resistencia a la fatiga por flexión [42–44].

Las propiedades mecánicas de los cauchos son evaluadas de acuerdo a normas estándar internacionales. El comportamiento del material cuando es sometido a una fuerza de tensión se evalúa según los parámetros indicados en la norma ASTM D412 [45]. La norma ASTM D2240-05 describe el procedimiento para medir la dureza de estos materiales [46]. En el caso de la resistencia al desgarre, los ensayos son llevados a cabo de acuerdo a la norma ASTM D624-00 [47]. La norma ASTM D395-14 detalla los procedimientos para evaluar una propiedad conocida como “Compression set” o deformación permanente por compresión; esta propiedad determina en un material la deformación permanente restante cuando una fuerza (que fue aplicada) es removida, la dirección de la fuerza es en compresión y es llevado a cabo a ciertas condiciones de temperatura. La medición de esta propiedad da indicios de la capacidad de sellado del material [48]. En los cauchos también se mide la resistencia a la compresión a una velocidad de deformación controlada, este ensayo es llevado a cabo de acuerdo a la norma ASTM D575-91 [49].

2. MEZCLAS DE CAUCHO CON RESIDUOS DE CUERO POSINDUSTRIAL

Con base en los resultados de las investigaciones descritas anteriormente sobre la caracterización química, térmica y morfológica de los residuos de cuero, se han diseñado y empleado diferentes tratamientos químicos, con el fin de mejorar las prestaciones de este tipo de residuos y encontrar nuevas aplicaciones en las

cuales puedan ser útiles e incluso aumentar las especificaciones de productos que son hoy día fabricados con otro tipo de materiales. Dentro de estos se encuentra la adición de residuos de cuero sólidos para la fabricación de compuestos base cemento, encontrando en el caso de asfalto un aumento en las propiedades, además de una disminución en la generación de fisuras [50]. Así mismo, el aumento en la velocidad de hidratación, las propiedades mecánicas y la distribución de poros, atribuibles a la incorporación de residuos de cuero sólido al cemento Portland tipo Clinker, han sido también estudiadas [51]. La fabricación de aisladores térmicos, también ha incluido la evaluación e incorporación de este tipo de residuos, encontrando que estos pueden competir con otros materiales aislantes de tipo comercial [20].

Adicionalmente, conociendo que los residuos de cuero son fibras intrínsecas, es posible evaluar nuevas alternativas para emplear estos residuos como materias primas para preparar láminas y tableros de cuero, y como cargas en materiales compuestos de matriz plástica o elastomérica [2].

2.1. Incorporación de los residuos de cuero en caucho natural

Los residuos de cuero teñido con agentes que contienen cromo poseen enlaces tridimensionales de colágeno, factor que les confiere ciertas propiedades interesantes para ser incorporados en otros materiales, como por ejemplo en caucho natural. Los residuos de cuero pueden ser incorporados en la matriz de caucho natural, antes o después de ser neutralizados con agentes químicos, generando en el material compuesto diferentes características técnicas. Si se utilizan residuos de cuero sin tratar, disminuyen los tiempos de vulcanización y alguna de las propiedades mecánicas de los compuestos; a pesar de esto, los residuos de cuero sin ningún tratamiento químico previo, pueden funcionar como ayudantes de proceso, mejorando la incorporación de otros ingredientes de la formulación, como por ejemplo de desechos de caucho [52].

Con el propósito de contrarrestar la naturaleza ácida de los residuos de cuero, Ravichandran y N. Natchimuthu, evaluaron el efecto del proceso de neutralización de los residuos de cuero con tres soluciones químicas; estos solventes fueron, 1. Una solución al 1% de urea, 2. Amonio acuoso y 3. Bicarbonato de sodio. La elaboración de los materiales compuestos se llevó a cabo en un molino abierto de mezclas para caucho. La formulación de los compuestos tenía como propósito principal incorporar tanto residuos de cuero como desechos de caucho, estos últimos en distintas proporciones [52].

La evaluación de la reacción de vulcanización se llevó a cabo en un reómetro de vulcanización de disco oscilante (ODR) a una temperatura de 140 y 150°C. Las reometrías de vulcanización de los compuestos elaborados con los residuos de cuero neutralizados con las soluciones anteriormente descritas, muestran un aumento en el torque máximo alcanzado, siendo los compuestos elaborados con los residuos de cuero tratados con el bicarbonato de calcio los que mostraron el mayor valor de torque, y al mismo tiempo estos compuestos presentaron la mayor velocidad de vulcanización y el menor tiempo scorch. Los materiales compuestos mostraron mejoras en relación a las resistencia a la tensión, a los módulos al 100 y al 300 %, a la resistencia al desgarre y a la dureza, cuando se incorporaron 400 phr de desechos de caucho, adicionando en todos los casos 100 phr de residuos de cuero tratados con alguna de las tres soluciones anteriormente descritas [52].

En el trabajo desarrollado por Ravichandran y N. Natchimuthu, se evaluó el hinchamiento generado en los compuestos de caucho natural mezclado con 100 phr de cuero, al ser sumergidos en tolueno o en agua o en hidróxido de sodio. En todos los casos se observó que los compuestos elaborados con residuos de cuero que habían sido tratados con urea presentaron el mayor grado de hinchamiento. La densidad de entrecruzamiento de los compuestos sumergidos en tolueno fue evaluada mediante la ecuación de Flory-Rhener. Los resultados mostraron que los compuestos elaborados con los residuos de cuero tratados con urea tienen la menor densidad de entrecruzamiento en comparación al resto de materiales, incluyendo los compuestos elaborados con residuos de cuero sin ningún tratamiento químico previo. En relación al porcentaje de hinchamiento, los compuestos sometidos a tolueno mostraron el mayor grado de hinchamiento, seguido por los compuestos sumergidos en medio alcalino y finalmente el menor grado de hinchamiento fue presentado en los compuestos sumergidos en agua; este comportamiento es interesante en el momento de definir las condiciones a las que estaría expuesto un producto elaborado con estos materiales [52, 53].

Los compuestos elaborados con residuos de cuero presentaron un aumento en sus propiedades mecánicas en comparación a los compuestos elaborados sin residuos de cuero, este aumento fue más notable cuando se incorporaron pequeñas cantidades adicionales de desechos de caucho. La dureza y el módulo al 100% siempre fueron superiores en los materiales que contenían residuos de cuero en comparación a los compuestos que no tenían dichos residuos [53].

Con el propósito de promover el reciclado de residuos de cuero posindustriales, R. J. Santos, D. L. S. Agostini,

F. C. Cabrera, E. R. Budemberg y A. E. Job incorporaron diferentes proporciones de dichos residuos (desde 20phr hasta 80phr) en una matriz de caucho natural. En el desarrollo de esta investigación se evaluó la microestructura, las propiedades mecánicas y las propiedades reológicas de los compuestos de caucho natural-residuos de cuero posindustrial. En este estudio, se demostró que para mantener las propiedades mecánicas de los compuestos, durante la preparación de los mismos, no hubo la necesidad de emplear cargas reforzantes, como por ejemplo sílice, caso contrario fue reportado por otros autores en otros trabajos llevados a cabo con caucho sintético [54]. Por el contrario la incorporación de los residuos de cuero incrementó la resistencia a la tensión y la resistencia a la abrasión [55].

Los residuos de cuero se pulverizaron previamente con el propósito de obtener partículas entre 100-300µm, y luego incorporados al caucho natural en molino abierto de rodillos. El proceso de vulcanización fue evaluado en un reómetro de vulcanización de disco oscilante (MDR) con 1° de oscilación del disco de acuerdo a la norma ASTM D 2084 [38] y a una temperatura de 150 °C. Durante la evaluación de la vulcanización se observó que el torque máximo alcanzado por los compuestos fue mayor a medida que se incorporó una mayor proporción de residuos de cuero, hasta el punto de doblar el torque con relación al caucho sin residuos de cuero. Adicionalmente el tiempo de vulcanización (t_{90}) aumentó para el compuesto elaborado con 80phr casi 1 minuto con respecto al caucho sin residuos de cuero, este comportamiento es atribuido a las características ácidas de los residuos de cuero, los cuales pueden inhibir la acción de los aceleradores, consumiendo cierta cantidad de dichos aceleradores y retrasando la formación de enlaces entrecruzados. El aumento del torque máximo se presenta como consecuencia de la incorporación de los residuos de cuero, este hecho, posiblemente sea un resultado del incremento de la red entrecruzada de los compuestos; además como consecuencia de este cambio estructural, se observó el aumento de la dureza de los compuestos y de la resistencia a la tensión, pero también se observó una disminución en la capacidad de deformación de los compuestos, la cual fue proporcional a la cantidad de residuos de cuero empleados [55].

En los compuestos elaborados con 80phr de residuos de cuero, se presentó un aumento en la dureza y rigidez, pero una reducción en el carácter elástico del compuesto, este fenómeno se debe principalmente a las interacciones carga-carga que finalmente se ven reflejadas en la formación de aglomerados de los residuos de cuero [56]. Consecuentemente, las variaciones estructurales y físicas comprometen la resistencia a la abrasión de los compuestos elaborados con altos porcentajes de residuos de cuero, generando pérdi-

das mayores en estos materiales durante el ensayo de abrasión [55]. Con el propósito de asegurar que los compuestos de caucho natural elaborados con residuos de cuero son amigables con el medio ambiente y que adicionalmente no presentan riesgos para los seres vivos, se llevaron a cabo procesos de lixiviación de los diferentes compuestos, esta evaluación se hizo de acuerdo a la norma ABNT/NBR 10005 [57]. El contenido de cromo (Cr^{+3}) presente en los materiales fue determinado por absorción atómica. En todos los casos, este contenido de cromo fue menor al permitido por lixiviado que es de 5.0 mg/L (5ppm), los compuestos elaborados con 80phr de residuos de cuero presentaron la mayor cantidad de cromo en el lixiviado y fue de 1.28 mg/L [55].

En otra investigación, M. R. Ruiz, E. R. Budemberg, G. P. Da Cunha, F. S. Bellucci, H. N. Da Cunha y A. E. Job, emplearon una formulación que contenía entre otros ingredientes caucho natural, negro de humo y residuos de cuero teñidos. En todos los compuestos se empleó 60 phr de negro de humo y 60 o 80 phr de residuos de cuero. El método de preparación de los compuestos fue llevado a cabo mediante el proceso de compresión a altas temperaturas. Los residuos de cuero teñidos fueron obtenidos principalmente de polvos, recortes y virutas. Los materiales fueron llevados a un tamaño menor de partícula, y su pH se mantuvo a 3.5 durante el procesamiento. La preparación de los compuestos fue llevado a cabo en un molino abierto de acuerdo a la norma ASTM D 3182 [58], El sistema de vulcanización consistió de óxido de zinc (5 phr), ácido esteárico (3 phr), azufre (2.5 phr) y ZMB-2 (1 phr), y un sistema de aceleración que consistió en MBTS (1.2 phr) y TMTD (0.4 phr). Los tiempos de vulcanización de los compuestos fueron obtenidos antes del moldeo por compresión mediante ensayos reométricos [59].

Los materiales fueron expuestos durante 24 horas a agentes blanqueadores y desinfectantes, los cuales son productos empleados tradicionalmente en procesos de limpieza. Los materiales antes y después de la exposición a los diferentes agentes químicos fueron caracterizados mediante FTIR, SEM-EDX, medidas eléctricas de corriente directa y alterna, dureza, resistencia a la tracción, a la compresión y a la abrasión [59]. A partir de los resultados de las micrografías SEM y las difracciones de rayos X, se puede concluir la presencia de metales como Na, Al, Si, k, Ca, Fe y Zn, adicionalmente fue encontrado un pico de cromo y este fue relacionado a la base CrOHSO_4 utilizada en el proceso de teñido del cuero. Se debe aclarar que a pesar de la presencia del cromo evaluado por EDX, luego de hacer la lixiviación de los productos, se encontró que estos compuestos poseen una cantidad de cromo menor a los valores máximos permitidos. Las características eléctricas y de resistencia frente a los agentes de limpieza, permiten establecer

que estos compuestos pueden ser utilizados en la fabricación de pisos antiestáticos. [59]

Los compuestos elaborados a partir de caucho natural y residuos de cuero, fueron empleados en otro trabajo para la elaboración de un material compuesto espumado. Los residuos de cuero fueron incorporados en los compuestos en proporciones de 20, 40 y 60 phr, estos residuos de cuero fueron analizados para obtener información de su pH, de su contenido de humedad, de cenizas, de cromo y adicionalmente del nitrógeno total. Las características de vulcanización fueron evaluadas en un reómetro ODR con una oscilación de 1° de acuerdo a la norma ASTM D 2084 [38], a una temperatura de 125°C durante 10 minutos. Tanto el t_{90} como los torques presentados en la reometría de vulcanización aumentaron a medida que se adicionaba mayor cantidad de residuos de cuero, el efecto en el t_{90} es atribuido al carácter ácido de los residuos de cuero, los cuales inhiben la acción de los aceleradores [60].

El proceso de mezcla se llevó a cabo en un molino abierto de dos rodillos, allí se incorporaron las virutas de cuero, el ácido esteárico, el óxido de zinc, el MBTS y el TMTD como acelerantes, luego el azufre y finalmente el TSH (toluenosulfhidrazina) como agente espumante. Los materiales compuestos fueron evaluados mediante ensayos cíclicos de compresión, sometidos a cinco ciclos de compresión-descompresión de acuerdo a la norma ISO 3386-1:1986. Se evaluó sus características morfológicas mediante microscopía SEM, también se evaluó la densidad de los compuestos (ASTM D 1622-08) y la densidad relativa de las espumas con el propósito de medir la eficiencia del proceso de expansión (ASTM D 3577). Finalmente se analizó el comportamiento térmico de los materiales compuestos mediante ensayos calorimétricos de DSC y de TGA [60]. Los resultados de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos espumados, mostraron que al aumentar la adición de residuos de cuero la dureza, el módulo de Young's, la resistencia a la tensión, y la resistencia a la compresión también aumentan, mientras que la elongación al rompimiento disminuye. La estructura celular de las espumas fue analizada mediante microscopía electrónica, los resultados muestran que las virutas de cuero obstaculizan el proceso de expandido, resultando en células más pequeñas y bastante uniformes, que finalmente definen diferentes densidades para los materiales compuestos [60].

2.2. Incorporación de los residuos de cuero en cauchos sintéticos

Los residuos de cuero también han sido incorporados en cauchos sintéticos, algunos de ellos son: Caucho estireno butadieno (SBR), caucho acrilonitrilo butadieno (NBR), caucho neopreno y caucho acrilonitrilo buta-

dieno carboxilado (XNBR). Adicionalmente C. Li, X. Feng y E. Ding, trabajaron en la elaboración de materiales compuestos de una matriz de polivinil alcohol (PVA) con partículas finas de cuero [54, 61–66].

En otro trabajo se incorporaron en un caucho estireno butadieno (SBR) y en un caucho nitrilo (NBR) residuos de cuero con un tamaño menor a 1 mm en un rango de 10-25 phr, y por otro lado incorporaron cuero, residuos de desbaste y suelas de cardado industrial en un rango entre 20-100phr. En la formulación de estos compuestos se empleó sílice, este material fue adicionado en una proporción de 30phr, como sistema de activación se empleó polietilenglicol, ácido esteárico y óxido de zinc; se empleó azufre como agente de vulcanización, acompañado por un sistema de aceleración constituido por MBTS y TMTD [61]. Los compuestos fueron elaborados en un mezclador industrial tipo Banbury, allí se incorporaron todos los ingredientes a excepción del agente de vulcanización y los residuos de cuero, estos últimos fueron incorporados en un molino abierto de dos rodillos a una escala de laboratorio. Los compuestos fueron evaluados mediante lixiviación para conocer el contenido de cromo total y de cromo (VI), adicionalmente se evaluó a todos los compuestos sus densidades, durezas, resistencia a la abrasión, resistencia a la tensión, elongación al punto de ruptura, absorción y desorción de agua, y fatiga (Ross flex resistance) [61].

Adicionalmente, M. J. Ferreira, F. Freitas y M. F. Almeida trabajaron con los mismos cauchos sintéticos (SBR y NBR) pero cargaron estos materiales con residuos de cuero con un tamaño menor a 1 mm en un rango de 12.5-300 phr. Los compuestos fueron vulcanizados mediante moldeo y luego caracterizados. A partir del conocimiento de sus propiedades se observa el potencial de estos materiales para ser utilizados en aplicaciones funcionales como suelas y partes de calzado [54].

En otro estudio se emplearon residuos de cuero sólidos, virutas y polvo de pulido ya teñidas con agentes que contienen cromo, estos residuos fueron incorporados en caucho nitrilo (NBR), en caucho estireno butadieno (SBR) y en neopreno. Los residuos de cuero fueron tratados con agentes químicos de carácter alcalino, este proceso fue desarrollado con el propósito de mejorar la eficiencia de la unión con los elastómeros elegidos y además esperando que al aumentar la unión interfacial entre los componentes se pudiera reducir la lixiviación del cromo. También se adicionó en algunos casos polivinil cloruro (PVC), este material mejora aún más propiedades mecánicas de los materiales [62].

El-Sabbagh y O. A. Mohamed trabajaron en la incorporación de residuos de cuero en caucho acrilonitrilo

butadieno (NBR). Los residuos de cuero fueron incorporados en el caucho antes y después del tratamiento con una solución de amonio y una solución de formiato de sodio. Se evaluaron proporciones de cuero de 2, 4, 6, 8, 10 phr en la matriz de caucho NBR. En la formulación se empleó ácido esteárico y óxido de zinc como activadores, IPPD (N-isopropyl N0-cyclohexyl paraphenylene diamine) como antioxidante-antiozonante y azufre como agente vulcanizante [63]. Los compuestos mostraron mejoras en sus propiedades reométricas, y adicionalmente los materiales que contenían residuos de cuero tratados químicamente mostraron mejoras en su resistencia a la tensión, modulo al 100%, dureza y módulo de Young. La densidad de entrecruzamiento medida en tolueno aumentó con la adición de los residuos de cuero tratado o sin tratar [63].

Por otra parte, A. Przepiórkowska, K. Chrońska y M. Zaborsk, estudiaron el efecto de la adición de residuos de cuero en forma de virutas y en forma de polvo de esmerilado, en matrices de caucho nitrilo (NBR) y nitrilo carboxilado (XNBR) [64, 65]. En el caso de las virutas de cuero, estas fueron llevadas a un proceso de desintegración en varias etapas para producir un polvo pasante a través de una malla de 0.2 mm, el contenido de cromo (III) obtenido como Cr_2O_3 es de 0.6% de acuerdo a la norma PN-EN ISO 4684:2006 (U). Luego se evaluó el potencial Z y el tamaño de partícula, para esto el polvo fue tratado con ultrasonido por 1 hora. Las mezclas de caucho se prepararon en un molino abierto de mezcla y luego se evaluaron los tiempos de vulcanización mediante reometrías a partir de la norma PN-ISO 3417:1994. Las mezclas ya vulcanizadas fueron caracterizadas para conocer los valores de densidad, de densidad de cadenas entrecruzadas, los puntos de la red de iones en descomposición bajo influencia de amonio y la resistencia a la tensión. La medida del potencial Z muestra que el punto isoelectrico del sistema depende del pH y de la presencia de compuestos como óxido de zinc. Se sabe que en el punto isoelectrico las partículas se conectan fácilmente mostrando el mínimo de movilidad electroforética, y esto conduce a la formación de agregados [64].

De acuerdo a la medición de la polidispersidad de las partículas de cuero en función de las características del sistema, se encontró que la adición de óxido de zinc mejora notablemente la polidispersidad, logrando el comportamiento de un sistema homogéneo. Como conclusión se establece que es mejor adicionar al caucho las partículas de cuero mezcladas con el óxido de zinc con el propósito de proveer la mejor dispersión [64].

Con relación a las propiedades mecánicas, las mezclas elaboradas con el caucho nitrilo carboxilado (XNBR) fue superior a las mezclas con el caucho nitrilo (NBR).

El efecto de la adición de cuero aumento en todos los casos la resistencia a la tensión de los materiales y adicionalmente los módulos al 100% y 200%. En el caso del caucho nitrilo carboxilado (XNBR) la adición de cuero mejoro la elongación mientras que en caucho nitrilo (NBR) la adición de cuero disminuyó dicha propiedad. De acuerdo a estos resultados, se puede establecer que las partículas de cuero generan un comportamiento reforzante en el material resultante [64].

3. DISCUSIÓN

La adición de residuos de cuero posindustriales en cauchos naturales y sintéticos genera un efecto reforzante en el material compuesto, al mismo tiempo que disminuye la capacidad de deformación de los materiales, sin embargo este efecto está altamente influenciado por el tamaño de las partículas y por sus características químicas, las cuales pueden ser modificadas mediante un proceso de neutralización, cuyo objetivo principal es contrarrestar la naturaleza ácida de este tipo de material.

Los ingredientes empleados en las formulaciones de los compuestos de caucho determinan las propiedades físicas y químicas finales de estos materiales. A partir de la recopilación de los trabajos experimentales desarrollados por diferentes autores, se pueden entender diferentes efectos que puede producir la incorporación de residuos de cuero en matrices de caucho natural y de caucho sintético, las cuales involucran tanto características de vulcanización como las propiedades mecánicas finales obtenidas.

Este tipo de estudios tiene una importancia desde el punto de vista técnico, social y ambiental, debido a que la generación de alternativas para la disposición de este tipo de residuos, aporta al desarrollo de nuevos materiales, disminuye el impacto nocivo de métodos como el de incineración, que es uno de los más comunes para el manejo de residuos de cuero, y el cual a su vez se ha consolidado como una problema ambiental y de salud pública.

CONCLUSIONES

De acuerdo a la información recopilada y a los resultados encontrados se puede concluir que:

El desarrollo de compuestos de caucho con residuos de cuero posindustrial puede redefinir la disposición actual de estos residuos, abriendo la posibilidad de obtener compuestos con los que se puedan fabricar productos más sostenibles. Sin embargo, la manera de obtener compuestos funcionales se logra entendiendo la estructura de los residuos de cuero y el efecto del tratamiento de curtido químico en sus propiedades

estructurales, químicas y físicas, con lo cual se puede obtener información pertinente de cómo estas características, pueden favorecer o no la interacción de estos residuos con la matriz de caucho.

Las propiedades de los compuestos de caucho mezclados con este tipo de relleno, son consecuencia de la naturaleza heterogénea y de las interacciones que pueden generarse con los ingredientes adicionados al compuesto durante su fabricación. Por esto es necesario estudiar el tipo de caucho, las interacciones que puedan generarse de los residuos de cuero junto con el efecto de los demás ingredientes: acelerantes, plastificantes y los vulcanizantes y finalmente, la elección de la cantidad apropiada de cada uno de estos, de acuerdo a las propiedades finales que se buscan en los compuestos.

Por otra parte, se vuelve sumamente relevante al momento de elaborar compuestos de caucho con residuos de cuero, evaluar los tratamientos que buscan neutralizar los restos químicos que poseen este tipo de relleno, con lo cual se busca favorecer el proceso de vulcanización y por consiguiente, las propiedades mecánicas finales de los compuestos.

REFERENCIAS

- [1] M. Sathish, B. Madhan, K. J. Sreeram, J. R. Rao, and B. U. Nair, "Alternative carrier medium for sustainable leather manufacturing—a review and perspective," *J. Clean. Prod.*, vol. 112, pp. 49–58, 2016.
- [2] M. J. Ferreira and M. F. Almeida, "Recycling of leather waste containing chromium – a review", *Mater. Sci. Res. J.*, vol. 5, no. 4, pp. 1–8, 2012.
- [3] H. Ozgunay, S. Colak, M. M. Mutlu, and F. Akyuz, "Characterization of leather industry wastes," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 16, no. 6, pp. 867–873, 2007.
- [4] M. Risse, P. S. Associate, and A. Engineering, "Food waste composting", vol. 107, no. 4, pp. 1–8, 2012.
- [5] C. A. Forero, J. A. Méndez, and F. E. Sierra, "Energetic improvement of tanned leather solid wastes by thermal treatment", *Ingeniería y Desarrollo.*, vol. 33, no. 1, pp. 1–17, 2015.
- [6] D. W. Nazer, R. M. Al-Sa'ed, and M. a. Siebel, "Reducing the environmental impact of the unhairing–liming process in the leather tanning industry", *J. Clean. Prod.*, vol. 14, no. 1, pp. 65–74, Jan. 2006.
- [7] F. L. Seymour-Jones, "The chemical constituents of Skin", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 14, no. 2, pp. 130–132, Feb. 1922.

- [8] L. Ludwick, "A comparative study on surface treatments in conservation of dry leather, with focus on silicone oil", University of Gothenburg, 2013.
- [9] T. Covington, Anthony D. Covington, "Tanning chemistry: The science of leather", *R. Soc. Chem.*, 2009.
- [10] NIIR Board of consultants & engineers, *Leather processing and taining technology handbook*. National Institute of industrial research, 2005.
- [11] A. Pati, R. Chaudhary, and S. Subramani, "A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues", *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 21, no. 19, pp. 11266–82, Oct. 2014.
- [12] "Proceso de curtido y acabado del cuero." [Online]. Available: http://www.tecnologiaslimpias.org/html/central/323101/323101_ee.htm#Etapas+y+equipos+del+proceso.
- [13] S. Famielec and K. Wieczorek-Ciurowa, "Waste from leather industry. Threats to the environment", *Tech. Trans.*, no. 8, 2011.
- [14] O. Yılmaz, I. Cem Kantarli, M. Yuksel, M. Saglam, and J. Yanik, "Conversion of leather wastes to useful products", *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 49, no. 4, pp. 436–448, Feb. 2007.
- [15] D. V. Ribeiro, S. Y. Yuan, and M. R. Morelli, "Effect of chemically treated leather shaving addition on characteristics and microstructure of OPC mortars", *Mater. Res.*, vol. 15, no. 1, pp. 136–143, 2012.
- [16] A. Marcilla, "Study of the influence of NaOH treatment on the pyrolysis of different leather tanned using thermogravimetric analysis and Py / GC – MS system", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, pp. 194–201, 2011.
- [17] S. Swarnalatha, T. Srinivasulu, M. Srimurali, and G. Sekaran, "Safe disposal of toxic chrome buffing dust generated from leather industries", *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, pp. 290–299, 2008.
- [18] M. Erdem and A. Ozverdi, "Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization," *J. Hazard. Mater.*, vol. 156, pp. 51–55, 2008.
- [19] P. Banerjee, S. Madhu, N. K. C. Babu and C. Shanthi, "Bio-mimetic mineralization potential of collagen hydrolysate obtained from chromium tanned leather waste", *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 49, pp. 338–347, 2015.
- [20] H. Lakraflı, S. Tahiri, A. Albizane, M. Bouhria and M. E. El Otmani, "Experimental study of thermal conductivity of leather and carpentry wastes", *Constr. Build. Mater.*, vol. 48, pp. 566–574, Nov. 2013.
- [21] M. J. Ferreira, M. F. Almeida and T. Pinto, "Influence of temperature and holding time on hexavalent chromium formation during leather combustion.pdf", *J. Soc. leather Technol. Chem.*, vol. 83, pp. 135–138, 1999.
- [22] L. Falcão and M. E. M. Araújo, "Vibrational spectroscopy application of ATR – FTIR spectroscopy to the analysis of tannins in historic leathers: the case study of the upholstery from the 19th century Portuguese Royal Train", *Vib. Spectrosc.*, vol. 74, pp. 98–103, 2014.
- [23] L. C. A. Oliveira, M. C. Guerreiro, M. Gonçalves, D. Q. L. Oliveira and L. C. M. Costa, "Preparation of activated carbon from leather waste: a new material containing small particle of chromium oxide", *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 21–22, pp. 3710–3712, Aug. 2008.
- [24] A. Tôrres, L. Celina, G. Caldeira, B. De Melo and G. Eduardo, "Pyrolysis of chromium rich tanning industrial wastes and utilization of carbonized wastes in metallurgical process", vol. 48, pp. 448–456, 2016.
- [25] F. G. E. Nogueira, I. A. Castro, A. R. R. Bastos, G. A. Souza, J. G. de Carvalho and L. C. A. Oliveira, "Recycling of solid waste rich in organic nitrogen from leather industry: mineral nutrition of rice plants", *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 1064–9, Feb. 2011.
- [26] S. Tahiri, A. Albizane, A. Messaoudi, M. Azzi, J. Bennazha, S. A. Younssi and M. Bouhria, "Thermal behaviour of chrome shavings and of sludges recovered after digestion of tanned solid wastes with calcium hydroxide", *Waste Manag.*, vol. 27, no. 1, pp. 89–95, 2007.
- [27] B. Davies, "Natural rubber—Its engineering characteristics", *Mater. Des.*, vol. 7, no. 2, pp. 68–74, 1986.
- [28] C. M. Roland, "Naval applications of elastomers", *Rubber Chem. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 542–551, 2004.
- [29] P. Nallasamy and S. Mohan, "Vibrational spectra of cis-1,4-Polyisoprene", *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 1A, pp. 17–26, 2004.
- [30] M. . Fernández, N. Gonzáles, A. Mugica and C. Bernicot, "Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR", *Thermochem. acta*, vol. 1, pp. 65–70, 2006.
- [31] B.I. Gengrinovich, "Calorific and thermal properties of natural rubber in the oriented and non-oriented states", *Rubber Chem. Technol.*, vol. 95, no. 3, pp. 571–574, 1954.
- [32] J. L. Leblanc, "Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, pp. 627–687, 2002.

- [33] M. Akiba and A. S. Hashim, "Vulcanization and crosslinking in elastomers", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 3, pp. 475–521, 1997.
- [34] A. Y. Coran, "Vulcanization (7)", *Sci. End Technol. Rubber*, vol. 17, p. 339, 1994.
- [35] B. Saville and A. Watson, "Structural characterization of sulfur vulcanizates rubber networks", *Rubber Chem. Technol.*, vol. 36, p. 547, 1963.
- [36] A. J. Marzocca, C. A. Steren, R. B. Raimondo and S. Cerveny, "Influence of the cure level on the monomeric friction coefficient of natural rubber vulcanizates", *Polym. Int.*, vol. 53, no. 6, pp. 646–655, 2004.
- [37] A. C. C. Peres, L. M. A. Lopes, L. L. Y. Visconte and R. C. R. Nunes, "Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural", *Polimeros*, vol. 16, no. 1, pp. 61–65, 2006.
- [38] ASTM D2084: 2012, "Standard test method for rubber property — Vulcanization using oscillating disk cure meter".
- [39] A. J. Marzocca, S. Goyanes, and A. L. R. Garraza, "Influencia de la estructura de reticulación en el coeficiente de interacción de Flory en el sistema polibutadieno/tolueno", *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 67–72, 2010.
- [40] P. J. Flory and J. Rehner, "Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. rubberlike elasticity", *J. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 11, p. 512, 1943.
- [41] P. J. Flory and J. Rehner, "Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. swelling", *J. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 11, p. 521, 1943.
- [42] N. Gent and J. D. Walter, "The pneumatic tire (chapter 2)", in *Rubber World*, vol. 1, no. 1, 2005, p. 707.
- [43] R. J. Schaefer, "Mechanical properties of rubber", *Harris' Shock Vib. Handb.*, p. 33.1-33.18, 2002.
- [44] W. U. Yepes, "Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades físico-químicas de un caucho natural colombiano", *repository.eafit.edu.co*, p. 114, 2012.
- [45] ASTM D412: 2008, "Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers—tension".
- [46] ASTM D2240-05:2010, "Standard test method for rubber property — durometer hardness".
- [47] ASTM D624-00:2012, "Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers".
- [48] ASTM D395-14:2008, "Standard test methods for rubber property — compression set".
- [49] ASTM D575-91:2007, "Standard test methods for rubber properties in compression".
- [50] D. O. Andrade, K. Krummenauer and J. Jose, "Incorporation of chromium-tanned leather residue to asphalt micro-surface layer", vol. 23, pp. 574–581, 2009.
- [51] M. A. Trezza and A. N. Scian, "Waste with chrome in the Portland cement clinker production", vol. 147, pp. 188–196, 2007.
- [52] K. Ravichandran and N. Natchimuthu, "Natural Rubber - Leather Composites," vol. 15, pp. 102–108, 2005.
- [53] K. Ravichandran and N. Natchimuthu, "Vulcanization characteristics and mechanical properties of natural rubber-scrap rubber compositions filled with leather particles", *Polym. Int.*, vol. 54, no. 3, pp. 553–559, Mar. 2005.
- [54] M. J. Ferreira, F. Freitas and M. F. Almeida, "The effect of leather fibers on the properties of rubber-leather composites", *J. Compos. Mater.*, vol. 44, no. 24, pp. 2801–2817, 2010.
- [55] R. J. Santos, D. L. S. Agostini, F. C. Cabrera, E. R. Budemberg and A. E. Job, "Recycling leather waste: preparing and studying on the microstructure, mechanical and rheological properties of leather Waste / Rubber C", *Polym. Compos.*, pp. 1–7, 2014.
- [56] E. Sareena, C. Ramesan, M. T. & Purushothaman, "Utilization of coconut shell powder as a novel filler in natural rubber", *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 31, no. 8, pp. 533–547, 2012.
- [57] "ABNT, N. (1987). 10005–Lixiviação de resíduos. Associação Brasileira de Normas Técnicas."
- [58] "ASTM D3182: 2013. Standard practice for rubber — materials, equipment and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized".
- [59] M. R. Ruiz, E. R. Budemberg, G. P. Da Cunha, F. S. Bellucci, H. N. Da Cunha and A. E. Job, "An innovative material based on natural rubber and leather tannery waste to be applied as antistatic flooring", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 3, pp. 1–11, 2015.
- [60] N. G. Garcia, E. A. P. dos Reis, E. R. Budemberg, D. L. da S. Agostini, L. O. Salmazo, F. C. Cabrera, and A. E. Job, "Natural rubber/leather waste composite foam: a new eco-friendly material and recycling approach", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 11, p. n/a-n/a, Nov. 2014.

- [61] M. J. Ferreira, M. F. Almeida and F. Freitas, "Formulation and characterization of leather and rubber wastes composites", *Polym. Eng. Sci.*, vol. 51, no. 7, pp. 1418–1427, Jul. 2011.
- [62] J. Rajaram, B. Rajnikanth and A. Gnanamani, "Preparation, characterization and application of leather particulate-polymer composites (LPPCs)", *J. Polym. Environ.*, vol. 17, no. 3, pp. 181–186, 2009.
- [63] S. H. El-Sabbagh and O. A. Mohamed, "Recycling of chrome-tanned leather waste in acrylonitrile butadiene rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 121, no. 2, pp. 979–988, Jul. 2011.
- [64] A. Przepiórkowska, K. Chrońska and M. Zaborski, "Chrome-tanned leather shavings as a filler of butadiene-acrylonitrile rubber", *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 1, pp. 252–257, 2007.
- [65] K. Chronska and A. Przepiorkowska, "Buffing dust as a filler of carboxylated butadiene-acrylonitrile rubber and butadiene-acrylonitrile rubber", *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, no. 2–3, pp. 348–355, 2008.
- [66] C. Li, X. Feng and E. Ding, "Preparation, properties and characterization of novel fine leather fibers/polyvinyl alcohol composites", *Polym. Compos.*, vol. 36, no. 7, pp. 1186–1194, 2014.