

**USO DE SKIM Y POLVO RECICLADO DE LLANTA PARA LA FABRICACION DE
UNA SUELA EN CAUCHO NATURAL EMPLEADA EN LA MANUFACTURA DE
CALZADO EN LATEX Y VULCANIZADO POR AUTOCLAVE**

**LUZ ELENA ALZATE USMA
INGENIERA QUIMICA**

**TRABAJO DE PROFUNDIZACION
PARA OPTAR AL TÍTULO DE MASTER EN INGENIERÍA**

**ASESOR
LUIS SANTIAGO PARIS LONDOÑO
INGENIERO MECÁNICO
Master en Ingeniería de Polímeros y Materiales Compuestos**

**UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE INGENIERÍA
MEDELLÍN**

2018

CONTENIDO

1. RESUMEN

2. INTRODUCCION

- 2.1 Sistemas de concentración del Látex Natural
- 2.2 Moldeo de productos por inmersión
- 2.3 Caucho Skim-Skim Rubber-Skim Block
- 2.4 Caucho reciclado-Polvo de llanta

3. OBJETIVOS

- 3.1 Objetivo General
- 3.2 Objetivos Específicos

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

- 4.1 Primera etapa: Formulación y caracterización de mezcla empleada para fabricar la suela con caucho natural, caucho skim y polvo reciclado de llanta
- 4.2 Segunda etapa: Formulación usada para la elaboración de la parte superior del producto de calzado
- 4.3 Tercera etapa: Formulación usada para la elaboración del adhesivo
- 4.4 Cuarta etapa: Ensamble de la suela con la parte superior del modelo tipo bota, usando un adhesivo formulado

5. RESULTADOS Y DISCUSION

- 5.1 Primera etapa: Caracterización del Caucho Skim
- 5.2 Segunda etapa: Fabricación de probetas y caracterización del compuesto empleado en la fabricación de la suela.
- 5.3 Tercera etapa: Formulación y fabricación del producto usado en la parte superior del calzado
- 5.4 Cuarta etapa: Formulación y caracterización del adhesivo usado para fijar el sistema
- 5.5 Quinta etapa: Ensamble de todas las partes para la fabricación del producto bota para calzado

6. CONCLUSIONES

7. AGRADECIMIENTOS

8. BIBLIOGRAFIA

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Formulación del compuesto de caucho empleado para la fabricación de la suela

Tabla 2 Formulación de la solución de látex empleado para la fabricación de la parte superior del calzado

Tabla 3 Formulación empleada para la fabricación del adhesivo usado para unir la suela con la parte superior del calzado

Tabla 4 Contenido de proteínas en Caucho Skim y Caucho TSR-AOXLAB

Tabla 5 Porcentaje de humedad del Caucho Skim-Manufacturas Infantiles

Tabla 6 Especificación del análisis por TGA-ICIPC

Tabla 7 Resultados del PRI del Skim y de varios cauchos de referencia-EAFIT

Tabla 8 Condiciones de ensayo para medidas de flexión de Ross-EAFIT

Tabla 9 Resistencia a la flexión de Ross del compuesto de caucho empleado en la formulación de la suela

Tabla 10 Medidas y resultados promedio de las propiedades medidas en tensión-ICIPC

Tabla 11 Condiciones de ensayo de resistencia a la abrasión-ICIPC

Tabla 12 Abrasión promedio en mm^3 del compuesto de caucho empleado para la fabricación de la suela

Tabla 13 Resistencia a la Flexión de Ross del compuesto de caucho empleado para fabricar el adhesivo

Tabla 14 Resultados del ensayo de tensión para el adhesivo formulado-ICIPC

Tabla 15 Abrasión promedio en mm^3 del compuesto de caucho empleado para la fabricación del adhesivo-ICIPC

Tabla 16 Porcentaje de sólidos y viscosidad Brookfield del Adhesivo-PEGAUCHO

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Configuración molecular del cis 1,4 poli-isopreno (caucho natural)

Figura 2 Proceso de obtención del Skim, suero Skim y concentrado de látex Skim

Figura 3 Proceso de obtención de látex concentrado, látex Skim y Skim crepe

Figura 4 Resultados del TGA realizado al Skim Original. a) Termograma b) Rangos de temperatura y % de pérdidas-ICIPC

Figura 5 Resultados del TGA realizado al Skim Modificado. a) Termograma b) Rangos de temperatura y % de pérdidas-ICIPC

Figura 6 Resultados del TGA realizado al Suero Skim. a) Termograma b) Rangos de temperatura y % de pérdidas-ICIPC

Figura 7 Resultados RPA del Caucho Natural Mavalle. a) Viscosidad en función de la velocidad de cizalla. b) G' en función de la velocidad de cizalla-EXTRUSIONES

Figura 8 Resultados RPA del Caucho Natural Skim Original. a) Viscosidad en función de la velocidad de cizalla. b) G' en función de la velocidad de cizalla-EXTRUSIONES

Figura 9 Resultados RPA del Caucho Natural Skim Modificado. a) Viscosidad en función de la velocidad de cizalla. b) G' en función de la velocidad de cizalla-EXTRUSIONES

Figura 10 Molino de rodillos empleado para la fabricación de la mezcla utilizada en la fabricación de la suela

Figura 11 Reometría de Vulcanización del compuesto de caucho empleado para la fabricación de la suela-EXTRUSIONES

Figura 12 Probeta de ensayo y equipo empleado para realizar las pruebas de flexión de Ross-ICIPC

Figura 13 Probetas empleadas para realizar los ensayos de tensión-ICIPC

Figura 14 Curvas de esfuerzo-deformación para el compuesto de caucho de la suela-ICIPC

Figura 15 Equipo empleado para la medición de la resistencia a la abrasión del compuesto empleado para la fabricación de la suela-ICIPC

Figura 16 Suela de caucho vulcanizada, formula de acuerdo a los ingredientes mostrados en la tabla 1-CREATUM

Figura 17 Suspensión de Látex y demás ingredientes reportados en la tabla 2(izquierda) y coagulante usado en el proceso de inmersión-EAFIT

Figura 18 Proceso de inmersión de la preforma en la suspensión de látex para la fabricación de la parte superior del modelo de calzado-EAFIT

Figura 19 Resistencia a la tensión del adhesivo formulado-ICIPC

Figura 20 Proceso de fabricación del sistema de probetas para evaluar la fuerza del adhesivo-EAFIT

Figura 21 Esquema de elaboración del producto de calzado donde se emplearon diferentes procesos de manufactura-EAFIT

ANEXO

Fichas Técnicas de ingredientes de Formulación

- Caucho Mavalle
- Caucho Ripio de Llanta
- Negro de Humo
- Peptizantes Struktol
- Acido Estearico
- Látex Centrifugado
- Vulkacit MBT
- Vulkacit CBS
- Bentonita
- Azufre

USO DE SKIM Y POLVO RECICLADO DE LLANTA PARA LA FABRICACION DE UNA SUELA EN CAUCHO NATURAL EMPLEADA EN LA MANUFACTURA DE CALZADO EN LATEX Y VULCANIZADO POR AUTOCLAVE

1. RESUMEN

En la elaboración de un modelo de calzado se valoró el uso de materiales reciclados y recuperados como el SKIM y el polvo de llanta, contribuyendo a mitigar el impacto sobre el medio ambiente y generando sostenibilidad al incorporar materiales de desecho industrial a un nuevo ciclo productivo.

Para la elaboración de productos de caucho natural se deben de tener en cuenta muchos parámetros que finalmente van a influir en la calidad ultima del producto; algunos de ellos son la formulación del compuesto, las variables de mezclado, los métodos de manufactura empleados y en la etapa final, las condiciones de vulcanización y desmoldeo. En cuanto a la formulación, cada producto fabricado con caucho natural es elaborado con ingredientes específicos que los diferencian de otros, cada ingrediente en la formulación de caucho cumple con una función específica, ya sea de reforzar, ayudar al proceso de mezclado e incorporación, mejorar el proceso de vulcanización entre otras. Debido a lo anterior, cualquier ingrediente adicional que se le incorpore a una formulación de caucho que ya ha sido diseñada para la elaboración de un producto específico va a modificar sus propiedades, tanto finales como las que tienen que ver con su manufactura y proceso de vulcanización. En el presente trabajo se evaluó el efecto que tiene en las propiedades físico-mecánicas y en el proceso de manufactura la incorporación de caucho Skim y de ripio de llanta en una formulación donde el elastómero base es el caucho natural, dicha formulación es empleada para la elaboración de suelas. Adicionalmente se formuló un adhesivo que utiliza caucho natural, y parte de este caucho también fue sustituido por caucho Skim. El propósito final del trabajo es elaborar un producto para el sector calzado, donde cada componente pueda cumplir con el desempeño técnico requerido; por lo tanto, se elaboró una bota mediante el proceso de inmersión en látex de caucho natural, se le colocó una suela de caucho natural dosificada con ingredientes recuperados del mismo proceso de inmersión y de ripio de llanta, y luego se vulcanizó en autoclave. En el ciclo final, después de retirar el producto del autoclave se pudo evidenciar el desempeño conjunto de una capellada de látex unida a una suela de caucho por intermedio de un adhesivo también en caucho natural.

Palabras Clave: Caucho Skim, Caucho Natural, Látex Hevea Brasiliensis, Caucho Reciclado de Llanta, Neumáticos Fuera de Uso(NFU), Calzado por Autoclave.

2. INTRODUCCIÓN

Consideraciones Generales

Para el Sector Cauchero Colombiano es relevante conocer el aprovechamiento de las zonas cultivadas e identificar los factores de mejora que le permitan ofertar un producto acorde a los requerimientos de la industria transformadora.

La cadena productiva del caucho desde el cultivo hasta la transformación ha estado apoyada por entidades como el gobierno, la universidad, la academia y la empresa privada, quienes han realizado diferentes estudios e investigaciones para asegurar buenas prácticas en el ciclo productivo con el objetivo de disminuir costos de producción y alcanzar la sostenibilidad.

Por iniciativa de COLCIENCIAS, a finales del 2015 y de acuerdo al Plan Nacional de Desarrollo [1], Todos por un Nuevo País, se establece el PECTIA 2017-2027(Plan Estratégico de Ciencia, Tecnología e Innovación Agroindustrial) [2], [3] para apoyar los programas agrarios del Postconflicto en las distintas zonas del país afectadas por el flagelo de la violencia y los cultivos ilícitos, facilitando de esta forma los recursos para inversión en el sector agrario del caucho [4]. La plataforma SIEMBRA administrada por CORPOICA es la herramienta que facilita la gestión del conocimiento en el sector agrario.

En la actualidad la demanda de látex de caucho natural en Colombia es mayor a la oferta, en parte por los temas de calidad. Con el presente proyecto se quiere dar mayor valor agregado y mayor relevancia al uso del látex natural beneficiado en Colombia, cuya producción se inició formalmente alrededor de la década de 2000 como apoyo del Gobierno para la sustitución de cultivos ilícitos de acuerdo con su programa PLANTE (Plan Nacional de Desarrollo Alternativo) que inicio en el año 1996

El cultivo agroindustrial del Hevea Brasiliensis y el beneficio de su producto, el látex natural, contribuye al bienestar y desarrollo del sector rural colombiano generando mano de obra y calidad de vida a las familias de las diferentes comunidades de cultivadores de las distintas regiones del país. Cada asociación en las diferentes zonas de cultivo y beneficio está comprometida con la comunidad campesina y con la industria en producir cumpliendo las especificaciones técnicas para las diferentes líneas de fabricación.

LATEXPORT [5], una empresa productora de guantes y productos afines, consume látex 100% Colombiano, apoyando de esta forma la producción agroindustrial de caucho de las zonas campesinas de Antioquia y Santander.

El cultivo del caucho y producción de látex y caucho requiere conocimiento técnico para la fabricación de variados productos de este o transformación en caucho TSR que den valor a la materia prima recolectada en el Agro Colombiano. Un látex o caucho técnicamente especificado puede competir con el caucho natural de Guatemala tanto en el mercado interno como en el externo.

Para poder ampliar la oferta, Colombia debe igualar o mejorar las especificaciones técnicas de sus productos en cuanto a calidad y reducción de proteína de sus competidores como Guatemala, Malasia e India y los demás productores asiáticos. La proteína, especialmente en el látex es un limitante por los problemas que genera al contacto con la piel.

Para el año 2014, según el informe del Censo Nacional Cauchero Colombiano del 2015 de la Confederación Cauchera Colombiana [6], las UNPC han sembrado aproximadamente 52221,7 hectáreas, de las cuales 3178,1 se encuentran en producción y las demás en sostenimiento. Tomando como referencia los años de siembra y una edad promedio de inicio a los 8 años para entrar en etapa productiva, la tendencia indica que para el año 2020 Colombia tendrá en producción 34881,1 hectáreas, lo que significa grandes cantidades de caucho y látex en cada una de las regiones del país. Hoy la producción de látex es superior a la demanda, por lo tanto, son los diferentes transformadores quienes deben generar confianza en la industria para evitar que el campesino se desmotive y vuelva a facilitar el crecimiento de cultivos ilícitos que tanto daño hacen a la comunidad.

El País ha invertido grandes recursos económicos para incentivar la siembra de caucho natural desde 1990 como política de sustitución de cultivos ilícitos, pero solo hasta ahora que se comienzan a ver los resultados de esos proyectos de gobierno, también se evidencia la poca planeación para transformar la producción de látex y caucho, y hoy el sector agroindustrial transformador de Colombia solo cuenta con algunas plantas certificadas como ASOHECA, PROCAUCHO, HEVEANCOR y MAVALLE, que son las que reciben y transforman el producto de las diferentes zonas de cultivo como Caquetá, Santander y Magdalena medio, Córdoba, Antioquia y el Meta

En este trabajo, además del látex natural y el caucho natural, se utilizan materiales de desecho del mismo proceso como caucho Skim [5], [7], producto obtenido de la coagulación de aguas residuales del proceso de centrifugación para concentración o para coagulación in situ, y material reciclado de llanta[8], [9] para la formulación técnica de un compuesto para suela de caucho que se ensambla a una bota de látex, después del proceso de inmersión, contribuyendo de esta forma a la innovación de producto y sostenibilidad al disminuir la carga de residuos sólidos al medio ambiente.

2.1 SISTEMAS DE CONCENTRACION DEL LATEX NATURAL

El látex se obtiene del árbol después de realizar la sangría mediante la incisión de un punzón en la corteza y profundidad de acuerdo con la especificación de técnica para evitar dañar los vasos lactíferos y garantizar la vida productiva del árbol [10].

El látex natural es una dispersión coloidal del cis- 1,4-poli-isopreno [11], [12] en un medio acuoso proveniente del Hevea Brasiliensis, la configuración es mostrada en la figura 1.

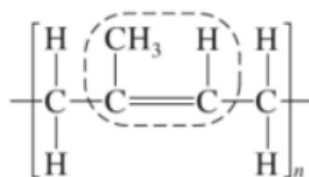


Figura 1. Configuración molecular del cis- 1,4-poli-isopreno (caucho natural)

Esta constituido de partículas esféricas que se mantienen dispersas en la fase acuosa continua. Además del caucho, existen otras partículas como: Lutoides(vacuolas) y partículas Frey-Wyssling(complejos descubiertos por el Biólogo Molecular, Albert Friedrich Frey Wissling) que son componentes muy importantes y responsables de las propiedades únicas del caucho natural [13]. Su pH es ligeramente alcalino pero rápidamente se puede bajar por la presencia de microorganismos y enzimas que ocasionan una coagulación espontanea, motivo por el cual es necesario preservarlo [14].

Las partículas de caucho tienen diferente tamaño y distribución de peso molecular y están cubiertas con proteínas que deben minimizarse en su proceso de beneficio para evitar alergias en los productos por inmersión [10].

El látex se recoge en recipientes adecuados a los cuales se les adiciona una pequeña cantidad de agente conservante con acción germicida, algunas sustancias usadas pueden ser amoniaco, formaldehido, sulfito sódico, hidróxido de potasio o tiuram TMTD. El tiempo requerido para la coagulación está relacionado con la temperatura del ambiente y la estabilidad coloidal del látex [15], [16].

Las técnicas de concentración más conocidas son:

- Centrifugación
- Cremado o flotación
- Evaporación

CENTRIFUGACION

Es el proceso más común e importante para concentrar el látex, el 90% de la producción mundial utiliza este método. El 10% restante de concentración se hace por cremado y evaporación. Se concentra en una máquina centrífuga para acondicionarlo a las propiedades de estabilidad y concentración de sólidos necesarias para los procesos de inmersión. La separación del agua y el látex concentrado se da por diferencia de pesos específicos lográndose una concentración aproximada entre el 60-62% [12]. El residuo de agua se conoce como suero Skim, el cual se concentra para dar formación al Caucho Skim [17].

En la centrífuga el látex gira a 7000 rpm y la separación del agua se da por diferencia de densidad. La fase de mayor concentración tiene un contenido de sólidos entre 60 y 62% que es el látex comercial, otra fase o suero de menor partícula, queda con un contenido alrededor del 5% y es el que se denomina SKIM Latex, el cual se coagula con ácido sulfúrico para obtener el **Caucho SKIM** que se comercializa a precios más bajos [18], [19]. Alrededor de un 35% más económico con respecto al caucho natural

El látex concentrado tiene en su caracterización amoniaco, producto que es adicionado como conservante-estabilizante desde la primera etapa de látex fresco o látex de campo. La clasificación del mismo se conoce como alto y bajo contenido de amoniaco [19].

Alto contenido de amoniaco, HA, tiene mínimo de 0,6% referida al peso total. El olor es muy fuerte y se siente en los espacios de procesamiento.

Bajo contenido de amoniaco, LA, tiene máximo un 0,29% de amoniaco con respecto a la masa total. Este tipo de látex tiene un segundo conservante como el pentaclorofenol, ácido bórico o mezcla de tiuram y oxido de zinc

También existen los látex especiales:

- Prevulcanizado
- Bajo amonio
- Sin amonio
- Libre de agentes generadores de Nitrosaminas
- Bajo contenido de proteínas

Las principales propiedades físico-químicas del látex natural para valoración son [20]:

- Contenido de caucho seco, DRC
- Contenido de solidos totales, TSC
- Alcalinidad
- Estabilidad mecánica, MST
- Contenido de coágulos
- Contenido de sedimentación
- Numero de hidróxido potásico, KOH
- Numero de acidos grasos volátiles, VFA
- Viscosidad
- Tamaño de partícula, 0,25 a 5 micras
- Conductividad

CREMADO

La concentración por Cremado también está basada en la diferencia de pesos específicos, donde el látex de campo o fresco se le adiciona un aditivo cremante como alginato de sodio o amonio, se filtra y se mantiene en reposo durante el tiempo suficiente para que se separen las dos capas, crema de caucho y Skim Látex. La concentración por este medio es mayor, está en un rango entre 66 y 68% en sólidos. Este látex generalmente se utiliza para la fabricación de hilos [12].

Los procesos más reconocidos en el uso de látex concentrado son la fabricación de productos por inmersión, fabricación de espumas y fabricación de hilos elásticos.

2.2 MOLDEO DE PRODUCTOS POR INMERSION

El caucho natural (NR) del árbol del Hevea Brasiliensis es la principal materia prima comercial para las industrias del caucho y de los procesos de inmersión del látex. Las partículas de caucho natural en un látex concentrado y madurado son estabilizadas por grupos cargados derivados de las proteínas, jabones de cadenas largas de ácidos grasos y polipéptidos absorbidos sobre la superficie de la película. La estabilidad coloidal del látex es extremadamente sensible al pH tanto como al ambiente iónico del medio dispersante [21].

Hay dos formas de producir películas de látex vulcanizado. Una es curando el látex en estado líquido. El material es entonces denominado látex pre-vulcanizado. El método alternativo es adicionando ingredientes de vulcanización en el látex y por medio de calentamiento en horno se seca y vulcaniza la película formada en los moldes. Este tipo de compuesto es llamado látex con agentes de vulcanización. El látex pre-vulcanizado es fácilmente moldeable y tiene una larga vida de almacenamiento. Habiendo depositado una película de látex en un molde por algún método de moldeo, solo es necesario el secado para obtener un producto útil. El látex formulado es más barato de producir que el caucho pre-vulcanizado y tiene otras importantes ventajas, tal como mejor aceptación de rellenos y mayor resistencia a la tracción y al desgarro.

La manufactura de productos de látex por inmersión se conoce como “DIPPING PROCESS”. Los productos de mayor volumen que se fabrican por este método son los guantes tanto domésticos como industriales y de cirugía, preservativos o condones, globos, bandas de caucho, entre otros [22]. Los guantes se usan como barrera para evitar contaminación cruzada y transmisión de bacterias en el sector de alimentos y la medicina [23].

La línea de fabricación cuenta con moldes en aluminio, cerámica o acero inoxidable según la forma del producto final. Tanques para el coagulante, látex, agua caliente, máquinas que soporten los moldes para poder hacer la inmersión, equipos para lavado o lixiviación, hornos para el secado y la vulcanización [24]. El molde limpio y seco se sumerge en el tanque de coagulante (sal de calcio), luego pasa al tanque de látex, continúa al horno de secado y vulcanización. Es importante resaltar que el calibre de la película depositada está en función de las temperaturas de trabajo, las concentraciones y el tiempo de inmersión de los moldes.

El coagulante es una solución acuosa de Nitrato de Calcio que se prepara y mantiene durante el proceso a una temperatura de 60°C para que se pueda formar una película homogénea sobre la horma. Esto hace más gruesa la película de látex y genera un tiempo mayor de coagulación, de modo que es necesario esperar un tiempo mayor entre la inmersión en el coagulante y la siguiente inmersión en látex. En la preparación del coagulante se adiciona humectante, el cual debe ser bien seleccionado porque de lo contrario puede dar lugar a la generación de producto no conforme por la diferencia de calibre en la película formada [25].

En el proceso de fabricación de productos por inmersión podemos identificar las siguientes etapas del proceso: Recepción de la materia prima, látex concentrado, recepción en planta, formulación y reposo para la maduración y estabilización, pasa luego a producción para moldeo por inmersión, secado, vulcanización y lavado del producto [26].

2.3 CAUCHO “SKIM” – “SKIM RUBBER” – “SKIM BLOCK”

Es un subproducto que se obtiene después de coagular el “Skim” Látex, resultante del proceso de concentración del látex por centrifugación o cremado como se observa en las siguientes ilustraciones [27]–[29].

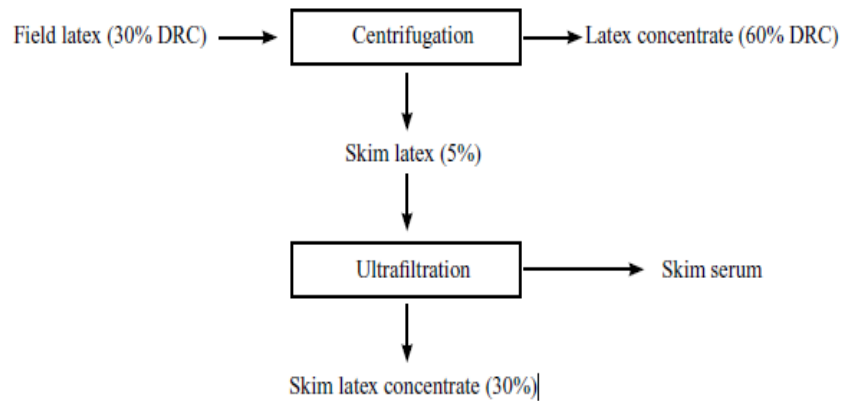


Figura 2. Proceso de obtención de Skim, suero de Skim y concentrado de látex Skim.
(Tomado de [29])

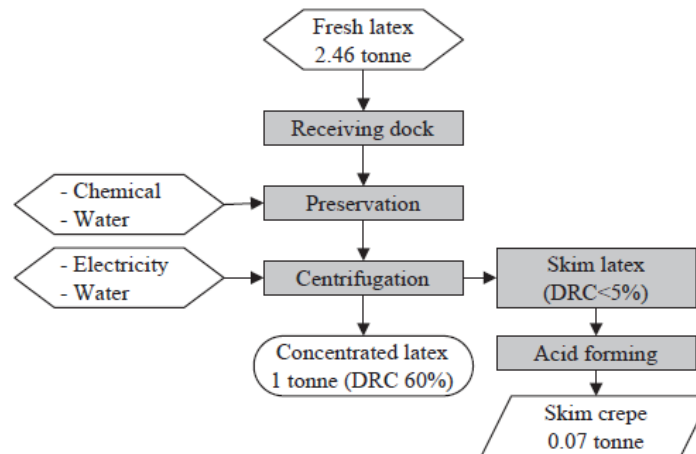


Figura 3. Proceso de obtención de látex concentrado, látex Skim y “Skim Crepe”.
(Tomado de [29])

Partiendo de que el Skim es un residuo resultante de la coagulación que se hace generalmente con ácido sulfúrico concentrado [21], [30], sus antecedentes se pueden clasificar de la siguiente manera [28]:

- De partículas finas
- Contenido de caucho seco (DRC) entre 4-6%
- Contenido alto de proteína
- Representa aproximadamente el 13% de residuo en las plantas de concentración de látex por centrifugación o cremado
- Su olor es fuerte
- Se debe acondicionar para ponerlo a punto en formulación STD

Una vez que se logra acondicionar en propiedades se puede usar como sustituto del caucho natural técnicamente especificado en porcentajes hasta el 50% para ser usado en productos como [28]:

- Bandas de transporte
- Bandas de Reencauche
- “Cushion Gum”
- Calzado
- Empaques y perfiles

En el proceso de transformación del látex de campo hasta obtener látex concentrado o caucho seco para las diferentes industrias manufactureras, la huella ecológica es muy alta, 4.48 g-ha/ton por la cantidad de agua y productos consumidos en las diferentes etapas [27].

Es importante resaltar que del proceso de coagulación del Skim látex, igualmente resulta otro subproducto, el “Skim Serum”, el cual se debe tratar para poder enviar a las fuentes hídricas cumpliendo la regulación ambiental de cada país donde se procese el látex de campo.

Hay diferentes métodos para reducir los efectos contaminantes por la presencia de metales, fosfato de amonio (DAP) entre otros, responsable de la eutrofización o acumulación de residuos orgánicos en el agua que favorecen el crecimiento de algas e impidiendo que llegue la luz a las capas inferiores de los diferentes ecosistemas.

Los métodos convencionales o biológicos siguen válidos en la mayoría de las plantas porque fueron instalados al inicio de la misma, adicional producen gas que se usa como fuente de energía, este sistema también se puede combinar con un método fisicoquímico [31], incluyendo un aditivo como el reactivo Fenton que ayuda a reducir la demanda química de oxígeno o el Polietilenglicol como surfactante no iónico que disminuye la proteína extraíble y así disminuir los problemas por causa de la alergia en algunas personas [32], [33].

En el estado del arte están los Birreactores de membrana (MBR) [31], [34], el uso de enzimas proteolíticas y copolímeros de glucosamina como el Chitosan, el compostaje por microorganismos y aditivos naturales como el Chitosan [35], [36]. El cual se aplica en la misma industria agrícola. Procesos electroquímicos como electrólisis, electrocoagulación, electro flotación que son limpios y amigables al medio ambiente [37], [38].

2.4 CAUCHO RECICLADO-POLVO DE LLANTA

En Colombia como en los demás países en vía de desarrollo existe la problemática de la generación de residuos por las llantas fuera de uso (LFU), y han entendido la importancia de legislar sobre la disposición de los mismos porque representan un altísimo porcentaje en cantidad y peso. Las llantas que se desechan generan problemas de salud pública cuando van a los botaderos o de contaminación del aire cuando son incineradas al medio ambiente.

No puede perderse de vista que en el 2015 salieron a la venta más de 5,3 millones de llantas en Colombia, las cuales, una vez cumplido su ciclo de vida, pueden terminar en calles, avenidas y parques, generando un problema ambiental y de salud pública para los ciudadanos [39].

Una de las salidas que podrían tener las llantas procesadas está en el asfalto modificado, que se combina con granos muy pequeños de caucho reciclado para ofrecer mayores condiciones de calidad en la construcción de vías. No obstante, el ingeniero José Hernando Marín, jefe de la planta de reciclaje de Corpaúl, uno de los gestores que trabajan con Rueda Verde, señala que ese mercado aún no se ha explotado. Además, parte del material derivado del neumático para ese uso en Colombia ha sido importado de países como España y Trinidad y Tobago, restándole competitividad de precios al producto nacional [39].

España tiene en su legislación que a partir del 2006 no se puede disponer un neumático en el botadero, todas las llantas se desechan a través de entidades gestoras constituidas legalmente [40].

Los residuos se tratan porque son peligrosos o porque pueden ser usados en una nueva e innovadora línea de negocio.

Para reciclar las llantas hay diferentes sistemas, entre los cuales se pueden mencionar los más reconocidos y usados en la industria que recupera los diferentes materiales generados [39]–[44].

- Trituración Mecánica
- Trituración Criogénica y Mecánica
- Reciclaje Químico (Hidrogenación, Gasificación)
- Pirólisis
- Microondas
- Ultrasonido
- Incineración en hornos cementeros, por su poder calorífico
- Proceso Trelleborg (TCR)
- Proceso de Link
- Por Microorganismos
- Proceso TAK para modificar asfaltos

El polvo fino de llanta, malla 30 especialmente se puede formular en compuestos técnicos como suelas [42], [43], [45] bandas transportadoras [42], [43], adhesivos impermeabilizantes, perfiles sector automotriz [42], [43], carcazas para neumáticos [41], [42], reductores de velocidad o resalto, reencauche, mezclas con materiales termoplásticos pisos para estabular animales y pisos drenantes [40], [42], [46].

Las mayores aplicaciones están el sector infraestructura y de la construcción donde han estado dirigidas las investigaciones, además porque los productos consumen altas dosificaciones de caucho recuperado de neumáticos o llantas fuera de uso. El material reciclado ayuda a soportar mayores deformaciones y alarga la vida útil tanto de la vía como de los neumáticos en rodamiento.

Entre los productos fabricados están los paneles acústicos donde se aprovecha la propiedad de capacidad de amortiguamiento del caucho natural que es uno de los componentes del neumático [39], [40].

Otra gran aplicación que ha ido creciendo es la de los parques infantiles y deportivos, hogares geriátricos, guarderías y similares, igualmente por su propiedad de amortiguación a las caídas. Es de anotar que en Estados Unidos y Canadá por norma todos los parques infantiles se construyen con pisos de caucho reciclado [39].

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Desarrollar y probar una formulación de suela para fabricar un producto con valor agregado a partir del uso de caucho Skim, caucho natural y polvo reciclado de llanta.

3.2 Objetivos Específicos

1. Emplear materiales recuperados del proceso de látex concentrado (Skim) y polvo de llanta reciclada, en una formulación para suela de caucho.
2. Evaluar la posibilidad de fabricar por autoclave un producto para el sector calzado usando material recuperado de residuos de llantas y del proceso de concentrado del látex.
3. Elaborar un adhesivo a base de caucho para adherir la suela de caucho fabricada con los materiales recuperados a la capellada de látex
4. Manufacturar un modelo de calzado dentro del proceso de inmersión para la protección del pie en el sector industrial, agrícola y de alimentos entre otros

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental fue dividida en cuatro etapas, donde cada una de estas etapas permitió el logro de los objetivos propuestos en el presente trabajo.

En la primera etapa se definió la formulación usada para la fabricación de una suela, donde se empleó caucho Skim y polvo recuperado de llantas, como valor agregado en la fabricación de un producto que es amigable con el medio ambiente; adicionalmente se caracterizó el compuesto, realizando pruebas de abrasión, flexión, dureza, densidad y monitoreo del proceso de curado.

En la segunda etapa se estableció la formulación que fue usada en la elaboración del producto calzado tipo bota, el cual fue elaborado por inmersión en una solución de látex.

En la tercera etapa se definió la formulación para la elaboración del adhesivo empleado para generar la unión entre la suela y el producto calzado de látex tipo bota.

Finalmente, en la cuarta etapa se ensambló todo el sistema para obtener un modelo para el sector calzado fabricado por autoclave e incorporando materiales recuperados como el caucho “Skim” y el polvo proveniente de llantas usadas.

4.1 Primera etapa: Formulación y caracterización de mezcla empleada para fabricar la suela con caucho natural, caucho “skim” y polvo reciclado de llanta

Para la elaboración de la suela de calzado se emplearon algunos ingredientes comerciales, como por ejemplo caucho natural técnicamente especificado proveniente de la empresa Mavalle, caucho sintético SBR, caucho Skim, polvo reciclado de llanta, antioxidantes, el sistema de activación compuesto por óxido de zinc y ácido esteárico, y el sistema de vulcanización constituido por azufre, y acelerantes CBS (N-ciclohexilbenzotiazol sulfenamida), TMTM (Monosulfuro de tetrametiltiuram). La formulación empleada para la elaboración de la suela se muestra en la tabla 1, y algunas de las fichas técnicas de los ingredientes empleados son reportadas en el anexo.

Tabla 1. Formulación del compuesto de caucho empleada para la fabricación de la suela.

Ingrediente	PHR*	Función
Caucho Natural Mavalle	40,00	Elastómero
Caucho Natural Skim	40,00	Elastómero
Caucho Sintético SBR	20,00	Elastómero
Subtotal 1	100,00	
Plastificante	10,00	Plastificante
Polvo o Ripio de llanta Negro de Humo 660	15,00	Carga reforzante
	15,00	Carga reforzante
Subtotal 2	40,00	
Antioxidante	1,00	Agente protector
Resina	10,00	Resina tactificante
Acido esteárico	1,20	Activador
Oxido de zinc	5,00	Activador
Total Master	157,20	
Azufre	2,00	Agente vulcanizante
CBS	1,50	Donador de azufre
TMTM	0,50	Donador de azufre
Total Aceleración	4,0	
TOTAL MEZCLA	161,20	

*PHR: ("Per Hundred Rubber")

El caucho Skim empleado en la formulación fue inicialmente secado antes de proceder con el proceso de mezclado de los ingredientes reportados en la tabla 1. Al caucho Skim se le evaluó el contenido de proteínas mediante el análisis de Proteína Kjeldahl (Nitrógeno), porcentaje de humedad, estabilidad térmica (TGA), comportamiento reológico mediante RPA (Rubber Process Analyzer) y el índice de retención de plasticidad (PRI) de acuerdo a la norma NTC 337. El polvo reciclado de llanta empleado en la formulación de la suela según su ficha técnica, tiene un tamaño de partícula, densidad y una humedad específicos.

El compuesto formulado para la elaboración de la suela fue también usado para fabricar probetas de ensayo y de esta manera medir su Resistencia a la Tensión (ASTMD 412) densidad, resistencia a la abrasión (NTC 4811) y a la flexión (NTC 632). Los tiempos óptimos del proceso de vulcanización de dicha formulación se evaluaron mediante reometrías de vulcanización en el RPA.

El compuesto se preparó en un molino abierto, al cual se le adicionaron los ingredientes hasta lograr una pasta homogénea para pasar luego a ser moldeada bajo presión y temperatura según el tiempo indicado por el resultado obtenido mediante reometrías de vulcanización en el RPA a 160°C.

4.2 Segunda etapa: Formulación usada para la elaboración de la parte superior del producto de calzado

La segunda formulación fue establecida partiendo de la necesidad de tener una buena adhesión entre la suela del calzado y la parte superior de la bota fabricada por el método

de inmersión. Para la elaboración de esta formulación se usaron ingredientes para adicionar al látex y conseguir que vulcanizara luego del proceso de inmersión en el autoclave. Los ingredientes empleados para la elaboración de la parte superior del calzado son mostrados en la tabla 2 y algunas de sus fichas técnicas son reportadas en el anexo.

Tabla 2. Formulación de la solución de látex empleada para la fabricación de la parte superior del calzado.

Ingrediente	PHR	Función
Látex natural	100,00	Dispersión coloidal
Bentonita	1,00	Agente de reología
KOH	1,00	Modificador pH
Subtotal 1	102,00	
Tensoactivo	0,20	Tensión superficial
Antibacterial	0,20	Agente protector
Dióxido de titanio	1,00	Color
Subtotal 2	1,40	
Antioxidante	1,00	Agente protector
Oxido de zinc	0,50	Activador
Total Master	104,90	
Azufre	1,50	Agente vulcanizante
ZMBT	2,50	Donador de azufre
Total Aceleración	4,0	
TOTAL MEZCLA	108,90	

*PHR: ("Per Hundred Rubber")

Para la elaboración del modelo tipo bota se empleó una preforma con las dimensiones establecidas para el calzado, la preforma fue llevada inicialmente al coagulante y fue sumergida durante 40 segundos, luego la preforma fue llevada a la suspensión formulada de acuerdo con la Tabla 2 durante un tiempo entre 2 y 3 minutos, y luego secada en un horno a 100°C durante 15 minutos.

4.3 Tercera etapa: Formulación usada para la elaboración del adhesivo

Para generar la unión entre la suela y la parte superior del calzado se formuló un adhesivo que permitiera la unión de las dos superficies de caucho, teniendo en cuenta la naturaleza de los cauchos empleados tanto en la formulación de la suela como el caucho empleado en la formulación de la suspensión de látex.

Se realizó una caracterización previa del adhesivo para conocer el porcentaje de sólidos (NTC 1984) y la viscosidad Brookfield (NTC 1984), para estos propósitos se utilizaron un horno convectivo a 120°C durante 20 minutos y una aguja 6 a 30 RPM.

La formulación establecida para la elaboración del adhesivo es mostrada en la tabla 3 y algunas de las fichas técnicas de los ingredientes son reportadas en el anexo.

Tabla 3. Formulación empleada para la fabricación del adhesivo usado para unir la suela con la parte superior del producto de calzado.

Ingrediente	Phr	Función
Caucho Natural Mavalle	60,00	Elastómero
Caucho Natural Skim	20,00	Elastómero
Caucho Sintético SBR	20,00	Elastómero
Subtotal 1	100,00	
Carbonato	10,00	Carga Inerte
Plastificante	5,00	Plastificante
Silica	10,00	Carga reforzante
Negro de Humo 660	10,00	Carga reforzante
Subtotal 2	35,00	
Antioxidante	1,00	Agente protector
Resina	16,00	Resina tactificante
Acido Esteárico	1,00	Activador
Oxido de Zinc	15,00	Activador y Carga
Total Master	168,00	
Azufre	2,50	Agente vulcanizante
CBS	2,00	Donador de azufre
MBT	1,50	Donador de azufre
TMTM	0.50	Donador de azufre
Total Aceleración	6,50	
TOTAL MEZCLA	174,50	
SOLVENTE ALIFATICO	349,00	AGENTE DE DISOLUCIÓN

*PHR: ("Per Hundred Rubber")

4.4 Cuarta etapa: Ensamble de la suela con la parte superior del modelo tipo bota usando un adhesivo formulado

Para fijar la suela al producto de inmersión en látex se prepara un adhesivo de caucho. En coagulante formulado se sumerge la horma durante 40 segundos, se saca lentamente y luego se lleva a inmersión en látex formulado durante un tiempo entre 2 y 3 minutos, se saca la horma en forma lenta y se lleva después a secado en horno a 100°C durante 15 minutos. Se retira la horma del horno y en caliente se le aplica adhesivo a la parte plantar, se deja secar y luego se le adhiere la suela previamente preparada con el adhesivo de caucho. La horma con la inmersión en látex y la suela de caucho fijada con el adhesivo se lleva al proceso de vulcanización en autoclave bajo condiciones de tiempo, presión y temperatura.

En la etapa final se deja a consideración para validación un modelo hecho en látex por inmersión con suela de caucho que lleva en su composición material recuperado del

mismo proceso, caucho natural, caucho Skim y polvo reciclado de llanta de neumático fuera de uso (NFU).

La unión del sistema fue evaluada técnicamente mediante ensayos de adhesión entre la formulación empleada en la suela y la empleada en la preforma de látex, usando el adhesivo formulado en el presente proyecto.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Primera etapa: Caracterización del Caucho Skim

Proteínas:

Se empleó un método volumétrico para la evaluación del contenido de proteínas del suero del Skim, del Skim seco y del Skim modificado (antioxidante + peptizante), evaluando la Proteína Kjeldahl (Nitrógeno), los resultados del contenido de proteína de los diferentes Skim y del Caucho técnicamente especificado (TSR) son mostrados en la tabla 4.

Tabla 4. Contenido de proteínas en Caucho Skim y Caucho TSR - AOXLAB

Muestra	Proteína Kjeldahl (Nitrógeno)	Unidades
Skim suero	1,12	g/100g
Skim original seco	13,41	g/100g
Skim modificado	2,31	g/100g
TSR Patrón	15.25	g/100g

El caucho Skim original seco fue el material que presentó una mayor cantidad de proteínas de los cauchos Skim evaluados, este fenómeno está relacionado con la baja proporción de proteínas que contiene un suero de Skim por estar aún en suspensión y por el efecto logrado en el caucho Skim modificado. Los altos valores de proteínas presentes en el caucho TSR patrón está relacionado con el contenido de proteínas presente en los coágulos de campo que son el insumo para la elaboración del caucho técnicamente especificado.

Contenido de Humedad:

Para la medida del porcentaje de humedad del Skim se realizó el secado del material a 100°C durante 1 hora bajo presión de 20 PSI se realizaron cinco repeticiones para conocer la dispersión de los datos y asegurar la trazabilidad de los resultados. Las medidas de los pesos iniciales (W_i), de los pesos finales (W_f) y del porcentaje de humedad son reportados en la tabla 5.

Tabla 5. Porcentaje de humedad del Caucho Skim-Manufacturas Infantiles

Pérdida de peso del caucho Skim y % de humedad				
Muestra	W_i (g)	W_f (g)	$W_i - W_f$ (g)	% de humedad
1	515,28	504,38	10,90	2,12
2	492,39	478,56	13,83	2,81
3	587,36	573,10	14,26	2,43
4	865,46	845,91	19,55	2,26
5	1102,19	1077,34	24,85	2,25
			Promedio	2,37
			Desviación	0,27

El porcentaje de humedad del caucho Skim fue del 2.37% con una desviación del 0.27%, este valor indica la presencia de una pequeña cantidad de agua libre en el material.

Estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico (TGA)

Para la realización del análisis termogravimétrico del Caucho SKIM se plantearon condiciones de ensayo en atmosferas de nitrógeno y de oxígeno, la primera fue utilizada en un rango de temperaturas entre 50°C y 600°C buscando descomponer todos los componentes del Caucho SKIM en atmósfera inerte, mientras que el ensayo llevado a cabo en oxígeno busca descomponer todos los componentes carbonáceos que permanecen en el material a temperaturas superiores a los 600°C. Las especificaciones de las condiciones empleadas en el análisis por TGA son mostradas en la tabla 6.

Tabla 6. Especificaciones del análisis por TGA-ICIPC

Condiciones de operación	Ensayo
Temperatura inicial (°C)	22
Velocidad de calentamiento (°C/min)	10
Temperatura final (°C)	900
Atmósfera utilizada de 50°C a 600°C	Nitrógeno
Caudal total de nitrógeno (ml/min):	50
Atmósfera utilizada de 600°C a 900°C	Oxígeno
Caudal total de Oxígeno (ml/min)	50

Los termogramas obtenidos mediante TGA mostraron entre 6 y 7 rangos de temperaturas donde se observaron caídas correspondientes a las pérdidas de masa de los diferentes tipos de SKIM evaluados (SKIM original seco, SKIM modificado y Suero de SKIM). En las figuras reportadas a continuación, se muestran las temperaturas en las que se presentaron las diferentes pérdidas de masa y sus correspondientes termogramas.

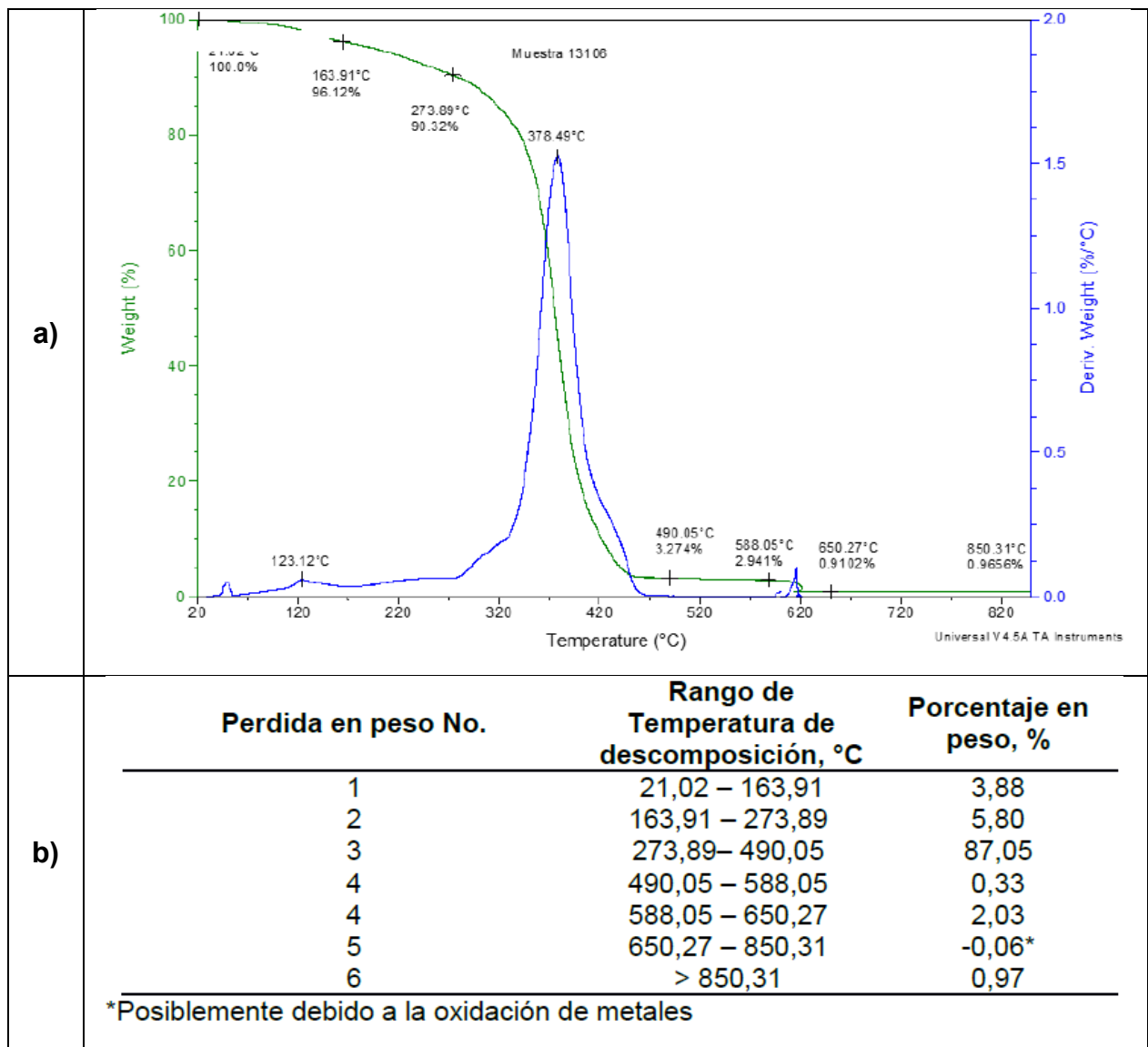


Figura 4. Resultados del TGA realizado al SKIM original. a) Termograma b) Rangos de temperatura y % de pérdidas - ICIPC

En la Figura 4 se observan 6 pérdidas de masa durante todo el barrido de temperaturas; el caucho Skim original presentó las pérdidas más elevadas durante el ensayo llevado a cabo a temperaturas entre 25° y 275°C, estas pérdidas están relacionadas inicialmente con la pérdida de humedad de los materiales y luego con la pérdida de elementos de bajo peso molecular, como lo son por ejemplo las proteínas.

El contenido de caucho puede ser observado en las pérdidas de peso presentadas en el rango de temperaturas entre 275°C y 500°C, el caucho Skim original presentó el mayor porcentaje de caucho seco y adicionalmente fue el que obtuvo la menor cantidad de residuo, material que permanece en el horno a temperaturas superiores a los 850°C.

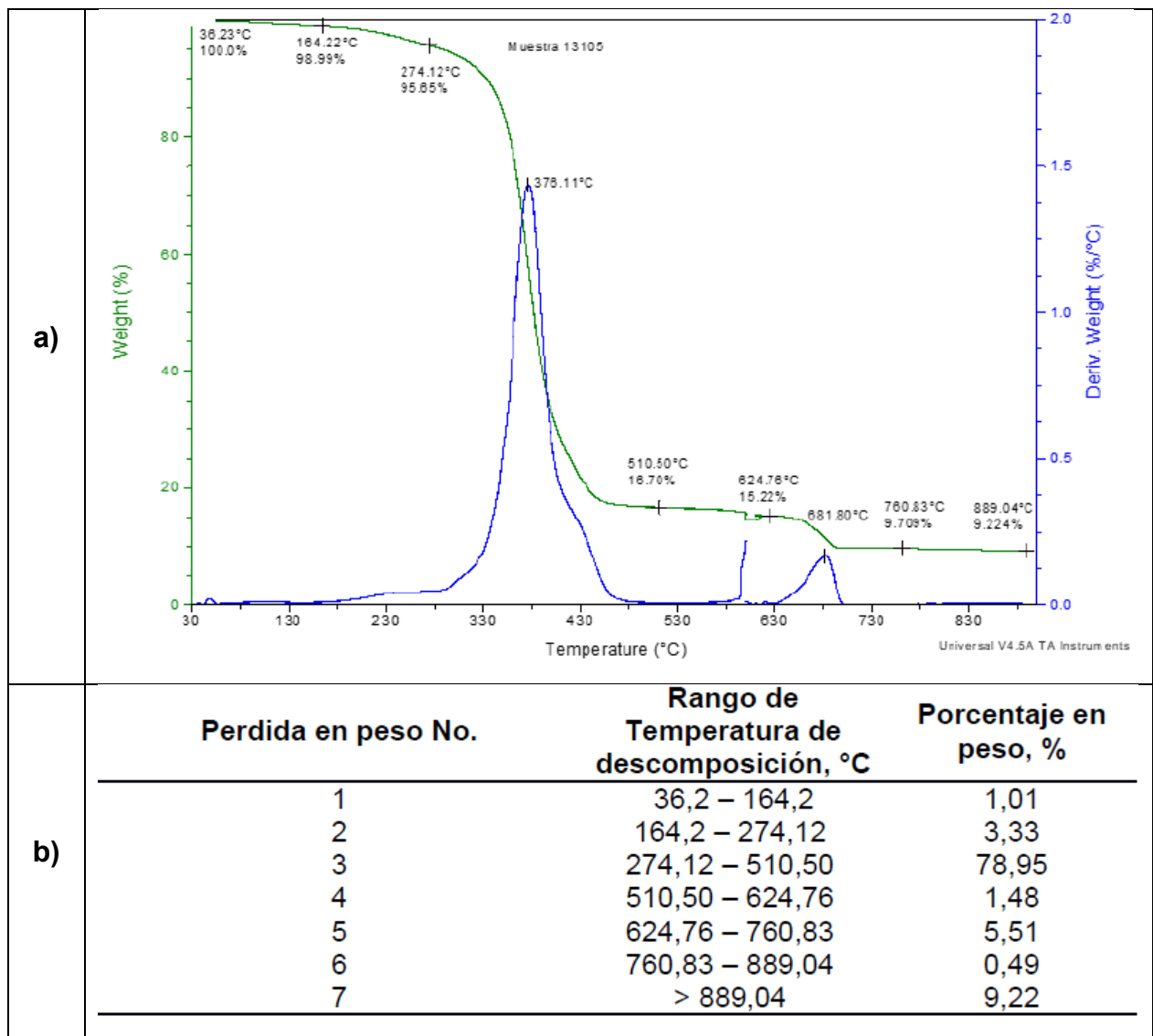


Figura 5. Resultados del TGA realizado al SKIM Modificado. a) Termograma b) Rangos de temperatura y % de pérdidas.-ICIPC

En la Figura 5 se observan 7 pérdidas de masa durante todo el barrido de temperaturas; Las pérdidas de peso presentadas en temperaturas entre 25° y 275°C fue del 4% aproximadamente, que corresponden a la mitad de las pérdidas presentadas por el Caucho Skim original, mientras que las pérdidas correspondientes al contenido de caucho son menores a las pérdidas presentadas tanto por el caucho Skim original como las presentadas por el suero Skim. El residuo para el Skim modificado fue del 9.22%.

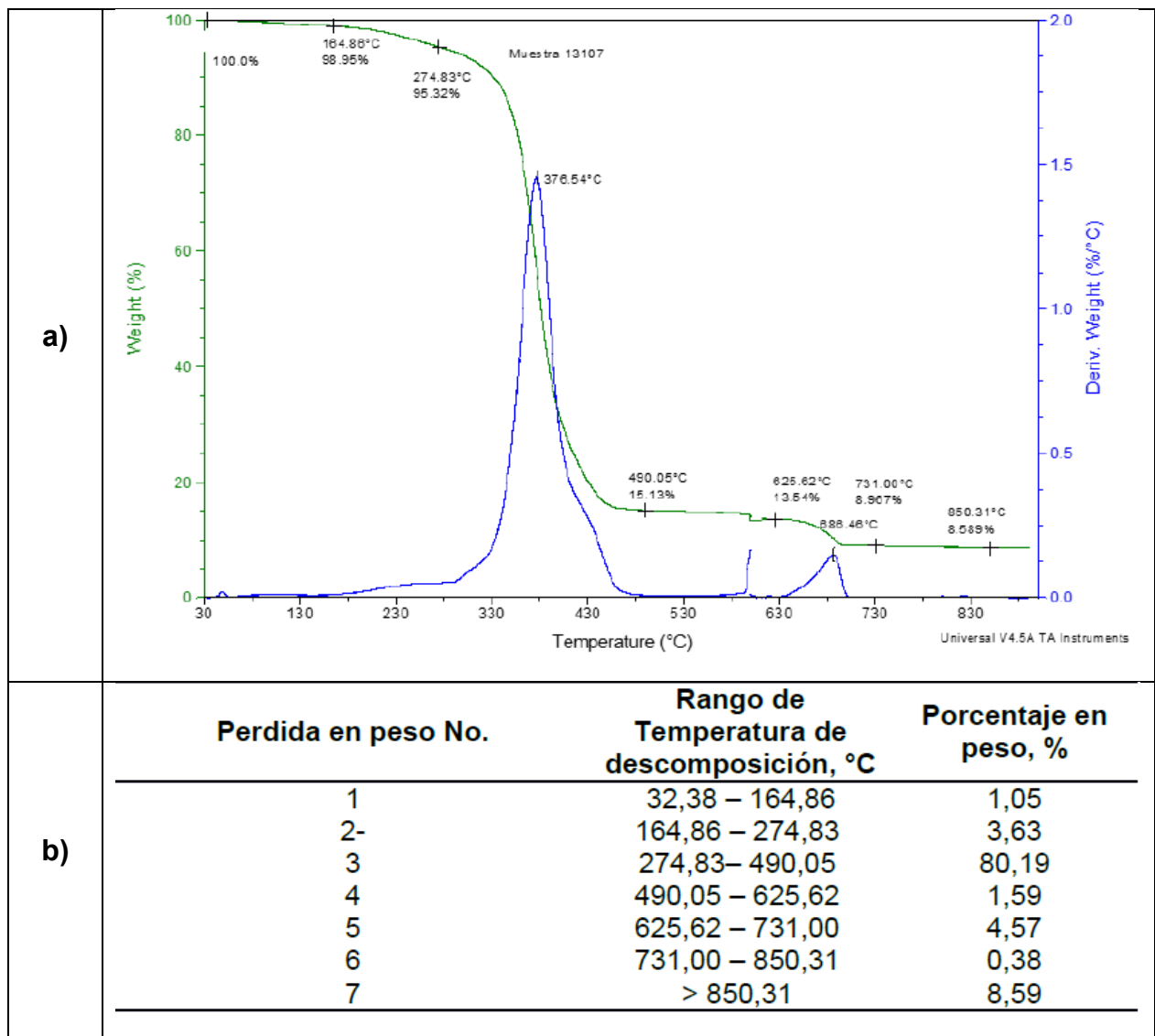


Figura 6. Resultados del TGA realizado al Suero SKIM. a) Rangos de temperatura y % de pérdidas. b) Termograma-ICIPC

En la Figura 6 se observan 7 pérdidas de masa durante todo el barrido de temperaturas; finalmente Los termogramas del caucho Skim modificado y del suero de Skim presentaron pérdidas similares en los diferentes rangos de temperatura.

Comportamiento reológico mediante RPA (Rubber Process Analyzer)

De acuerdo con la formulación establecida en la tabla 1, se usó caucho natural proveniente de Mavalle (TSR) y caucho SKIM para la formulación del compuesto utilizado en la fabricación de la suela. El comportamiento reológico (Viscosidad y módulo elástico) de los cauchos fue analizado mediante el uso del RPA ("Rubber Process Analyzer"). En las figuras 7, 8 y 9 se reportan las viscosidades y los módulos del caucho Mavalle, del SKIM original y del SKIM modificado, respectivamente. Estas dos variables son mostradas por medio de círculos rellenos, al mismo tiempo en todas las gráficas se reportó el valor "Tangente Delta", el cual se ve representado por medio de triángulos.

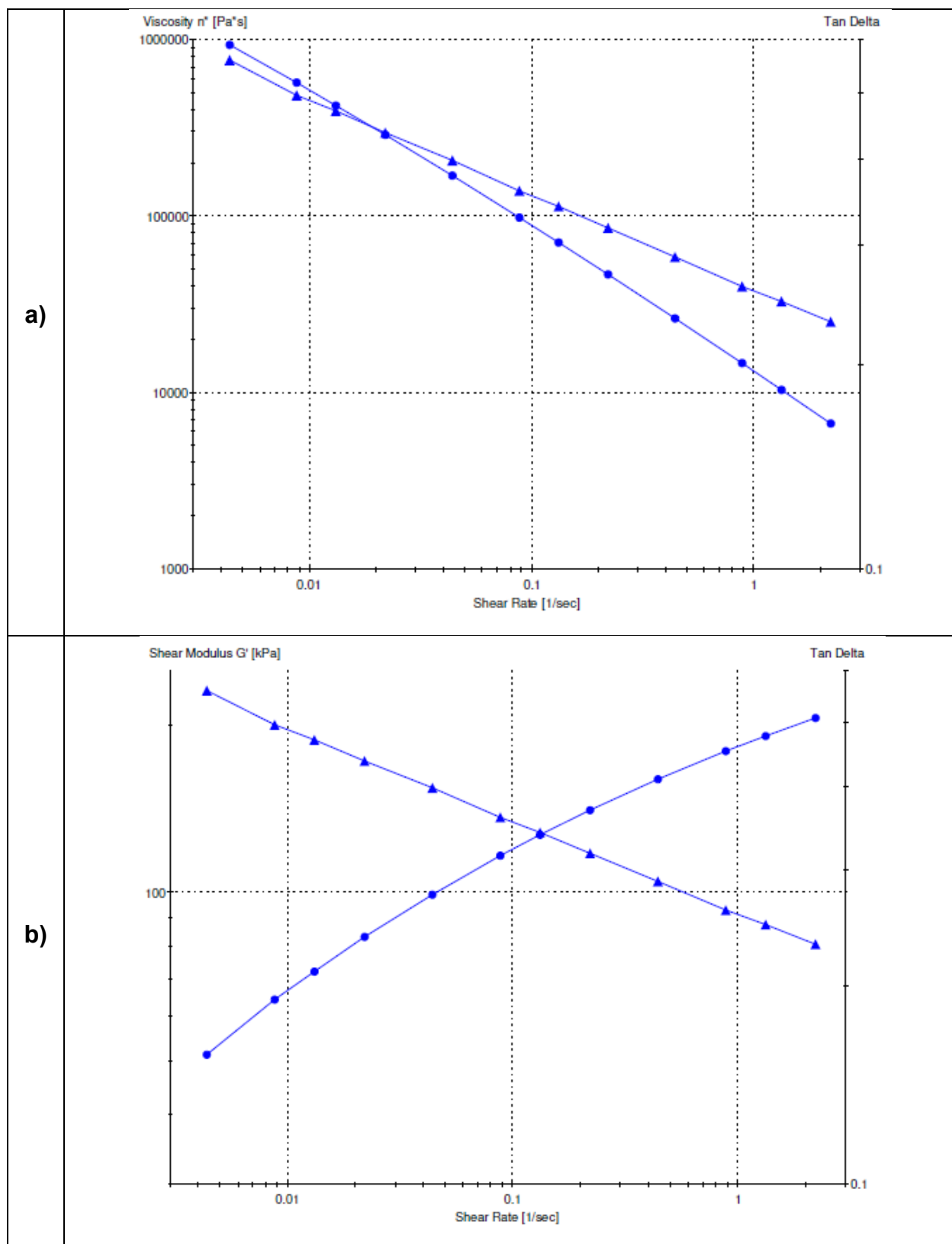


Figura 7. Resultados del RPA del Caucho Natural Mavalle. a) Viscosidad en función de la velocidad de cizalla, b) G' en función de la velocidad de cizalla-EXTRUSIONES. (▲: tan delta; ●: Shear Modulus G)

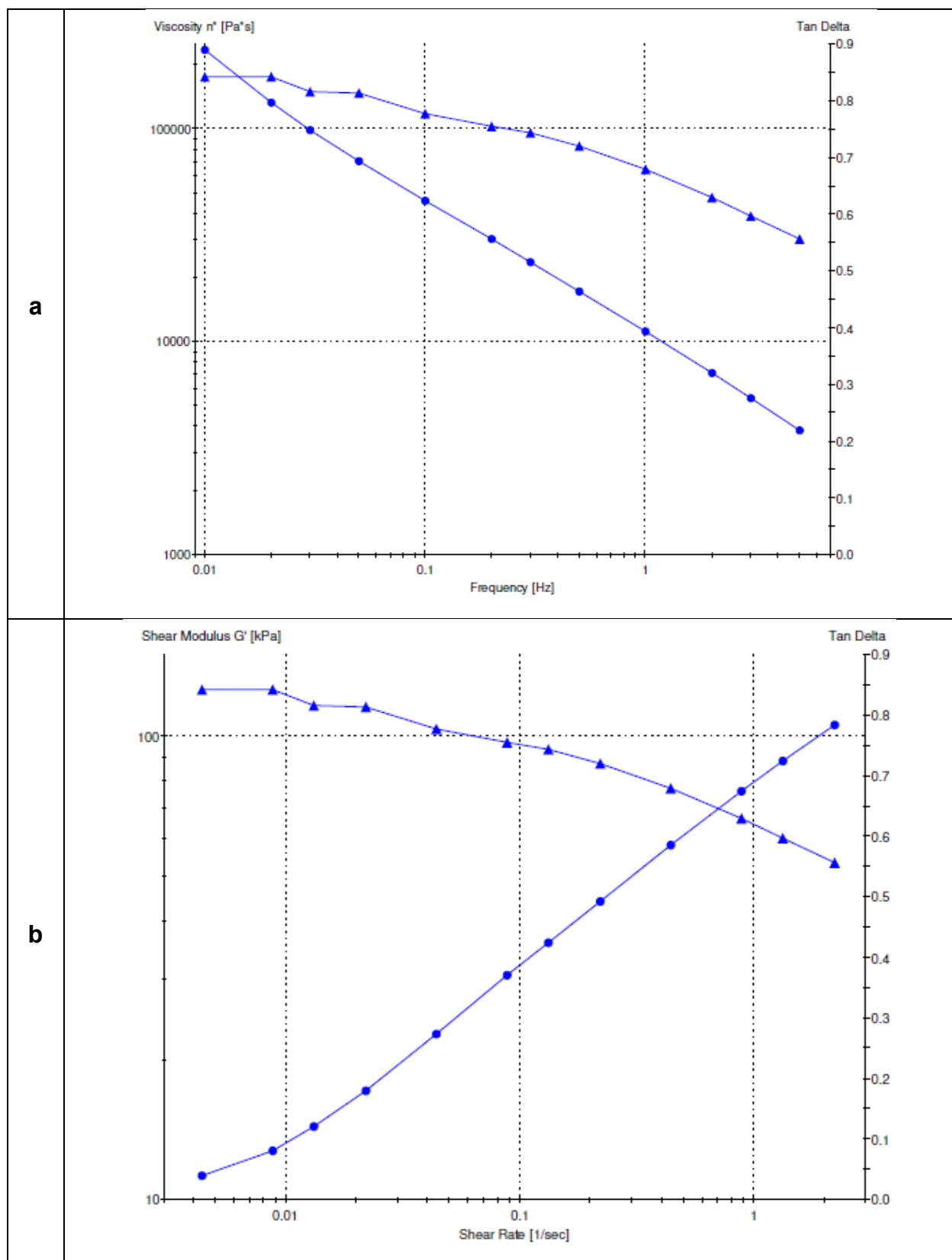


Figura 8. Resultados del RPA del Caucho Natural SKIM Original. a) Viscosidad en función de la velocidad de cizalla, b) G' en función de la velocidad de cizalla-EXTRUSIONES (\blacktriangle : tan delta; \bullet : Shear Modulus G)

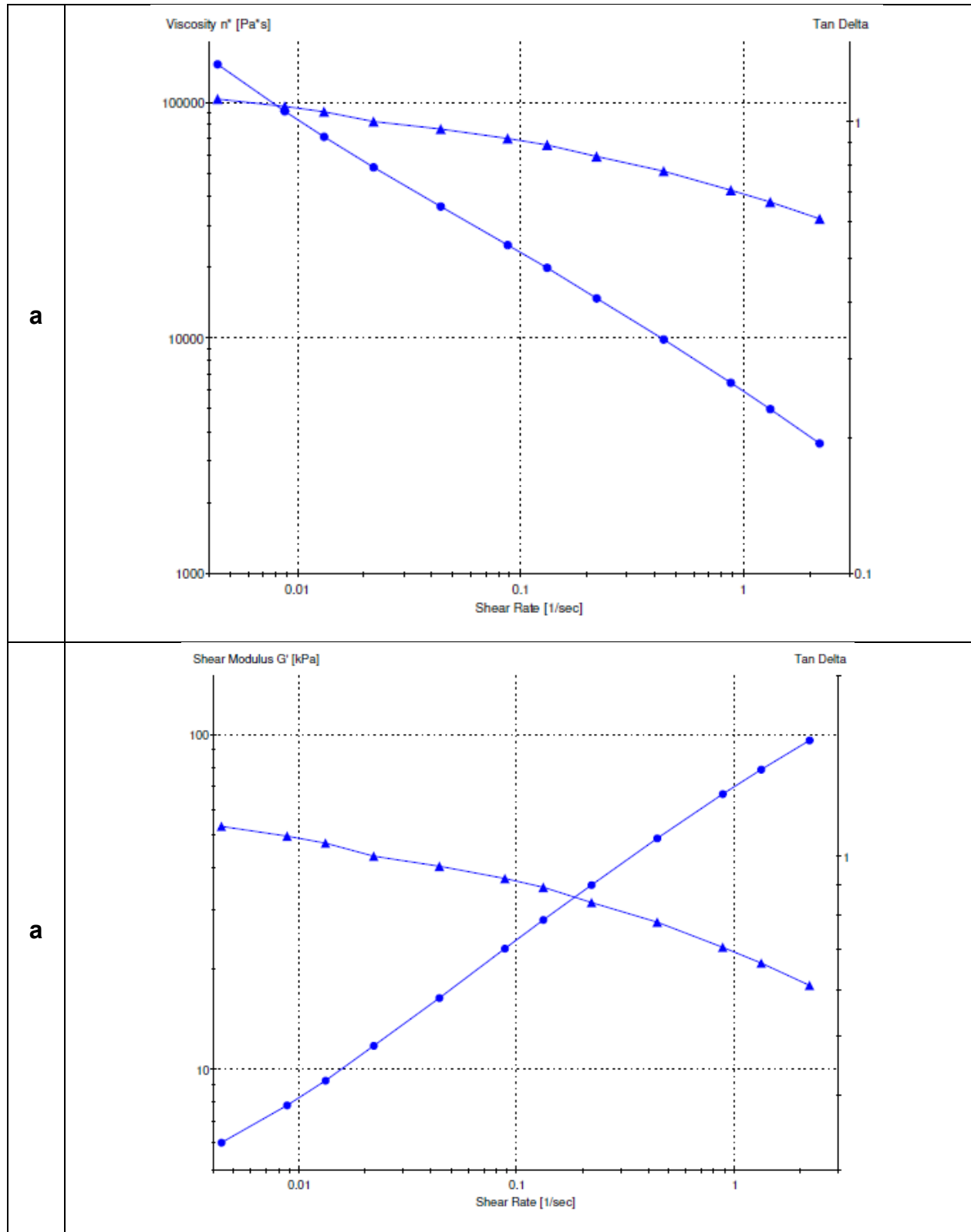


Figura 9. Resultados del RPA del Caucho Natural SKIM Modificado. a) Viscosidad en función de la velocidad de cizalla, b) G' en función de la velocidad de cizalla-EXTRUSIONES (▲: tan delta; ●: Shear Modulus G')

En las figuras 7, 8 y 9 se observa el comportamiento de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla del caucho natural Mavalle, Skim original y Skim modificado. La viscosidad inicial presentada por los materiales esta relacionada con la estructura del material (nervio); se observa entonces que la viscosidad inicial del caucho natural Mavalle presenta una viscosidad casi 10 veces superior a las viscosidad presentada por los cauchos Skim, presentando un menor valor de viscosidad el caucho Skim modificado. El efecto de la velocidad de cizalla es el esperado en materiales como el caucho natural, donde a mayor velocidad de cizalla menor es la viscosidad del material. La caída de viscosidad es mucho mayor para los cauchos Skim que para el caucho TSR de Mavalle.

Los módulos elásticos (G') presentaron un comportamiento contrario al observado en las viscosidades, el módulo de elasticidad aumentó a medida que aumentó la velocidad de cizalla, el módulo elástico en cizalla para el caucho Skim modificado fue menor en todo el barrido de velocidades de cizalla comparado con el caucho Skim original y finalmente los valores de estos dos módulos son mucho menores al presentado por el Caucho TSR de Mavalle.

Para el caso de los tres materiales, la tangente delta disminuyó como efecto del aumento de la velocidad de cizalla, este comportamiento esta relacionado con el aumento del módulo elástico en función de la velocidad de cizalla, debido a que la tangente delta es directamente proporcional al módulo viscoso (G'') e inversamente proporcional al módulo elástico (G'). La tangente delta permite monitorear la disminución del componente viscoso de los cauchos al aumentar la velocidad de cizalla, este comportamiento es natural de los materiales viscoelásticos donde las altas velocidades de deformación generan en el polímero un comportamiento más como un sólido elástico y disminuye el comportamiento como el de un líquido viscoso, de esta manera puede entenderse el aumento de los módulos elásticos (G') para los tres cauchos y la disminución en el tangente delta igualmente para los tres cauchos en función del aumento de la velocidad de cizalla.

Índice de retención de plasticidad (PRI):

Los resultados del PRI son mostrados en la tabla 7. Se realizaron los ensayos por triplicado, por lo que se muestra el promedio de los valores de plasticidad inicial y final y del índice de retención de plasticidad y adicionalmente la desviación del PRI.

Los resultados en la tabla 7 muestran que el índice de retención de plasticidad (PRI) es muy similar para los tres cauchos evaluados; sin embargo es importante notar que las plasticidades iniciales y finales son casi del doble para el caucho TSR de Mavalle si son comparadas con las plasticidades de los cauchos Skim seco y modificado.

Tabla 7. Resultados del PRI del SKIM y de varios cauchos de referencia.- EAFIT

Índice de retención de plasticidad (PRI)					
Muestra	Referencia caucho	Po	Pf	PRI	Desviación
1	Skim Seco	18.6	9.7	51.9	+/- 2
2	Skim Modificado	20.9	10.5	50.2	+/- 2.8
3	TSR 10 Mavalle	42.1	21.7	51.5	+/- 0.75

5.2 Segunda etapa: Fabricación de probetas y caracterización de compuesto empleado en la fabricación de la suela:

Para la elaboración del compuesto de caucho empleado en la fabricación de la suela, se procedió a pesar y mezclar los diferentes ingredientes en un molino abierto, de esta manera se obtuvo un compuesto crudo de caucho que fue empleado para fabricar probetas de ensayo con el propósito de conocer sus propiedades mecánicas y para fabricar la suela que fue empleada finalmente en la elaboración del producto de calzado por autoclave. En la figura 10 se muestra el molino de mezcla empleado para realizar el mezclado e incorporación de los ingredientes en la base de caucho natural y caucho Skim.

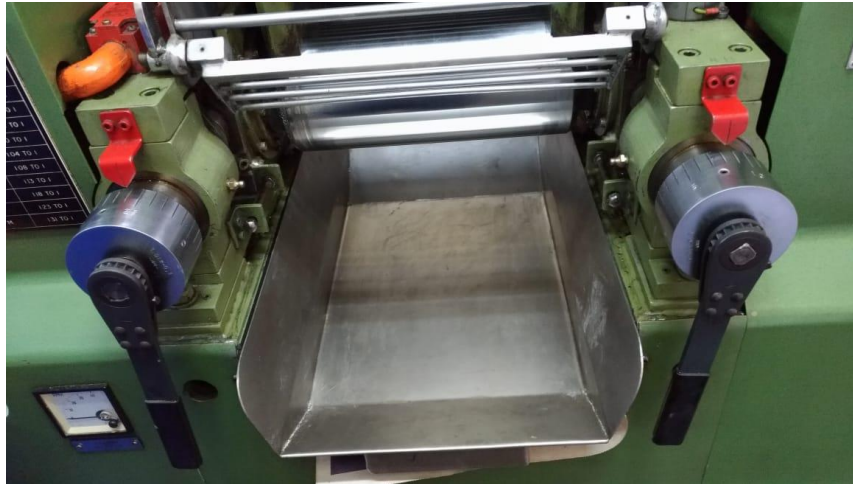


Figura 10. Molino de rodillos empleado para la fabricación de la mezcla utilizada en la fabricación de la suela (ICIPC Medellín)

Para conocer el tiempo óptimo de vulcanización se realizó un monitoreo de la reacción de vulcanización a 160°C mediante la realización de reometrías de vulcanización en el RPA. En la figura 11 se muestra la curva de vulcanización del compuesto empleado para fabricar la suela.

Como se puede observar en la figura 11, el compuesto de caucho tiene un tiempo Scorch de 1.26 minutos, y un tiempo necesario para lograr el 90% de vulcanización (t_{90}) de 3.29 minutos; los torques máximo y mínimo son 13.37dNm y 0.70dNm respectivamente. De acuerdo con estos resultados se decide vulcanizar la suela durante el t_{90} antes de ser ensamblado a la parte superior del calzado y llevado al proceso de autoclave.

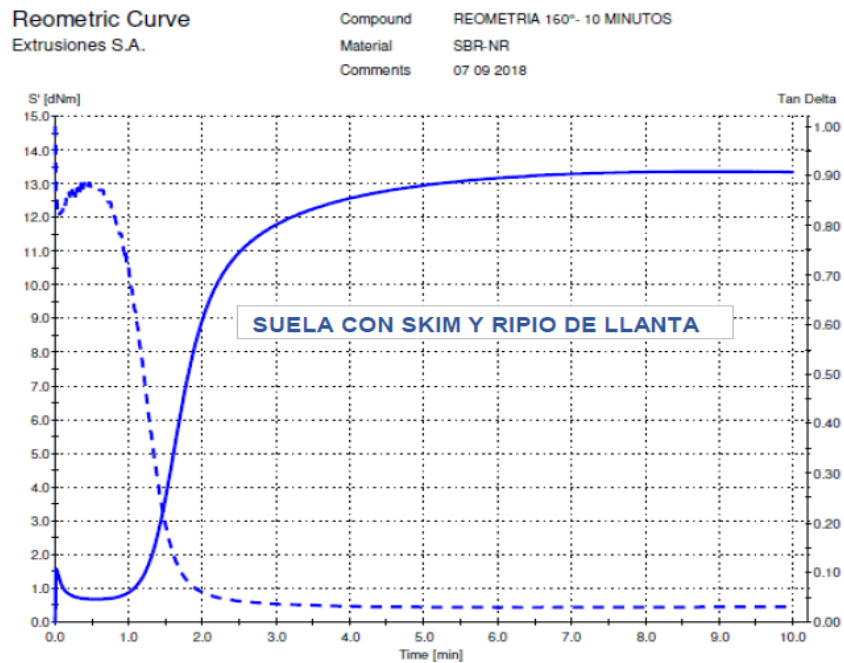


Figura 11. Reometría de vulcanización del compuesto de caucho empleado para la fabricación de la suela-EXTRUSIONES

El siguiente proceso fue la elaboración de las probetas de ensayo cumpliendo con las dimensiones establecidas por las diferentes normas técnicas relacionadas a cada propiedad.

Flexión de Ross:

Mediante este ensayo se midió el deterioro del caucho y el crecimiento de corte por medio del equipo de flexión de Ross. Las condiciones del ensayo son reportadas en la tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de ensayo para medidas de flexión de Ross.-EAFIT

Temperatura durante la prueba (°C):	24.2
Humedad relativa (%):	54.3
Angulo de flexión:	90°
Longitud del agrietamiento inicial (mm):	2.5
Longitud total de los especímenes (mm):	152
Espesor de los especímenes de ensayo (mm):	6.3
Origen de la muestra:	Vulcanizada por compresión
Numero de especímenes evaluados:	2 por muestra
Temperatura de envejecimiento (°C):	100
Tiempo de envejecimiento (h):	24
Temperatura de reposo (°C):	22.8
Humedad de reposo (%):	48.6
Tiempo de reposo (h):	24

La probeta de ensayo y el equipo empleado para realizar el ensayo son mostrados en la figura 12.



Figura 12. Probeta de ensayo y equipo empleado para realizar las pruebas de flexión de Ross (ICIPC)

El ensayo fue realizado hasta que se lograron 250.000 ciclos en las probetas, se le hizo seguimiento al crecimiento de la grieta cada 50.000 ciclos y se calculó el porcentaje del agrietamiento promedio. Los resultados de la resistencia a la Flexión para el compuesto de caucho natural son mostrados en la tabla 9.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 9, se concluye que, al cabo de 250.000 ciclos, el promedio de los especímenes no alcanzó el 500% de su agrietamiento inicial (2.5mm). El compuesto de caucho muestra una resistencia muy interesante para ser empleado en una suela de calzado; debe tenerse claro que este producto tiene caucho Skim dentro de su formulación y ripio de llanta, sin embargo, la resistencia del compuesto en flexión es lo suficientemente alta como para pensar en ser utilizado en este tipo de productos.

Tabla 9. Resistencia a la Flexión de Ross del compuesto de caucho empleado en la formulación de la suela.

Compuesto de caucho utilizado en la fabricación de la suela		
Número de ciclos	Longitud de la grieta promedio (mm)	Agrietamiento promedio (%)
0	2.5	0
50.000	3.0	20
100.000	3.6	44
150.000	4.5	80
200.000	5.7	128
250.000	6.8	172

Resistencia a la tensión:

El ensayo realizado para medir la resistencia a la tensión de los compuestos de caucho permitió conocer el esfuerzo máximo presentado por el material, el esfuerzo al 300% de deformación, la elongación en el punto de ruptura y la elongación en el punto de ruptura. Las probetas de ensayo empleadas en los ensayos mecánicos de tensión son mostradas en la figura 13.



Figura 13. Probetas empleadas para realizar los ensayos de tensión.-ICIPC

En la figura 14 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación presentada por los materiales. En la tabla 10 se reportan los valores numéricos de las medidas y propiedades obtenidas del material mediante el ensayo a tensión.

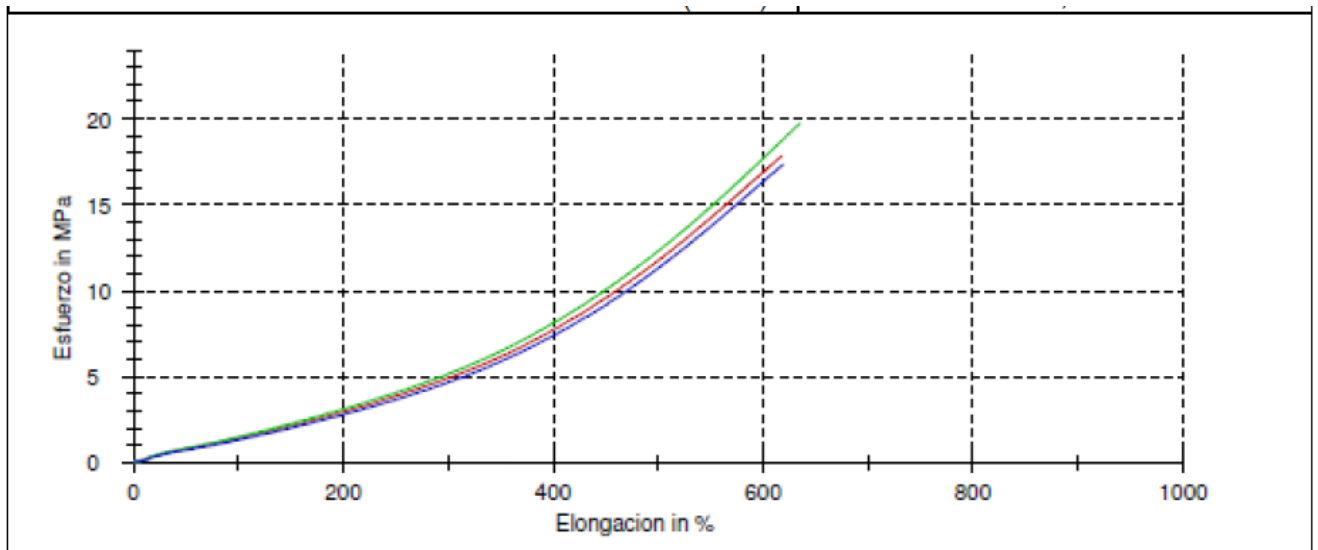


Figura 14. Curvas esfuerzo-deformación para el compuesto de caucho vulcanizado de la suela-ICIPC

En la tabla 10 se puede observar entonces que la resistencia máxima del material fue de 17.9 MPa y su elongación máxima es de 620%, estos dos valores son iguales al esfuerzo y deformación en ruptura como se observa en la figura 14. El módulo al 300% fue de 4.90 MPa. Se evaluaron tres especímenes de ensayo y la desviación de los resultados es mínima como se observa en la figura 9, en la tabla 10 son reportados los promedios de las medidas realizadas a tres muestras.

Tabla 10. Medidas y resultados promedio de las propiedades medidas en tensión-ICIPC

Número de especímenes evaluados:	3
Fuerza máxima (N):	283
Esfuerzo máximo (MPa):	17.9
Elongación en esfuerzo máximo (%):	620
Esfuerzo al 300% (MPa):	4.90
Esfuerzo de fractura (MPa):	17.9
Elongación hasta la fractura (%):	620
Espesor (mm):	2.65
Ancho (mm):	5.99
Sección (mm ²):	15.9

Resistencia a la abrasión:

Para la realización del ensayo de resistencia a la abrasión se realizó una extracción con sacabocados de las probetas para asegurar el cumplimiento de las dimensiones establecidas en la NTC 4811. El abrasímetro utilizado en el desarrollo del ensayo es mostrado en la figura 15.

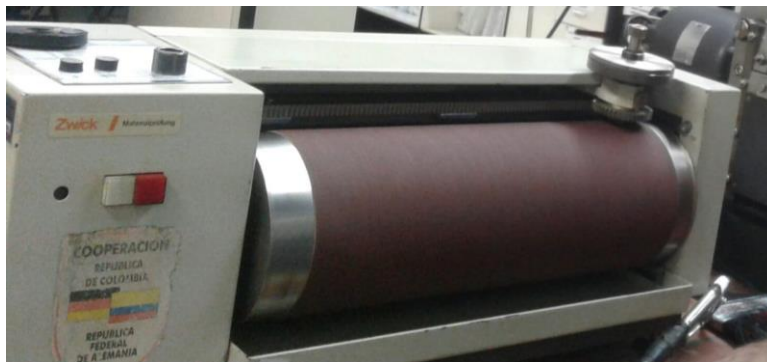


Figura 15. Equipo empleado para la medición de la resistencia a la abrasión del compuesto de caucho empleado para la fabricación de la suela (ICIPC)

En la tabla 11 se muestran las condiciones ambientales, las dimensiones de las probetas y las condiciones del método empleado para medir la resistencia a la abrasión del material.

Tabla 11. Condiciones del ensayo de resistencia a la abrasión (ICIPC)

Temperatura durante el ensayo (°C):	22.9
Diámetro de la muestra (mm):	16.0
Espesor promedio de la muestra (mm):	8.05 a 8.35
Número de especímenes evaluados:	3 por muestra
Método de preparación de las probetas:	Extracción saca bocados
Recorrido total (m):	40
Carga soportada por la muestra (N):	10

Los resultados obtenidos en el ensayo de resistencia a la abrasión son mostrados en la tabla 12. Adicionalmente se reporta la densidad del material vulcanizado.

Tabla 12. Abrasión promedio en mm³ del compuesto de caucho empleado para la fabricación de la suela

Abrasión promedio (mm ³):	376.77
Densidad promedio (g/cm ³):	1.12
Rango (mm ³):	21.36

Fabricación de la suela de acuerdo con la formulación mostrada en la tabla 1:

Después de conocer la caracterización del compuesto formulado de acuerdo con la tabla 1 se procedió a fabricar la suela, realizando el proceso de vulcanización de acuerdo con los resultados mostrados en la reometría de vulcanización (figura 11) en una prensa de vulcanización de alta presión. La suela fabricada con la formulación de caucho natural, SKIM y ripio de llanta es mostrada en la figura 16.



Figura 16. Suela de caucho vulcanizada, formulada de acuerdo con los ingredientes mostrados en la tabla 1. CREATUM

Las suelas se moldearon adecuadamente a las condiciones de moldeo que se realizan generalmente para este tipo de moldes, El Skim y el ripio de llanta no afectaron negativamente el proceso de moldeo del producto, obteniéndose un producto de un buen acabado superficial y con una alta capacidad de duplicidad de forma del molde.

5.3 Tercera etapa: *Formulación y fabricación del producto usado en la parte superior del calzado:*

Los ingredientes empleados para fabricar esta parte del producto son grado comercial, por lo que no se les realizó ninguna caracterización técnica a los ingredientes. Las fichas técnicas de los diferentes ingredientes usados en la formulación de la parte superior del calzado son reportadas en el anexo 2.

En la figura 17 se muestran la suspensión de látex mezclada con los diferentes ingredientes (izquierda) y el coagulante utilizado para la realización del proceso de inmersión de la preforma correspondiente a la parte superior del producto de calzado.



Figura 17. Suspensión de látex y demás ingredientes reportados en la tabla 2 (izquierda) y coagulante usado en el proceso de inmersión-EAFIT

Inicialmente se prepara el coagulante (Densidad de 1.41g/ml y pH de 7.57 según norma NTC440) para que esté a la temperatura indicada y de esta manera pueda generar el proceso esperado en el látex de caucho natural. La preforma es inicialmente sumergida en el coagulante y luego en la formulación de látex, se deja durante un tiempo entre 2 y 3 minutos, y finalmente se secó en un horno a 100°C durante 15 minutos. El proceso de inmersión utilizado para la fabricación de la parte superior es mostrado en la figura 18.



Figura 18. Proceso de inmersión de la preforma en la suspensión de látex para la fabricación de la parte superior del modelo de calzado. EAFIT

5.4 Cuarta etapa: Formulación y caracterización del adhesivo usado para fijar el sistema:

El adhesivo fue elaborado de acuerdo con los ingredientes reportados en la tabla 3. La formulación del adhesivo fue empleada para fabricar un compuesto sólido al que se le midió su resistencia a la tensión, flexión de Ross y resistencia a la abrasión. Luego el adhesivo fue disuelto empleando un solvente alifático y entonces fue caracterizado mediante ensayos que permitieron conocer su contenido de sólidos y su viscosidad de acuerdo con la NTC 1984.

Flexión de Ross:

La preparación de las probetas de ensayo del adhesivo se realizó de la misma manera como se acondicionaron las probetas del compuesto de caucho usado en la elaboración de la suela, estas condiciones son mostradas en la tabla 8. Los resultados obtenidos durante el ensayo para las probetas fabricadas de acuerdo a la formulación del adhesivo son mostrados en la tabla 13.

Tabla 13. Resistencia a la flexión de Ross del compuesto de caucho empleado para fabricar el adhesivo.

Compuesto de caucho utilizado en la fabricación del adhesivo		
Número de ciclos	Longitud de la grieta promedio (mm)	Agrietamiento Promedio (%)
0	2.5	0
50.000	3.4	36
100.000	4.2	68
150.000	5.3	112
200.000	6.2	148
250.000	7.5	200

Es interesante notar que la formulación planteada para el adhesivo tiene también entre sus ingredientes caucho Skim, y se observa que a pesar de tener este material de “bajo rendimiento mecánico” se logra que al cabo de 250.000 ciclos el promedio de los especímenes ensayados no alcance el 500% de su agrietamiento inicial (2.5mm).

Resistencia a la tensión:

La resistencia a la tensión del compuesto empleado para fabricar el adhesivo es reportada en la figura 19 y en la tabla 14.

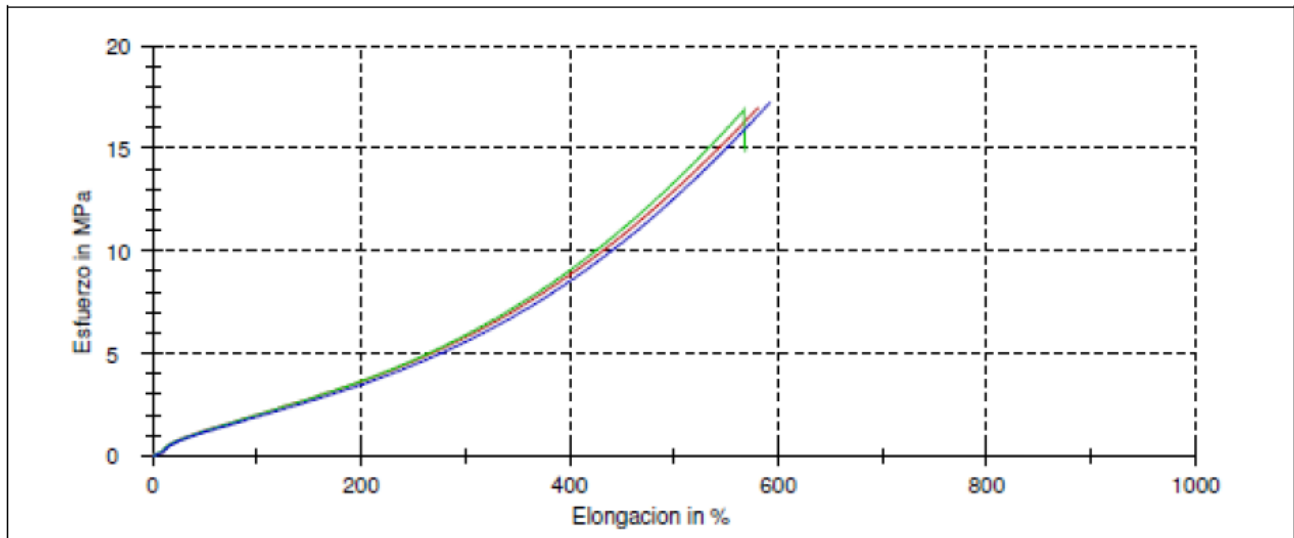


Figura 19. Resistencia a la tensión del adhesivo-EAFIT

Se realizaron ensayos a tres probetas de ensayo, la figura 14 muestra que la desviación de los resultados (curvas) es mínima, los valores numéricos de los esfuerzos y deformaciones presentados por el material durante el ensayo de tensión son mostrados en tabla 14.

Tabla 14. Resultados del ensayo de tensión para el adhesivo formulado - ICIPC

Número de especímenes evaluados:	3
Fuerza máxima (N):	287
Esfuerzo máximo (MPa):	17
Elongación en esfuerzo máximo (%):	582
Esfuerzo al 300% (MPa):	5.77
Esfuerzo de fractura (MPa):	17
Elongación hasta la fractura (%):	582
Espesor (mm):	2.84
Ancho (mm):	5.99
Sección (mm ²):	17

El esfuerzo máximo y de ruptura coinciden en el ensayo, su valor es de 17 MPa, de igual manera la deformación máxima y la de ruptura también coinciden, su valor es 582%. Estos valores son un poco menores que los resultados logrados por el material empleado para la elaboración de la suela, pero la diferencia es muy pequeña; sin embargo, el módulo al 300% de deformación fue mayor para el compuesto formulado para la elaboración del adhesivo, mostrando una rigidez inicial mayor que el material empleado para formular la suela, resultado que genera una gran expectativa en el rendimiento de adhesivo en el producto completo de calzado.

Resistencia a la abrasión:

Los resultados obtenidos en el ensayo de resistencia a la abrasión son mostrados en la tabla 15.

Tabla 15. Abrasión promedio en mm³ del compuesto de caucho empleado para la fabricación del adhesivo

Abrasión promedio (mm ³):	234.55
Densidad promedio (g/cm ³):	1.12
Rango (mm ³):	10.4

La abrasión promedio fue menor para el compuesto utilizado para fabricar el adhesivo si es comparado con la abrasión del compuesto empleado para fabricar la suela, el valor de abrasión para la suela fue de 376.77. Los valores de densidad de los materiales son muy similares, esto se espera debido a que la formulación base y parte de los reforzantes son los mismos, y adicionalmente están formulados en las mismas proporciones (cargas 30 phr y caucho base 80 phr caucho natural y 20 phr SBR).

Contenido de sólidos y Viscosidad:

El adhesivo fue preparado mediante disolución del compuesto de caucho formulado en la tabla 3 en un solvente alifático. La medida del % de sólidos y de la viscosidad Brookfield del adhesivo se realizó de acuerdo a la NTC 1984.

Para la evaluación del % de sólidos se empleó un horno convectivo a 120°C durante 20 minutos. Para la medida de la viscosidad Brookfield se empleó una aguja No.6 a 30 rpm, los resultados de los ensayos son reportados en la tabla 16.

Tabla 16. Porcentaje de sólidos y viscosidad Brookfield del adhesivo-PEGAUCHO

Análisis	Unidad	Valor	Norma
Contenido de sólidos	%	40.27	NTC 1984
Viscosidad Brookfield	C _P	18500	NTC 1984
Apariencia	Color negro	Cumple	Visual

Finalmente se midió la resistencia del adhesivo fabricando probetas de acuerdo con las formulaciones del compuesto empleado para fabricar la suela (tabla 1) y de acuerdo con la formulación empleada para fabricar la parte superior del calzado mediante inmersión de látex (tabla 2) y fueron pegadas usando la formulación empleada para fabricar el adhesivo de acuerdo con la tabla 3. La fabricación de las probetas es mostrada en la figura 20.

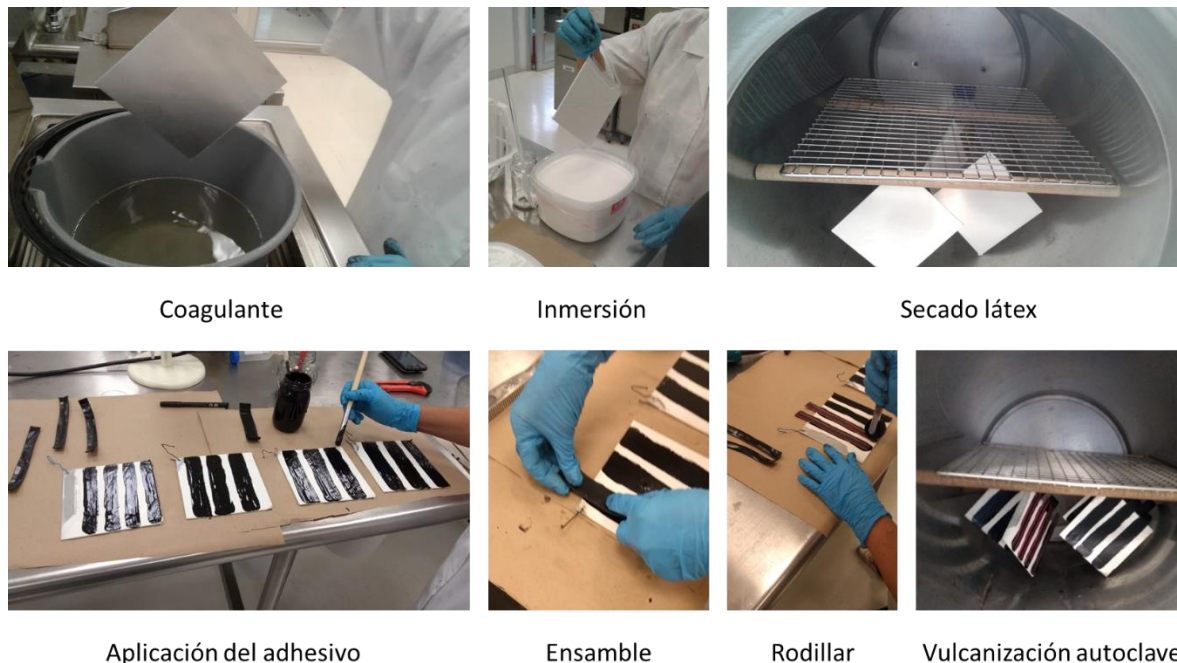


Figura 20. Proceso de fabricación del sistema de probetas para evaluar la fuerza del adhesivo.

EAFIT

Las probetas con la formulación de la suela fueron vulcanizadas, mientras que las probetas de la formulación de látex fueron fabricadas por inmersión y luego secadas, al final del proceso el sistema fue llevado a un proceso de vulcanización por autoclave para realizar el proceso lo más parecido al proceso real de la fabricación del calzado.

Después de evaluar la fuerza soportada por el adhesivo, se obtuvieron resultados donde en ninguno de los ensayos falló la adhesión del sistema, sino que el sistema fallo por el lado de las probetas fabricadas con el látex, las cargas soportadas por el sistema fueron las siguientes:

Carga máxima: 85.5 kgf

Carga Promedio: 73.7 kgf

5.5 Quinta etapa: Ensamble de todas las partes para la fabricación del producto bota para calzado:

Finalmente se realiza el proceso de fabricación del producto de calzado mediante las diferentes técnicas de procesamiento o manufactura de acuerdo con la parte del calzado.

La suela se elaboró con la formulación establecida en la tabla 1 y mediante el proceso de vulcanización de moldeo por compresión en prensa. La parte superior del proceso de calzado se elaboró por inmersión con la formulación mostrada en la tabla 2. El adhesivo fue elaborado y disuelto de acuerdo con el procedimiento explicado en la tercera etapa de resultados y de acuerdo con la formulación establecida en la tabla 3.

El adhesivo fue utilizado en las superficies internas de la suela y parte plantar del producto de látex, luego fueron ensambladas y se realizó un proceso de presión utilizando un rodillo para mejorar la interacción de las dos superficies. Finalmente, el sistema fue llevado al proceso de autoclave y de esta forma lograr las propiedades finales esperadas del producto.

En la figura 21 se muestra el esquema de manufactura del producto de calzado, las diferentes etapas y la apariencia final. De esta manera se logró obtener un modelo para el sector calzado, empleando materia prima reciclada y de rechazo como lo es el caso del ripio de llanta y el caucho Natural Skim.



Figura 21. Esquema de elaboración del producto de calzado donde se emplearon diferentes procesos de manufactura-EAFIT

6. CONCLUSIONES

. Se logró incorporar de manera efectiva el caucho Skim y el ripio reciclado de llanta en una formulación diseñada para fabricar una suela de calzado. El proceso de manufactura no se vio afectado por la incorporación de estos ingredientes, permitiendo vulcanizar y obtener un producto de buena calidad como fue demostrado a partir de los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas de tensión, flexión de Ross y abrasión.

. El adhesivo formulado con caucho natural y caucho Skim cumplió con el propósito para el cual fue diseñado, ya que generó una adhesión tan fuerte que, al ser sometido a prueba, falló el material fabricado a partir de látex y no el adhesivo.

. Las formulaciones elegidas para la elaboración de los tres productos evaluados en el presente trabajo son la recopilación de años de experiencia donde se logra ajustar tanto la proporción de cada ingrediente, que la adición de caucho Skim y de ripio reciclado de llanta no afectan el desempeño final del producto.

. Con respecto al compuesto para suela con materiales reciclados se puede decir que el costo es 18% más económico con respecto al compuesto sin materiales de reciclado. Según los resultados de laboratorio, la suela con productos de reciclado cumple especificaciones en tensión, flexión y abrasión

. Para el modelo obtenido se verifica que el adhesivo cumple exitosamente su función al permitir sellar un producto de látex natural con una suela de caucho natural previamente vulcanizada.

. Se manufacturo un Modelo por inmersión en latex de caucho natural con suela de caucho natural y materiales reciclados de caucho Skim y ripio reciclado de llanta y vulcanizado en Autoclave.

. Para próximas evaluaciones se sugiere usar un revestimiento textil a la horma antes de hacer inmersión en el coagulante.

7. AGRADECIMIENTOS

A la Universidad EAFIT por su apoyo financiero para la realización de mis estudios de Maestría y permitirme realizar los ensayos en sus diferentes laboratorios.

Al ICIPC por contribuir con la valoración de ensayos con sus diferentes equipos

A las empresas Manufacturas Infantiles S.A, Latexport S.A.S, Pegaucho S.A.S, Laboratorios AOXLAB, Creatum S.A y Extrusiones S.A porque cada una de ellas en su momento contribuyo a enriquecer mi conocimiento y hoy pueda presentar este modelo resultado de la profundización en diferentes saberes que dejan una alternativa para que otros continúen aportando a nuevas propuestas de procesamiento hasta obtener un producto de uso comercial.

Al profesor y asesor del presente trabajo, Luis Santiago Paris Londoño por sus orientaciones y apoyo incondicional en el proceso de profundización en el tema expuesto.

Al Ingeniero Willian Urrego Yepes, profesor investigador por su valioso apoyo en la orientación final para la entrega de este trabajo.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] D. N. de P. DNP, *Plan Nacional de Desarrollo, Todos Por un Nuevo País 2014 - 2018 (tomo I)*, vol. 53, no. 9. 2015.
- [2] Colciencias, MADR, and Corpoica, “Plan Estratégico de Ciencia, Tecnología e Innovación del Sector Agropecuario Colombiano (2017-2027) Septiembre,” p. 161, 2016.
- [3] FINAGRO, “Fondo para el financiamiento del sector agropecuario,” 2018. [Online]. Available: <https://www.finagro.com.co/>.
- [4] Minagricultura, “Ministerio de agricultura y desarrollo rural-Colombia,” 2017. [Online]. Available: https://www.minagricultura.gov.co/ministerio/programas-y-proyectos/Paginas/Proyecto_Construyendo_Capacidades_Empresariales.aspx.
- [5] Latexport, “Latexport,” 2018. [Online]. Available: <https://www.latexport.com//latexpor/vp5487/sp/#ancla>.
- [6] CCC, “Confederación cauchera Colombiana,” 2018. [Online]. Available: <https://www.confederacioncauchera.com/>.
- [7] I. del Caucho, “Ingeniería del caucho S.A.S - Soluciones Profesionales para el Caucho Natural,” 2016. [Online]. Available: <https://www.ingenieriadela Caucho.com/index.php/en/>.
- [8] M. Limpio, “MundoLimpio®,” 2007. [Online]. Available: <https://www.mundolimpio.com.co/>.
- [9] R. Verde, “Rueda Verde,” 2018. [Online]. Available: <https://www.ruedaverde.com.co/#quienessomos>.
- [10] T. Sando *et al.*, “Histochemical study of detailed laticifer structure and rubber biosynthesis-related protein localization in *Hevea brasiliensis* using spectral confocal laser scanning microscopy,” *Planta*, vol. 230, no. 1, pp. 215–225, 2009.
- [11] S. K. Oh, H. Kang, D. H. Shin, J. Yang, H. Yeet, and K. Han, “Isolation, Characterization, and Functional Analysis of a Novel cDNA Clone Encoding a Small Rubber Particle Protein from,” *Mol. Biol.*, vol. 274, no. 24, pp. 17132–17138, 1999.
- [12] SLTC, “Revista SLTCaucho,” no. 5, 2015.
- [13] D. Wititsuwaannakul, A. Rattanapittayaporn, T. Koyama, and R. Wititsuwaannakul, “Involvement of *Hevea latex* organelle membrane proteins in the rubber biosynthesis activity and regulatory function,” *Macromol. Biosci.*, vol. 4, no. 3, pp. 314–323, 2004.
- [14] A. M. Prada Ardila and L. A. Andrade Caballero, “Diseño Básico De Una Planta Procesadora De Látex De Caucho Natural Para Diferentes Capacidades De Producción,” p. 174, 2005.

- [15] ANGÉLICA PATRICIA CÁCERES SANDOVAL, “ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LÁTEX NATURAL PROVENIENTE DE HEVEA BRASILIENSIS POR MEDIO DE TERMOGRAVIMETRÍA,” UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, 2011.
- [16] A. Sarabia Ortiz, “Comparación de dos métodos de coagulación del látex (*Hevea brasiliensis*) en el Magdalena Medio Colombiano,” p. 82, 2014.
- [17] A. Marta *et al.*, “Nuevos avances en la caracterización de látex elastoméricos,” no. May, 2014.
- [18] P. Cacioli, “Introduction to latex and the rubber industry,” *Rev. Fr. d’Allergologie d’Immunologie Clin.*, vol. 37, no. 8, pp. 1173–1176, 1997.
- [19] K. A. S. Hernández and Asesorado, “DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LAS VARIABLES CRÍTICAS DE CONTROL, NÚMERO DE KOH (KOH), ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES (VFA) Y TIEMPO DE ESTABILIDAD MECÁNICA (MST) EN FUNCIÓN AL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO Y QUÍMICOS ADICIONADOS, EN LÁTEX NATURAL CENTRIFUGADO E,” UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA, 2015.
- [20] ELADIO NEIRA CHOQUEHUANCA, “PRESERVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL LÁTEX NATURAL DEL CAUCHO (*Hevea brasiliensis*) EN EL DISTRITO DE CHAZUTA REGIÓN SAN MARTÍN,” Universidad Nacional de San Martín-Tarapoto-Perú, 2017.
- [21] S. Santipanusopon and S. A. Riyajan, “Effect of field natural rubber latex with different ammonia contents and storage period on physical properties of latex concentrate, stability of skim latex and dipped film,” *Phys. Procedia*, vol. 2, no. 1, pp. 127–134, 2009.
- [22] E. Yip and P. Cacioli, “The manufacture of gloves from natural rubber latex,” *J. Allergy Clin. Immunol.*, vol. 110, no. 2, pp. S3–S14, 2002.
- [23] J. K. Oh *et al.*, “Surface modification of food processing and handling gloves for enhanced food safety and hygiene,” *J. Food Eng.*, vol. 187, pp. 82–91, 2016.
- [24] SLTC, “Conoce a los expertos de las xiii jornadas latinoamericanas,” no. 8, 2015.
- [25] L. Than, S. W. Phang, and K. N. Ho, “Coagulant Dipping Time and Temperature Optimisation for Latex Glove Uneven Coating Investigation,” vol. 01013, pp. 1–14, 2018.
- [26] S. Sharib and A. Halog, “Enhancing value chains by applying industrial symbiosis concept to the Rubber City in Kedah, Malaysia,” *J. Clean. Prod.*, vol. 141, pp. 1095–1108, 2017.
- [27] C. Musikavong and S. H. Gheewala, “Assessing ecological footprints of products from the rubber industry and palm oil mills in Thailand,” *J. Clean. Prod.*, vol. 142, pp. 1148–1157, 2017.
- [28] X. J. L. De and T. D. E. L. Caucho, “Formulaciones con caucho skim,” 2015.
- [29] R. materials and Technologies, “Technical Product Data,” vol. 1, no. 866, pp. 1–6,



2011.

- [30] W. Taweepreda, "Rubber recovery from centrifuged natural rubber latex residue using sulfuric acid," *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 2, pp. 213–216, 2013.
- [31] M. Mohammadi, H. C. Man, A. Hassan, and P. L. Yee, "Treatment of wastewater from rubber industry in Malaysia," *African J. Biotechnol.*, vol. 9, no. 38, pp. 6233–6243, 2010.
- [32] C. Yin, U. T. Mara, and S. Arabia, "TREATMENT OF EFFLUENT (SKIM LATEX SERUM) FROM A RUBBER PROCESSING PLANT WITH FENTON ' S REAGENT," vol. 43, no. 3, 2017.
- [33] D. Danwanichakul, O. Rattanaphan, J. Srisatjang, and P. Danwanichakul, "Extraction of protein from skim natural rubber latex using PEG as a surfactant via low speed centrifugation and continuous flow," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 4, pp. 1–9, 2014.
- [34] N. M. N. Sulaiman, S. Ibrahim, and S. L. Abdullah, "Membrane Bioreactor for the treatment of natural rubber wastewater," *Int. J. Environ. Eng.*, vol. 2, no. 1/2/3, p. 92, 2010.
- [35] G. Ramanan and N. Vijayan, "Treatment of Waste Water from Natural Rubber Processing Plant," *Int. J. Sci. Eng. Res.*, vol. 4, no. 7, pp. 45–48, 2016.
- [36] J. Iewkittayakorn, J. Chungsiriporn, and N. Rakmak, "Utilization of waste from concentrated rubber latex industry for composting with addition of natural activators," *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 114–120, 2018.
- [37] V. T. Abraham, N. Radhakrishnan Nair, and G. Madhu, "Electrochemical treatment of skim serum effluent from natural rubber latex centrifuging units," *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 494–499, 2009.
- [38] H. N. Nguyen and T. T. Luong, "Situation of wastewater treatment of natural rubber latex processing in the Southeastern region, Vietnam," *J. Vietnamese Environ.*, vol. 2, no. 2, pp. 58–64, 2012.
- [39] J. A. M. ALZATE, "CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE POSIBILIDADES TECNOLÓGICAS PARA LA APROPIACIÓN DEL CAUCHO RECICLADO A PARTIR DE LLANTAS USADAS EN EL DESARROLLO DE NUEVOS PRODUCTOS," UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA ESCUELA, 2016.
- [40] Luís Aguado Alonso, "RECICLADO DE NEUMÁTICOS PARA LA FABRICACIÓN DE LÁMINAS IMPERMEABILIZANTES EN LA CONSTRUCCIÓN," UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID, 2010.
- [41] K. Tírel, "Ingeniería De Perfil De Modernas Plantas Para Reciclaje De Neumáticos Fuera De Uso (Nfu)," 2017.
- [42] A. I. Isayev, "Recycling of Rubbers," *Sci. Technol. Rubber*, pp. 697–764, 2013.
- [43] E. Abraham, B. Cherian, and P. Elbi, 2. *Recent advances in the recycling of rubber waste*, vol. 661, no. 2. 2011.

- [44] Q. Li, F. Li, A. Meng, Z. Tan, and Y. Zhang, "Thermolysis of scrap tire and rubber in sub/super-critical water," *Waste Manag.*, vol. 71, pp. 311–319, 2018.
- [45] G. J. Peláez, S. M. Velásquez, and D. H. Giraldo, "Aplicaciones de caucho reciclado: Una revisión de la literatura," *Cienc. e Ing. Neogranadina*, vol. 27, no. 2, pp. 1–23, 2017.
- [46] L. Ramirez, "Pavimentos con Polímeros Reciclados," p. 72, 2011.

9. ANEXOS

Fichas Técnicas de ingredientes de Formulación.

	FICHA TECNICA DEL CAUCHO T&R 10		CODIGO: FOR-ND-013 VERSION: 00 FECHA APROBACION: 05-SEPTIEMBRE-2016	
NOMBRE DEL PRODUCTO	CAUCHO T&R 10			
DESCRIPCION DEL PRODUCTO	Caucho granulado técnicamente especificado (Technically Specified Rubber) bajo los estándares de calidad internacional. El coágulo de campo es sometido al proceso de granulación teniendo como resultado un producto limpio, homogéneo, y en partículas de entre 3 y 4 mm de diámetro, que posteriormente es prensado y presentado en bloques.			
LUGAR DE PROCESAMIENTO	Producto procesado en la planta industrial de caucho natural de la empresa MAVALLE SAS, ubicada en el KM 47,5 entre Puerto López y Puerto Gallán Departamento de Meta, Colombia.			
CARACTERISTICAS ESPECIFICAS	CONTENIDO	UNIDAD	ESPECIFICACIÓN	NORMA
	Contenido de Sucedad Tamiz 45 um	% peso	0,10 max	NTC 337
	Contenido de Material Volátil	% peso	0,80 max	NTC 337
	Flexibilidad WALLACE Inicial	(PO)	30 min	NTC 337
	Índice de Retención de Flexibilidad PRI (P30/PO)	%	50 min	NTC 337
	Viscosidad Mooney ML (1+4) 300°C	UM	75 +/- 15	NTC 441
Cenizas	% peso	0,75 max	NTC 337	
PRESENTACION Y EMPAQUE	Presentación: Bloques de 33,33 Kilos Empaque: Bolsa de polietileno de baja densidad, compatible con caucho a 109°C Apariencia: Granulos entre 3 y 4 mm. Aproximadamente de diámetro compactados de color café claro.			
				

Oficina Villavicencio: Cra. 22 No. 88-114 Int. D-5
 Parque Comercial La Primavera
 Planta de Proceso: Km 47,5 vía Puerto López – Puerto Gallán
 Tel. (57-8) 6705908 – 312 5822614
 E-Mail: info@mavalle.com Colombia



ESPECIFICACIÓN TÉCNICA

ASPHALT – CAUCHO

PULVERIZADO ML-30



MUNDOWAPO

Fecha: 023/03/15

Código: ML-CAL-003

FICHA TÉCNICA DEL PRODUCTO:

ASPHALT – CAUCHO PULVERIZADO ML-30



DESCRIPCIÓN DEL PRODUCTO

La composición del producto es caucho vulcanizado granulado proveniente de la unidad estratégica orientada al reciclaje, aprovechamiento y valoración de las llantas en desuso. Se obtiene a través de un proceso que se realiza por trituración mecánica y separación de los materiales que conforman las llantas.

Es un producto no tóxico, de forma granular y suave olor que caracteriza al caucho. En su producción se cumplen los diferentes términos dispuestos en el protocolo de Kioto.

Es homogéneo, flexible, no compactado, no presenta impurezas, poca humedad y no se altera fácilmente con el tiempo.

TIPO DE UTILIZACIÓN

Materia prima para la manufactura de productos de caucho, moldeados, mezclas asfálticas para carreteras, material de fricción en bandas y pastillas de freno, entre otros.

Análisis del producto

Descripción:	Caucho Vulcanizado pulverizado
Humedad:	2,0 % Máximo
Densidad:	0,47 gr/
Forma Física:	Gránulos de forma irregular

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD (FDS)
(ISO 11014-1 / ANSI Z 400.1-1998 / 2001/58/EC)



Negro de Humo

Fecha de revisión: 30/06/2015
Reemplaza: 08/05/2015

1. IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTO

Información sobre el producto: Cumple con el Sistema Global Armonizado (SGA)

Nombre del producto (tal como se utiliza en la etiqueta del producto): Negro de Humo - Grados N-120, N-220, N-234, N-326, N-330, LH30, N-339, N-351, N-550, N-650, N-660, N-683, N-762, N-774, IRB #8, Negros satinados (Grados SBX)

Reglamento REACH (CE) No. 1907/2006, Registro de Continental Carbon No. A5736998-02
No. de expediente en el registro REACH: 01-2119384822-32-0018, del 29/01/2010

- Fabricante/proveedor: CONTINENTAL CARBON COMPANY
16850 PARK ROW
HOUSTON, TX, 77084 (EE.UU.)
Tel: 1-281-647-3700
Fax: 1-281-647-3707
- Número teléfono de EHS (junes - viernes, 7:30 a 16:00 -Hora Central):
Oficina: 281-647-3858
Móvil: 713-501-0617
- Si llama desde fuera de Estados Unidos utilice el código del país (01)
Números de emergencia opcionales:
CHEMTREC: 1-800-424-9300 (EE.UU.)
CANUTEC: 613-996-6666 (Canadá)
- Uso de la sustancia/preparación
Se utiliza como relleno en productos de caucho y como pigmento en polímeros y tintas de impresión.
No se recomienda como pigmento para tatuaje humano.



STRUKTOL[®] A 80, A 82, A 86

PEPTIZERS AND PROCESSING ADDITIVES FOR NATURAL & SYNTHETIC RUBBER

COMPOSITION

Blend of organo-metal complexes, other peptizing agents, organic and inorganic dispersing agents.

PROPERTIES	A 80	A 82	A 86
Appearance	blueish-grey pastilles	blueish-grey pastilles	blueish-grey pastilles
Ash Content (% max.)	21.5	30	18.1
Dropping Point (°C)	82-94	48-58	49-61
Specific Gravity	1.10	1.43	1.26
Physiological Behavior	refer to safety data sheet		
Storage Stability	at least 1 year under normal storage conditions		
Packaging	25 kg. PE bags		

RECOMMENDATIONS FOR APPLICATION

STRUKTOL[®] A 80, A 82 and A 86 are used as a combination peptizing and processing additive which is effective in natural and synthetic rubber.


All products are effective on the mill at temperatures above 80°C and in the internal mixer up to 160°C.

STRUKTOL[®] A 80 and A 82 are easily dispersed in rubber due to their high content of dispersing agent.

STRUKTOL[®] A 86 contains 4 times the amount of active substance compared to STRUKTOL[®] A 80 and A 82 and can be used at correspondingly lower levels.

DOSAGE

STRUKTOL[®] A 80: 0.8 - 2 phr, STRUKTOL[®] A 82: 0.8 - 2 phr, STRUKTOL[®] A 86: 0.2 - 0.5 phr

	FICHA TÉCNICA	Código: GT-F-40
		Fecha: 06/08/2018
	Versión: 03	Página: 1 de 1

Número de revisión: 001 Declaración de fecha de revisión: 08/08/2018
Título: ÁCIDO ESTEARICO 2P

Nombre químico: Ácido esteárico.
Otros nombres: Ácido n-octadecanoico, Ácido 1-heptadecanocarboxílico.
Fórmula Química o Componentes: C₁₈H₃₆O₂
CAS: 57-11-4 **UN:** N.A **Calidad:** Técnica
Descripción: Sólido blanco, sin olor y ceroso; olor y sabor ligeros, que recuerdan al del sebo.
Vencimiento: 2 Años.

1. MANEJO Y APLICACION

Lubricantes, productos químicos, revestimientos, envases para alimentos, aditivos para alimentos, formulaciones de caucho, productos farmacéuticos y cosméticos, estearatos y secantes de estearatos, jabones, betunes para el calzado, pulimentos para metales.

2. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

Sustancias Incompatibles: Bases fuertes, agentes oxidantes fuertes.

Parámetro	Unidad	Especificación
Índice de acidez	mgKOH/g	209,0 – 214,0
Índice de saponificación	mgKOH/g	210,0 – 215,0
Índice de yodo	g/100g	4,00 Máx
Materia Insaponificable	%	0,40 Máx.
Ácido mirístico	%	3,50 Máx.
Ácido pentadecanoico	%	1,50 Máx.
Ácido palmítico	%	25,00 – 40,00
Ácido margárico	%	4,50 Máx.
Ácido esteárico	%	50,00 – 68,00
Ácido oleico	%	1,00 Máx.
Ácido nonadecanoico	%	0,90 Máx.
Ácido araquídico	%	1,20 Máx.

3. PRECAUCIONES

Condiciones de almacenamiento: Almacene en un lugar fresco, seco y bien ventilado. Lejos de fuentes de calor, ignición y de la acción directa de los rayos solares. Separar de materiales incompatibles tales como agentes oxidantes, reductores y bases fuertes.

Precauciones: Puede causar irritación al contacto directo con la piel, ojos o cualquier otra vía de exposición. Utilizar elementos de protección personal.

Nota: El uso final del producto es responsabilidad directa del cliente, la información consignada en este documento es sólo de carácter ilustrativo y fue tomada de distintas fuentes bibliográficas por nuestro departamento técnico. Estos datos no representan responsabilidad legal alguna y no eximen al comprador de hacer sus propios análisis e investigaciones.

Productos Químicos al por Mayor y al Detalle – Artículos para Laboratorio y Reactivos
 Implementos de Protección Personal – Fragancias y Sabones – Productos para el Aseo y Limpieza
 Dirección: Cra. 52 No 6 Sur (Medellín) – Colombia PBX: (+57) (4) 444-8787
 E-mail: serviciocliente@protokimica.com Web: www.protokimica.com

STERLING® V carbon black



GENERAL DESCRIPTION

STERLING® V carbon black is a pelleted semi-reinforcing material introduced by Cabot Corporation in the late 1960's. It conforms to ASTM N550 carbon black target values, and is of the class previously known as General Purpose Furnace or "GPF". The surface area and structure of STERLING V carbon black is in-between that of carbon black grades ASTM N752/N772/N774 and ASTM N550.

PROPERTY	TEST METHOD (ASTM)	UNITS	TYPICAL VALUE
Iodine adsorption number	D1510	mg/kg	38
Oil absorption number (OAN)	D2414	ml/100g	90
OAN after crushing (COAN)	D3403	ml/100g	73
STSA surface area	D6558	m ² /g	36


PERFORMANCE FEATURES

STERLING V carbon black has colloidal properties that lead to moderate rubber reinforcement and low hysteretic properties. The product has low impact on compound viscosity and the phr loading capability is one of the highest for the standard ASTM carbon black series. These characteristics make STERLING V carbon black particularly suited for rubber applications which do not require very high reinforcement, but will benefit from good dynamic properties, low heat build-up, good elasticity and good processing.

STERLING V carbon black is used in a wide range of rubber applications and is one of the most commonly used semi-reinforcing products in tire applications.

TYPICAL APPLICATIONS

- Industrial Rubber Products
 - Engine mounts
 - Seals and gaskets
 - Hose linings
- Tires
 - Inner liners
 - Sidewalls and ply compounds in passenger car tire
 - Under-treads and tubes

	LATEXPORT S.A.S.	Fecha Última Versión 01/02/2017
	FICHA TÉCNICA LATEX DE CAUCHO NATURAL CENTRIFUGADO H.A. AL 60% (w/w)	VERSION No.1

1. ASPECTOS GENERALES

Propiedad	Característica
Nombre	Látex de Caucho Natural Centrifugado, 60 % (w/w), amonio grado HA.
Número de CAS	9003-31-0
Punto de ebullición	100 °C (fase de vapor)
Solubilidad en agua	Miscible
Apariencia	Blanco
Olor	Ligeramente a amoníaco

2. ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

PROPIEDADES: Es un líquido de color blanco marfil con ligero sabor dulce, que se obtiene del árbol *Hevea brasiliensis*; soluble en agua en todas sus partes. Por su contenido intermedio de amoníaco a temperaturas ordinarias libera levemente vapores de amoníaco, favoreciendo el ambiente en las empresas que lo utilizan en sus procesos de manufactura o comercialización.

USOS: Fabricación de guantes, adhesivos, recubrimientos textiles e impregnación, aislamientos eléctricos, vulcanización de llantas, suelas para calzado, y preservativos entre otros productos que son elaborados en látex de caucho natural por técnicas de inmersión, vacado, contacto o aspersión.

PROPIEDADES	ESPECIFICACIONES PARA LIBERACIÓN ¹
Contenido de caucho seco, (DRC), % mínimo.	60.0 %
Contenido de sólidos totales, (TSC), % mínimo.	61.3 %
Contenido de sólidos No caucho, % máximo	2.0 %
pH (estándar interno no especificado en norma)	9.50 – 10.50
Viscosidad (estándar interno, copa EZ # 2), cP	75 – 125
Estabilidad mecánica, segundos, mínima	650
Alcalinidad total calculada como amoníaco, (NH ₃), %	0,60 mínimo – 0,85 máximo
Contenido de material coagulado, % máximo	0.050 %
Contenido de lodos, % máximo	0,10 %
Densidad (estándar interno no especificado en norma)	950 g/L
Numero de KOH, máximo	0.80
Contenido de cobre y manganeso, % máximo de TSC.	0.0008 %
Color en la inspección visual	Blanco, no hay azul o gris notorio
Olor	No hay olor de putrefacción

3. CRITERIOS DE LIBERACIÓN

Látex de caucho natural centrifugado por Latexport S.A.S, grado XA, 100% origen colombiano. Producto libre de TMTD, lo cual evita el manchado de productos claros por uso de sistemas de aceleración de vulcanización tipo carbamatos o mercaptos.

4. MANEJO DEL PRODUCTO

Revisar hoja de datos de seguridad del producto.

¹ Especificaciones basadas en las Norma Técnica Colombiana, NTC 5971-12, y la Norma ASTM D1076-14

ELABORO	COORDINADOR LABORATORIO CONTROL CALIDAD	APROBO	GERENTE DE ÁREA TÉCNICA Y PRODUCCIÓN	Página 1 de 1
---------	---	--------	--------------------------------------	---------------

Vulkacit[®] Merkpto/C

Product Description	2-mercaptobenzothiazole (MBT)
Supply Form	yellowish white powder, low dust

Product Characteristics

Property	Nominal Value	Unit	Test Method
Initial melting point	≥ 174.0	°C	ASTM D 1519 A
Final melting point	≤ 184.0	°C	ASTM D 1519 A
Assay	≥ 94.0	%	ASTM D 1991
Ash content	≤ 0.5	%	ASTM D 4574
Volatile matter	≤ 0.3	%	ASTM D 4571 (15 - 23)
Oil content	1.5 ± 0.5	%	32 A
Sieve residue (0.063 mm)	≤ 0.5	%	ASTM D 5461

Other Product Features

Property	Typical Value
Density (at 20 °C)	1.4 g/cm ³
Packaging	20 kg paper bags stacked on pallets
Storage Life/Conditions	2 years from date of production, keep cool (approximately 25 °C) and dry in closed original packaging

Vulkacit® CZ/C

Product Description Supply Form


N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide (CBS)
white to grayish powder, low dust

Product Characteristics

Property	Nominal Value	Unit	Test Method
Initial melting point	≥ 98.0	°C	ASTM D 1519 A
Final melting point	≤ 107.0	°C	ASTM D 1519 A
Assay	≥ 95.0	%	ASTM D 4936 (MBT)
Ash content	≤ 0.3	%	ASTM D 4574
Volatile matter	≤ 0.3	%	ASTM D 4571 (15 - 23)
Free amine	≤ 0.4	%	ASTM D 4936 (MBT)
Sieve residue (0.063 mm)	≤ 0.5	%	ASTM D 5461
Insoluble in methanol (binder corrected)	≤ 0.5	%	ASTM D 4934
Oil content	1.5 ± 0.5	%	32 M

Other Product Features

Property	Typical Value
Density (at 20 °C)	1.3 g/cm ³
Packaging	20 kg paper bags stacked on pallets
Storage Life/Conditions	1 year from date of production, keep cool (approximately 25 °C) and dry in closed original packaging

	FICHA TÉCNICA	Código: GT-F-40
	Versión: 03	Fecha: 06/08/2018
		Página: 1 de 1

Número de revisión: 001 Declaración de fecha de revisión: 08/08/2018
Título: BENTONITA

Fórmula Química o Componentes: Este producto comúnmente conocido como Bentonita, es un mineral de alta superficie específica basado en una arcilla en estado natural de la familia esméctica, cuyo principal componente mineralógico es la montmorillonita, es un silicato de aluminio hidratado, en el cual algunos de los átomos de aluminio y silice, son reemplazados por otros átomos como el magnesio y el hierro.

CAS: 1302-78-9

UN: N.A.

Calidad: Técnica

Descripción: Es un aluminosilicato (arcilla) hidratado natural, su color varía de café claro, amarillo verdoso a casi café oscuro.

Vencimiento: Este producto nunca caduca, ya que es un mineral.

1. MANEJO Y APLICACION

Se utiliza en todos de perforación de pozos petrolíferos, agente ligante en arenas de fundición y en la formación de pastillas de mineral de hierro, cemento para paredes de canales, cementos para tuberías de entubación en pozos de petróleo, espesante en grasas lubricantes y composiciones Incombustibles, cosméticos, agentes decolorantes, relleno en cerámica, refractarios y recubrimientos de papel, modificador de asfalto, abrillantadores y abrasivos.

2. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

Parámetro	Unidad	Especificación
Humedad (105 °C)	%	12 Máx.
Hinchamiento	mL	23 Min.
pH	-	10.5 Max.
Pasante malla 200	%	80 Min.

3. CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO Y PRECAUCIONES

Condiciones de almacenamiento: Producto a granel puede ser almacenado en un silo sin problemas, si las condiciones son sacos, sacos de papel pueden ser almacenadas bajo techo, este producto tiene una vida útil sin límite.

Precauciones: Este producto es de mínima toxicidad, no daña si es ingerido, no irritante a la piel, irritación moderada a los ojos puede ser causada si se expone por tiempos prolongados. Si se expone a respirar a concentraciones excesivas por tiempos prolongados, el polvo puede causar daños a los pulmones.

Nota: El uso final del producto es responsabilidad directa del cliente, la información consignada en este documento es sólo de carácter ilustrativo y fue tomada de distintas fuentes bibliográficas por nuestro departamento técnico. Estos datos no representan responsabilidad legal alguna y no eximen al comprador de hacer sus propios análisis e investigaciones.

Productos Químicos al por Mayor y al Detall – Artículos para Laboratorio y Reactivos
 Implementos de Protección Personal – Fragancias y Sabones – Productos para el Aseo y Limpieza
 Dirección: Cra. 52 No 6 Sur (Medellín) – Colombia PBX: (+57) (4) 444-8787
 E-mail: servicioalcliente@protokimica.com Web: www.protokimica.com



Struktol Company of America

201 E. Steels Corners Road • P. O. Box 1649
Stow, Ohio 44224-0649 • www.struktol.com
Phone (330) 928-5188 • Fax (330) 928-8726

TECHNICAL DATA

STRUKTOL® SU 95AF

PREPARATIONS OF SOLUBLE SULFUR

COMPOSITION

Sulfur	95%
Organic Dispersing Agent	5%

<i>TYPICAL PROPERTIES</i>	<i>SU 95AF</i>
Appearance	Powder
Flash Point (°C)	207
Specific Gravity (g/cm ³)	1.92
Physiological Behavior	Refer to safety data sheet
Storage Stability	At least 2 years under normal storage conditions
Packaging	55 lb. PE bag

RECOMMENDATIONS FOR APPLICATION

STRUKTOL® 95AF are coated soluble sulfurs containing dispersing agents and wetting agents.

Incorporation and dispersion of the sulphur takes place without formation of agglomerates and local concentrations. Development of dust as well as electrostatic charges of the sulphur are avoided thus providing greater production safety as regards to possible risks of fire or explosion.

Struktol coated sulfurs can be applied in any natural rubber and synthetic rubber compound that is sulfur cured. The dispersing agents used have no influence on cure and do not discolor the vulcanizate.

DOSAGE

1 phr

FDA STATUS

STRUKTOL® SU 95AF is sanctioned for use by the Food and Drug Administration (FDA) in a number of applications, listed in the following section of Title 21 of the Code of Federal Regulations:

177.2600 Rubber articles intended for repeated use

(02/15/08)PAD/mm

The information herein is believed to be reliable, but is presented without guarantee or warranty, express or implied. Nothing contained herein is to be construed as a recommendation for any use which is in violation of an existing patent.