

Materiales compuestos elaborados a partir de desechos de cuero

TOMÁS J. MADERA SANTANA,* ROLANDO RÍOS SOBERANIS Y FLAVIO S. VÁZQUEZ MORENO**

Production of Composite Materials from Leather Wastes

Abstract. *In this experiment the physical characteristics and mechanical properties of different composite materials produced from leather waste generated by the shoe industry in Leon, Guanajuato, Mexico, and two polyvinyl chloride (PVC) resins were determined. Two of the physical characteristics of these composites are: high water absorption rates without significant increase in thickness and an excellent resistance to friction under humid conditions, superior to that of totally synthetic materials. The mechanical properties of composites produced from transparent PVC are: a higher resistance to tension, compared with the other PVC resin. In conclusion, the composites show very promising perspectives for a possible use in the production of leather substitutes and other synthetic materials in the shoe industry.*

Introducción

El cuero es un material que se obtiene a partir del curtido de la piel de los animales. Este último es un tratamiento que tiene por objeto estabilizar y proteger la piel de la descomposición. De hecho, el cuero está formado por un tejido fibroso, el cual se integra por haces de filamentos trenzados entre sí para obtener mayor resistencia (figura 1). La fibra elemental es a su vez un conjunto de hilos finos constituidos por moléculas de colágeno (Bailey, 1992: 362; Thorstensen, 1985: 24). El cuero es utilizado ampliamente en la fabricación y confección de diversos artículos, los cuales se encuentran muy relacionados con la comodidad, la moda y el buen gusto.

Se llama cuero para corte, en la industria del calzado, al material que ha recibido los procesos de raspado, grabado y acabado. Durante estos procesos de manufactura se generan cantidades considerables de remanentes o recortes de cuero, los cuales, por sus dimensiones, no pueden utilizarse. Este es el caso particular de los residuos de cuero que se producen durante la fabricación de zapatos. Esta

industria se caracteriza por emplear una gran variedad de cueros con acabados y grosores diferentes. Por otro lado, debido a las características que exhiben los materiales presentados en este trabajo, se les podría considerar como alternativa para reemplazar al cuero natural. Los estudios efectuados sobre estos materiales han permitido establecer algunas de sus características y propiedades en comparación con otros sustitutos del cuero utilizados por la industria peletera (Madera-Santana, 1990; Ríos, 1992).

I. Parte Experimental

Materiales

Se prepararon en total ocho compuestos a partir de cuatro tipos de recortes de cuero y dos diferentes formulaciones de resinas de PVC. En la tabla 1 se presenta una descripción de los materiales compuestos preparados en este trabajo.

Características de los cueros utilizados

Los tipos de recorte fueron de Nappa y Torito, los cuales se obtuvieron de los desechos de la fábrica de calzado Chavita, S. A. Ambos presentan un acabado negro, aunque la superficie del primero es lisa y la del segundo rugosa. Los dos cueros restantes, Torito tamboreado y Cabra negra, fueron también obtenidos similarmente de la fábrica de calzado Vel-Mar, S. A. Ambos poseen características

* Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C. Unidad de Materiales. Apdo. Postal 87, Cordemex, C. P. 97310, Mérida, Yucatán, México. Teléfono: (99) 81 39 61 y 81 39 23, fax: 81 39 00.

Correo electrónico: tmadera@ciq.yicy.mx

** Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Departamento de Polímeros. Paseo Colón esq. con Paseo Tollocan. C. P. 50000, Toluca, México. Teléfono: (72) 17 41 20, fax: 17 38 90.

Correo electrónico: fsvm@coatepec.naemex.mx



FIGURA 1. MICROFOTOGRAFIA DE LA ESTRUCTURA MICROFIBRILAR DE FIBRAS CORTAS DE CUERO.

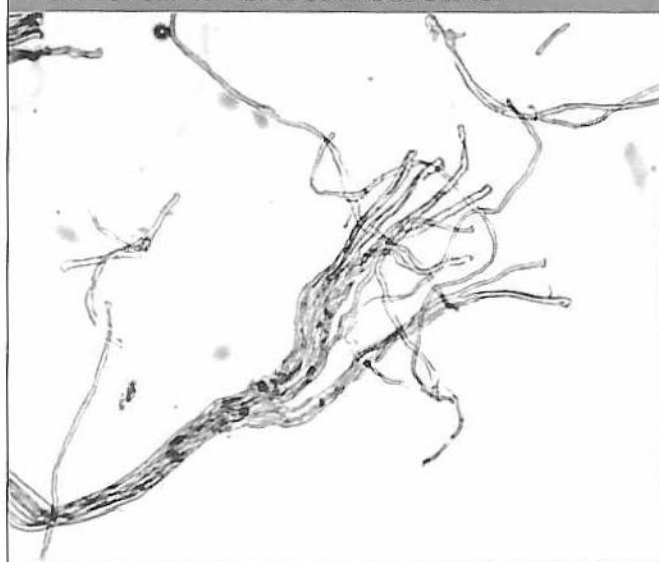


TABLA 1

MATERIALES COMPUESTOS EXPERIMENTADOS		
TIPO DE CORTE	RESINA	CÓDIGO
NAPPA (A)	PVC BLANCO (1)	A1
	PVC TRANSPARENTE (2)	A2
TORITO (B)	PVC BLANCO (1)	B1
	PVC TRANSPARENTE (2)	B2
TORITO TAMBOREADO (C)	PVC BLANCO (1)	C1
	PVC TRANSPARENTE (2)	C2
CABRA NEGRO (D)	PVC BLANCO (1)	D1
	PVC TRANSPARENTE (2)	D2

TABLA 2

ANÁLISIS	TIPO DE CUERO			
	A	B	C	D
CENIZAS (%)	3.97	4.47	5.09	5.36
CR ₂ O ₃ (%)	2.8	3.08	3.26	2.68
PROTEÍNAS (%)	1.42	1.42	1.45	1.25
EXTRAÍBLES (%)	11	9.65	8.96	5.24
PH	3.64	3.48	3.44	3.31
HUMEDAD (%)	10.43	10.92	11	10.1
TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN (°C)	292.3	309.7	307.6	295.4

físicas diferentes. Los recortes de Torito tamboreado presentan un acabado con superficie rugosa y coloración negra en ambos lados (superficie y carnaza). Los recortes de Cabra negra son de una piel más delgada, con un acabado superficial liso también de color negro, su grosor es más delgado que el de las muestras anteriores, además de que por el lado de la carnaza, ésta conserva el color gris del curtido.

Caracterización química de los materiales

Con el objeto de tener una clara y adecuada información acerca de la naturaleza y las condiciones de los recortes, se procedió a su análisis químico. Estos resultados se presentan en la tabla 2. Los procedimientos y técnicas utilizadas se basan en las normas de la ASTM (ASTM, 1984).

Las caracterizaciones efectuadas a las resinas de PVC se orientaron a la determinación y cuantificación de los plastificantes presentes, al contenido de aditivos y a la estabilidad térmica de ambas resinas. La tabla 3 presenta los resultados de la caracterización de la matriz polimérica.

Preparación de los materiales

Cada muestra de recorte fue molida con un molino de cuchillas y posteriormente secada en una estufa de convección a 105 °C. El proceso de incorporación de las fibras de cuero en la matriz se efectuó en una cámara de mezclado tipo Bambury de la marca Brabender. La temperatura y la velocidad de mezclado fueron de 180 °C y 50 revoluciones por minuto (rpm), respectivamente. El tiempo de mezclado fue de 10 minutos. Enseguida, el compuesto mezclado fue laminado en una prensa hidráulica, con un molde de acero inoxidable de 150 x 150 mm y 2 mm de espesor. Finalmente, se cortaron probetas de tipo IV, de acuerdo con la norma ASTM D-638, con un cortador rotatorio marca Vacuum-Router modelo V-072.

Caracterización física del material compuesto

1. *Absorción de agua estática.* Se cortaron muestras del material compuesto de 10 x 50 mm, que fueron sumergidas en viales que contenían 20 cm³ de agua destilada durante periodos de 5 minutos a 24 horas. Posteriormente, las muestras fueron retiradas y secadas superficialmente. Por diferencia de pesos se estableció la cantidad de agua absorbida.

2. *Desorción de agua.* Las muestras anteriores, después de haber sido utilizadas para la determinación de agua estática, fueron secadas a temperatura ambiente (25 °C y 60% de humedad relativa H. R.) durante un periodo de 8 h. Finalmente, por diferencia de pesos, se determinó la cantidad de agua que el material era capaz de desorber.

3. *Prueba de resistencia a la fricción.* Esta prueba se efectuó a muestras de 120 x 50 mm, colocadas en un equipo diseñado para este fin. Las muestras ensayadas fueron friccionadas en fieltro de lana sujeto a un dedo metálico. El valor estándar para la determinación de la resistencia a la fricción en materiales sustitutos de cuero debe ser de 1,000 frotos en húmedo y 2,000 en seco.

4. *Determinación del esfuerzo máximo y módulo elástico.* Estos parámetros mecánicos se midieron con una máquina universal de pruebas mecánicas, marca INSTRON modelo 1125. Se empleó una celda de carga de 500 kg y la velocidad de estirado fue de 10 mm/min.

II. Resultados y discusión

Caracterización química de los materiales empleados

En la tabla 2 se presentan los resultados de la caracterización química realizada a los recortes de cuero. Se observa que éstos poseen un grado satisfactorio de curtido como lo confirman sus valores de contenido de óxido de cromo (Cr_2O_3), los cuales se hallan en un rango de 2.5 a 5% en peso. También es posible apreciar que las muestras presentan un porcentaje similar de proteínas, a excepción de la muestra D. Por otra parte, es importante cuantificar el contenido de grasas y lubricantes presentes, pues en los tratamientos de acabado del cuero estas sustancias son incorporadas con el fin de impartirle mayor flexibilidad y suavidad. Los resultados de esta prueba revelan que existe más cantidad de grasas en la muestra A y menos en la muestra D. La presencia de grasas y lubricantes en los filamentos de cuero afectan la interacción entre las fibras de cuero y la matriz, así como el grado de adhesión interfacial.

Otra característica de las muestras es no presentar signos de envejecimiento. Lo anterior se comprobó a través de las pruebas de pH, cuyos valores fueron inferiores a 5. Este último valor se considera el límite, debido a que a pHs mayores a 5 se aprecia que el cuero envejece y es atacado por hongos y bacterias. Mediante el análisis termogravimétrico realizado a cada una de las muestras de cuero, fue posible determinar la temperatura de descomposición de éstas. Tal temperatura fue superior a los 250 °C en todos los casos, por lo que a la temperatura de mezclado no se produce la descomposición de las fibras de cuero (figura 2).

Los resultados de la caracterización química de ambas resinas de PVC son presentados en la tabla 3. La resina que tuvo mayor porcentaje de plastificantes y aditivos fue el PVC blanco. En cuanto a los resultados de la determinación del peso molecular llevada a cabo por cromatografía de permeación en gel (GPC), se observó que ambas resinas son de bajo peso molecular relativo (<90,000 g/mol). Los espectros de infrarrojo han indicado las bandas características del policloruro de vinilo, y por comparación con otros espectros se han podido confirmar las bandas particulares de la resina de PVC (Madera, 1990). A través del análisis termogravimétrico se determinó la temperatura de descomposición de las resinas, la cual en ambos casos fue superior a los 250 °C. Dada la cantidad de plastificante presente en las dos resinas, se pudo observar por calorimetría diferencial de barrido (DSC) que la temperatura de transición vítrea se desplaza de 75-80 °C (resina pura) a valores cercanos a -48 °C. El plastificante presente en estas resinas de PVC tiene por objeto mejorar las condiciones de procesabilidad del polímero.

Caracterización del material compuesto

En las figuras 3 y 4 se muestra el comportamiento de absorción de agua con el tiempo. En la figura 3, observamos que las muestras A1 y C1 absorbieron mayor cantidad de agua al tiempo máximo de inmersión. Un comportamiento similar ha presentado las muestras B2 y C2 en la figura 4. En general, los materiales formulados con la resina del PVC transparente absorben mayor cantidad de agua a menor tiempo de inmersión. A las 8 horas de inmersión, estos materiales presentan una mayor dispersión en los valores del porcentaje de agua absorbida, en comparación con las cantidades correspondientes a las formulaciones con las resinas de PVC blanco. A las 24 horas de inmersión todos los materiales indican una absorción de agua superior a 18% en peso. Los compuestos elaborados con los recortes de cuero (C), tuvieron una impregnación superior a 20% en peso.

FIGURA 2. TERMOGRAMAS DE LOS DOS TIPOS DE RECORTES DE CUERO: NAPPA (A) Y TORITO (B).

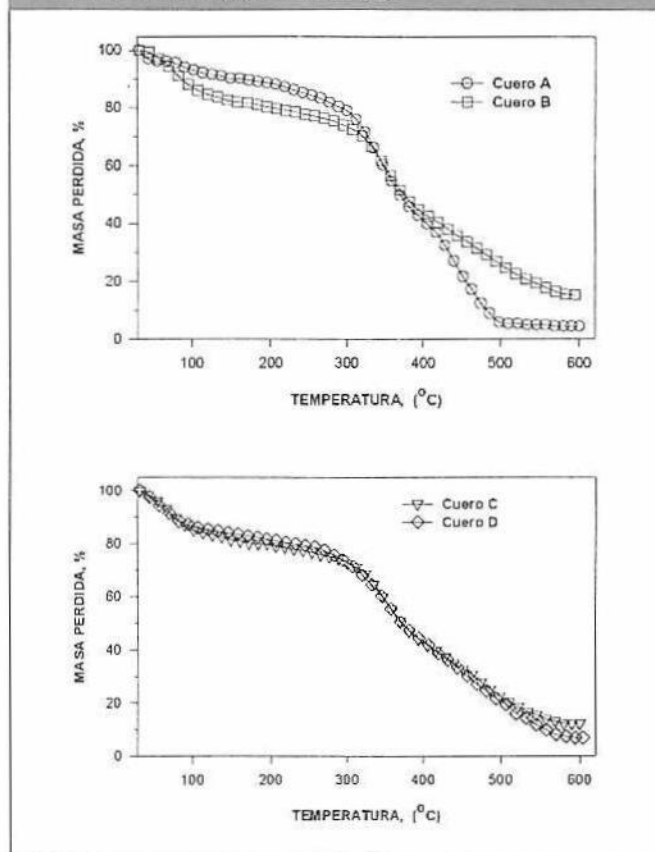


TABLA 3

RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA REALIZADA A LAS RESINAS DE POLICLORURO DE VINILO

ANÁLISIS	PVC BLANCO (1)	PVC TRANSPARENTE (2)
PLASTIFICANTES (%)	46.1	45.66
ADITIVOS (%)	4.41	0.51
RESINA PURA (%)	49.58	53.83
PESO MOLECULAR (Mw)	74,070	86,880
TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN (°C)	260.3	265.26

En la tabla 4 se hallan los resultados de las pruebas físicas a las que fueron sometidos los diferentes compuestos formulados. Los materiales cumplieron con todos los estándares de los exámenes a los que fueron sometidos. Los compuestos que presentaron una absorción mayor al 10% en un periodo de 8 horas fueron A1, A2, B1, B2, C1 y C2; las muestras D1 y D2 indicaron lo contrario. Otra característica física que se determinó fue la desorción de agua, para la cual todos los materiales superaron el mínimo permitido. Este atributo está estrechamente relacionado con la capacidad que tiene el material compuesto para liberar el agua que hay en él. La

velocidad de desorción es otra variable que debe observarse con particular interés. El mínimo tiempo permitido para la medición de esta desorción está fijado en 8 horas a las condiciones de 25 °C y 60% de humedad relativa. En la propiedad de resistencia a la fricción, el compuesto cumplió adecuadamente con la norma establecida de estas pruebas en sus dos modalidades seco y húmedo. Esta prueba ha sido efectuada dada la posibilidad de utilizar este compuesto como plantilla de zapatos, la cual presenta situaciones de abrasión continua, sobre todo en estado seco (la puesta del artículo) y en estado húmedo (cuando se retira). Todos los compuestos han sido capaces de soportar 1,000 y 2,000 frotos para los estados seco y húmedo, respectivamente.

Los resultados de los parámetros mecánicos de los materiales revelan que tienen una resistencia a la tensión muy similar a la de la piel sintética. En cuanto a los valores del módulo elástico de los compuestos, éstos están estrechamente relacionados con la concentración de fibra presente. Los valores del módulo han sido muy similares a los de la resina utilizada. Las mezclas formuladas con la resina de PVC blanco han indicado los módulos más bajos (entre 38 y 65 MPa) en comparación con los compuestos formulados con la resina de PVC transparente, cuyos valores sí actúan entre 56 y 81 (MPa). En las figuras 4a y 4b se observan las curvas de esfuerzo-deformación de los materiales formulados. En la figura 4 se aprecia el comportamiento particular de las muestras B1 y D1, y por otro lado el de A1 y C1. A valores bajos de deformación, éstas asumen un comportamiento similar. Sin embargo, a una deformación de 7%, B1 y D1 son 30% más resistentes que las muestras A1 y C1, las cuales son más dúctiles que las primeras. Se percibe que el material D2 (formulado con recorte de cabra negro y PVC transparente) tiene una mayor resistencia a la tensión en comparación con los otros compuestos, mientras que la deformación a la ruptura refleja valores similares a éstos. Por otro lado, A2 (compuesto formulado con Nappa y PVC transparente) es el menos resistente pero ligeramen-

FIGURA 3. EVOLUCION DE LA ABSORCION DE AGUA DE LOS COMPUESTOS FORMULADOS CON RESINA DE PVC BLANCO (A) Y TRANSPARENTE (B).

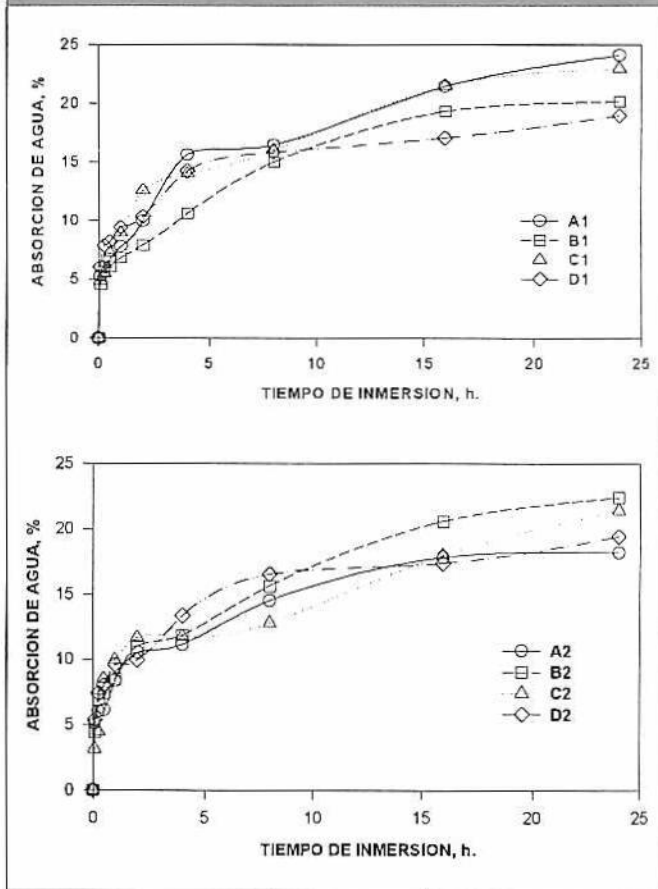


TABLA 4

RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

PRUEBAS	MATERIALES COMPUESTOS							
	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2
ABSORCIÓN DE AGUA (% 8 H)	12.74	17	10.4	17.1	11.6	14.7	7.4	8
DESORCIÓN DE AGUA (% 8 H)	90.6	90	90.8	91	94.2	90.4	86	88.2
RESISTENCIA A LA FRICCIÓN								
* HÚMEDO	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
* SECO	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
ESFUERZO MÁXIMO (MPa)	2.58	2.48	3.75	4.03	2.46	4.79	3.78	5.2
MÓDULO ELÁSTICO (MPa)	46.55	56.25	55.33	54.45	38.2	64.25	47.87	81.32

NOTACIÓN: (A, B, C, D) TIPO DE CORTE; (1) RESINA DE PVC BLANCO, (2) RESINA DE PVC TRANSPARENTE.

te más dúctil que D2. Los compuestos B2 y C2 manifiestan un comportamiento casi similar a valores inferiores a 6% de deformación. A mayores irregularidades C2 se vuelve más resistente (4.79 MPa), pero B2 se muestra ligeramente más dúctil.

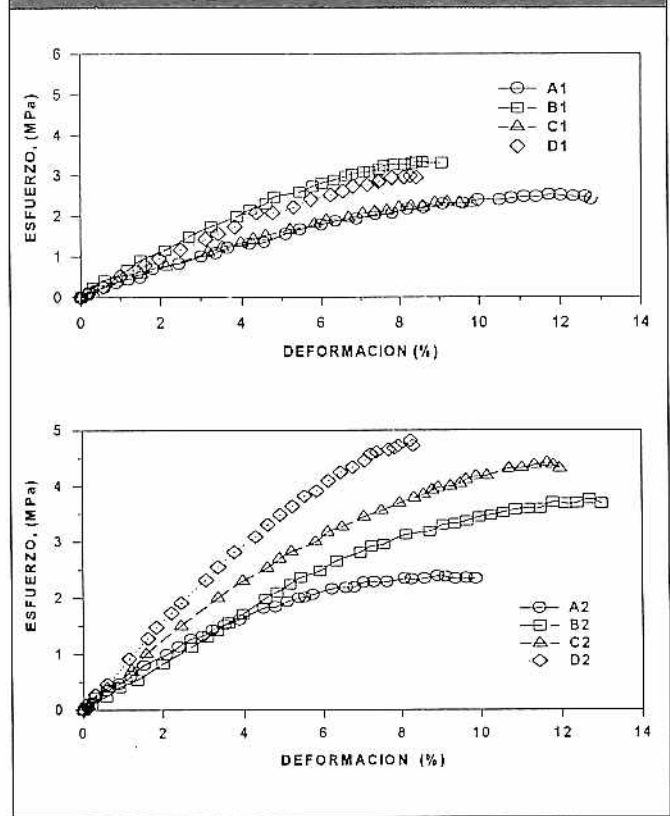
Conclusiones

Se elaboraron materiales compuestos a partir de diferentes recortes de cuero y dos resinas de PVC. Aunque la naturaleza hidrofóbica de la matriz polimérica haría suponer que el compuesto tendría valores muy bajos de absorción, sobresale el hecho de que la mayoría de estos compuestos presentan cantidades de hinchamiento en agua por arriba de 10% después de 2.5 h de inmersión. Si se comparan las muestras de recorte de cuero, se observa que los compuestos preparados con el recorte C tuvieron mejores características físicas (absorción y desorción de agua y resistencia a la fricción).

Con el objeto de poder establecer una diferencia entre los materiales compuestos y un sustituto comercial del cuero natural, se evaluaron las propiedades mecánicas de ambas sustancias. Se encontró que éstas dependen directamente del tipo de la fibra de cuero utilizada, porque los compuestos D1, B2 y C2 fueron más resistentes y flexibles a la vez. Éstos se fabricaron con fibras que presentaron menor cantidad de extraíbles, a excepción de la muestra C.

Los materiales preparados tienen una apariencia muy similar tanto al cuero natural como al de los sustitutos de cuero (Madera-Santana y Márquez-Lucero, 1992; Madera-Santana *et al.*, 1990) y revelan mejores cualidades en comparación con estos últimos. Una característica particular de tales compuestos es la presencia de las fibras obtenidas

FIGURA 4. CURVAS DE ESFUERZO DEFORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS FORMULADOS CON PVC BLANCO (A) Y TRANSPARENTE (B)



de desechos de cuero para corte, generados por la industria del calzado.

La utilización de estos residuos permitirá la adaptación de procesos para el reciclado de una gran cantidad de remanentes de piel para la producción materiales compuestos, los cuales han mostrado que tienen propiedades con las que pueden competir con el mercado de materiales sustitutos del cuero natural. 🏠



BIBLIOGRAFÍA

ASTM (1984). *American Standard Test Method*. Vol. 15. Num. 04.

Bailey, D. (1992). "Leather", en *Encyclopedia of Polymer Science*. H. Mark Editor, 2a. ed. Nueva York, Estados Unidos.

Madera-Santana, T.

_____ (1990). *Estudio de un compuesto cuero-polímero*. Tesis profesional. ITM, Mérida, México.

_____ y Márquez-Lucero, A. (1992). "Desarrollo de un compuesto cuero-polímero", en *Memorias del XVIII Congreso de la Academia Mexi-*

cana de Ingeniería. Academia Mexicana de Ingeniería, Aguascalientes, México.

_____; González-Chi, P. y Herrera-Franco, P. (1990). *Simposium Latinoamericano de Polímeros*. Guadalajara, México.

Ríos Soberanis, R. (1992). *Extrusión de compuestos cuero-PVC*. Tesis profesional. UADY, Mérida, México.

Thörstensen, T. (1985). *Practical Leather Technology*. Robert E. Krieger Publishing Co., 3a. ed., Chicago, Estados Unidos.