



Revista EIA
ISSN: 1794-1237
revista@eia.edu.co
Escuela de Ingeniería de Antioquia
Colombia

Comportamiento fisicoquímico de compuestos de caucho natural al adicionar residuos agroindustriales como cargas reforzantes

Vargas-Isaza, Carlos Andrés; Arbeláez-Vergara, Mayra Yuliana; Sánchez-Manosalba, Claudia Johana; Urrego-Yepes, William

Comportamiento fisicoquímico de compuestos de caucho natural al adicionar residuos agroindustriales como cargas reforzantes

Revista EIA, vol. 16, núm. 32, 2019

Escuela de Ingeniería de Antioquia, Colombia

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=149259728009>

DOI: <https://doi.org/10.24050/reia.v16i32.1214>

Comportamiento fisicoquímico de compuestos de caucho natural al adicionar residuos agroindustriales como cargas reforzantes

Review- Physicochemical behaviour of natural rubber composites when adding agroindustrial wastes as reinforcing fillers.

Revisão - Comportamento físico-químico de compostos de borracha natural aos resíduos aditivos agroindustrial como enchimentos de reforço.

Carlos Andrés Vargas-Isaza carlosvargas@itm.edu.co

Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM), Colombia

Mayra Yuliana Arbeláez-Vergara

mayraarbelaez164284@correo.itm.edu.co

Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM), Colombia

Claudia Johana Sánchez-Manosalba

claudiasanchez103865@correo.itm.edu.co

Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM), Colombia

William Urrego-Yepes williamurrego@itm.edu.co

Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM), Colombia

Revista EIA, vol. 16, núm. 32, 2019

Escuela de Ingeniería de Antioquia,
Colombia

Recepción: 20 Noviembre 2017

Aprobación: 30 Mayo 2019

DOI: <https://doi.org/10.24050/reia.v16i32.1214>

Redalyc: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=149259728009>

Resumen: Se lleva a cabo una revisión de investigaciones cuyo eje de estudio son los compuestos de caucho natural reforzados con cargas obtenidas a partir de residuos pos-industriales como el almidón de patata, bagazo de caña de azúcar, aserrín, cáñamo, tallo de plátano, cáscara de semilla de tamarindo, cascarilla de arroz, sílice obtenida de la cascarilla de arroz, fibra de coco, fibra de hoja de piña, lodo de mármol y ceniza de palma de aceite. Se evalúa para cada carga su composición, métodos de obtención y tratamientos de preparación, su incorporación en la matriz polimérica, las características de vulcanización de las mezclas y las propiedades físicas, químicas, térmicas y mecánicas.

Palabras clave: Caucho natural, residuos agroindustriales, refuerzos, negro de humo, sílice.

Abstract: This work presents a review focused on natural rubber composites reinforced with obtained fillers from agroindustrial wastes like potato starch, sugarcane bagasse ash, wood sawdust, hemp, banana stem fiber, velvet tamarind seed shell, rice husk ash, silica from rice husk ash, coir fiber, pineapple leaf fiber, marble sludge, palm oil ash. The composition evaluation for each filler and methods of obtaining and treatments were evaluated. In addition, the rubber compounding and vulcanization, as well as the physical, chemical, thermal and mechanical properties were analysed.

Keywords: Natural rubber, agroindustrial wastes, reinforcement, carbon black, silica.

Resumo: Este trabalho apresenta uma revisão focada em compósitos de borracha natural reforçados com enchimentos obtidos de resíduos agroindustriais como amido de batata, cinza de bagaço de cana-de-açúcar, serradura de madeira, cânhamo, fibra de caule de banana, casca de sementes de tamarindo de veludo, cinza de casca de arroz, sílica de cinza de casca de arroz, coira fibra, fibra de abacaxi, lodo de mármore, cinzas de óleo de palma. A avaliação da composição para cada enchimento e métodos de obtenção e

tratamentos foram avaliadas. Além disso, foram analisados os compostos de borracha e vulcanização, bem como as propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas.

Palavras-chave: Borracha natural, resíduos agroindustriais, reforço, negro de carbono, sílica.

1. INTRODUCCIÓN

Los residuos industriales y agroindustriales están ocasionando un problema ambiental evidente en Colombia y a nivel mundial, debido a la gran cantidad producida, la cual no tiene una disposición final adecuada, siendo una gran fuente de contaminación. En particular un estudio hecho por la cámara de comercio de la India indica que entre el 60 y 70 % de los desechos agroindustriales son descargados al ambiente sin ningún tipo de tratamiento y solo el restante se emplea para la digestión anaeróbica en regiones como África, Europa del este, América latina y Asia (excepto Japón) (Eastern Research Group et al. 2009).

La tabla 1 muestra datos estadísticos del gran volumen de desechos agroindustriales producidos en diferentes países del mundo (Maiti et al. 2016a), que evidencia la gran problemática mundial relativa al manejo de estos. Los costos tan altos que ocasionan a la industria la disposición de este tipo de materiales, ha hecho que se realicen muchas investigaciones en busca de mitigar el impacto y aumentar el aprovechamiento de estos en aplicaciones para la producción de bioetanol (RosaDomínguez-Bocanegra et al. 2015), butanol (Maiti et al. 2016b), digestión anaeróbica (Zahan et al. 2017), carbonización hidrotérmica (Verónica Benavente et al. 2015), pirólisis (Fernandez et al. 2016), entre otras.

Se busca entonces poder disponer tanto de los residuos que generan alto volumen y por ende mayor dificultad de disposición y los que generan poco volumen, pero generan un alto impacto ambiental. A pesar de las aplicaciones que se han implementado en los últimos años para reutilizar estos residuos, la gran cantidad de estos motiva su uso en otras aplicaciones, donde su función como cargas de refuerzo en materiales compuestos en matrices poliméricas ha comenzado a implementarse. (Santos et al. 2017).(Yeşilay et al. 2017)(Serrano Guzmán & Ruiz 2011) (Ferreira-Leitao et al. n.d.).

1
Tabla 1

Año	País/Continente	Residuos agroindustriales producidos (t * 1000)
2007	Nueva Zelanda	150
2007	Bélgica	1150
2007	República Checa	460
2007	Finlandia	860
2007	Islandia	50
2007	Italia	60.107
2007	Holanda	2390
2007	Noruega	160
2007	Eslovaquia	4490
2003	Bulgaria	50
1999	Reino Unido	84.000
1990	Austria	880
2007	Francia	400
2013	Brasil	324.788
2013	Ucrania	48.226
2003	Dinamarca	369
2009	Austria	112.000
2009	China	1120.000
2009	India	672.000
2007	Japón	90.430
2009	Norteamérica	1456.000

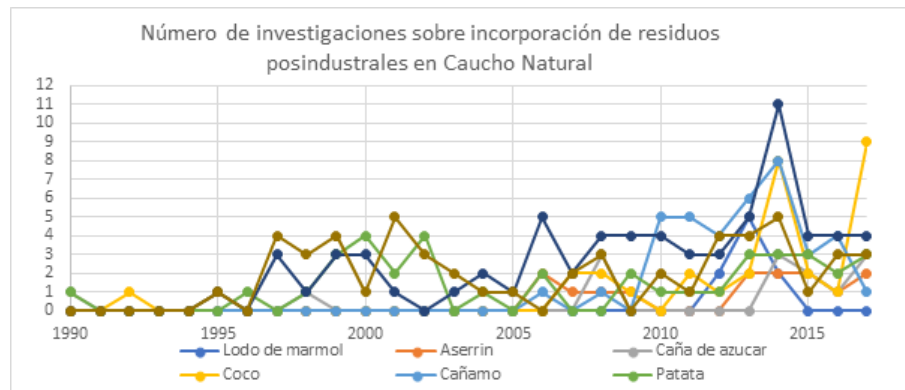
Datos estadísticos sobre la producción de desechos agroindustriales en diferentes partes del mundo.

1 Datos estadísticos sobre la producción de desechos agroindustriales en diferentes partes del mundo.

De acuerdo con lo anterior, se ha encontrado que los residuos posindustriales, tratados o no tratados, son utilizados como refuerzos al ser adicionados en matrices de caucho, específicamente en el caucho natural; por lo tanto, han sido objeto de investigaciones durante las últimas décadas. La mayoría de las industrias del sector cauchero utilizan principalmente dos tipos de cargas comerciales, las cuales son el negro de humo y la sílice (Posada-correa et al. 2014; Patnaik & Brown 2010; Pongdong et al. 2015; Ahmed, Nizami & Raza 2013; Kaewasakul 2013b), la primera carga utilizada para la fabricación de artículos en tonalidades oscuras y la segunda en artículos blancos o de colores; sin embargo, se busca la sustitución de estas cargas comerciales por residuos obtenidos en los diferentes procesos agroindustriales que generan en muchos casos impactos ambientales negativos, logrando de esta manera la incorporación de nuevas cargas de residuos industriales y agroindustriales al caucho natural obteniendo mejoras en su rendimiento tecnológico y comportamiento fisicomecánico.

Las figuras 1 y 2 muestran un consolidado del número de investigaciones realizadas en los últimos 27 años para algunas de las cargas alternativas obtenidas a partir de desechos industriales y para las cargas comerciales más utilizadas respectivamente. Se observa que, si bien los desarrollos e investigaciones en caucho natural reforzados con negro de humo y sílice son superiores con respecto a los refuerzos a partir de

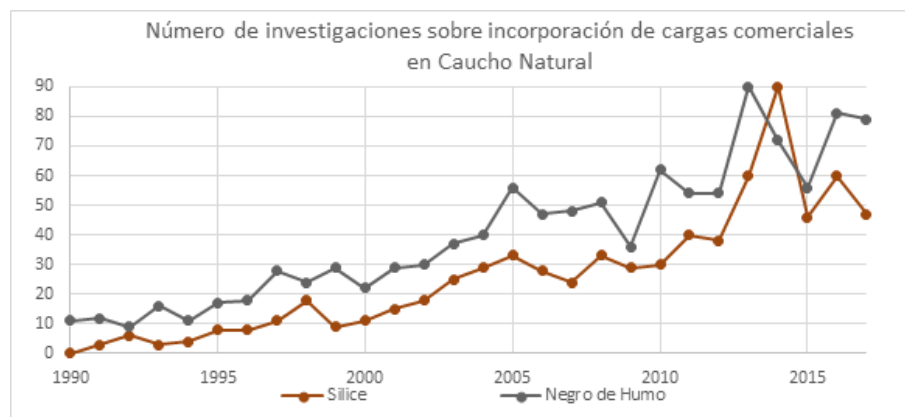
residuos industriales, se observa un crecimiento en investigaciones con estos últimos.



1

Figura 1

Número de investigaciones relacionadas con el uso de residuos como cargas en caucho natural (Scopus).



2

Figura 2

Número de investigaciones relacionadas con el uso de cargas comerciales en caucho natural (Scopus).

El propósito del presente trabajo es presentar una recopilación y análisis de los diferentes residuos agroindustriales empleados como refuerzos para compuestos de caucho natural. En este sentido, para cada residuo se discrimina su composición, método de obtención y el tratamiento que requieren previo a su incorporación en la matriz de caucho natural. Posteriormente, se establecen los diferentes procesos de incorporación de estos refuerzos en el caucho natural y finalmente, se realiza un análisis comparativo de propiedades de los diferentes compuestos de caucho natural obtenidos.

2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y TRATAMIENTO DE LAS CARGAS

Un material compuesto elastomérico consiste en la obtención de un nuevo material al mezclar un caucho con algún tipo de carga, buscando en todos los casos obtener mejores propiedades que el elastómero sin refuerzo. El material compuesto está constituido por una matriz o

material ligante, en el caso del presente estudio caucho natural (NR), y además por un refuerzo, que en el caso de la presente revisión son residuos posindustriales y agroindustriales. Los refuerzos o cargas tienen como propósito aumentar las propiedades mecánicas, generar cambios superficiales y en la medida de lo posible generan disminución de costos. (Imanah & Okieimen 2003)

Los residuos que son estudiados en el presente trabajo y que son incorporados al caucho natural (NR) pueden ser obtenidos de diferentes formas, en muchos casos estas cargas se obtienen de residuos industriales que tienen una difícil disposición o en algunos casos en que dicha disposición es muy costosa. Algunas cargas utilizadas se pueden adicionar a la matriz sin ningún tratamiento previo, pero en muchos de casos, antes del proceso de mezclado deben ser sometidas a un tratamiento físico, químico, térmico, entre otros. (Hashim et al. 2017)

La interacción de la carga y el caucho natural depende de características como la composición química de la carga, la afinidad con el caucho y la química superficial; además de factores como el tamaño y la forma de las partículas que constituyen la carga y por lo tanto del área superficial de las mismas.

En la tabla 2 se pueden observar los métodos de obtención de algunos de los residuos agroindustriales que se utilizan como carga en el caucho natural y adicionalmente los tratamientos previos a los que son sometidas antes de ser mezcladas e incorporadas en la matriz de caucho natural. Muchos de los tratamientos superficiales o de modificación química que se les hacen a las cargas mejoran notablemente la interacción con la matriz de caucho natural, esta afinidad mejora el rendimiento tecnológico de los compuestos.

2

Tabla 2

CARGA	MÉTODO DE OBTENCIÓN Y TRATAMIENTO
Almidón de patata	En este caso, se prepararon nano cristales de almidón de patata mediante la hidrólisis de polvo de almidón de patata nativo usando ácido sulfúrico. En este proceso, se mezclaron aproximadamente 30 g de gránulos de patata con 250 ml de H ₂ SO ₄ 36N durante 5 días a 40°C y a una velocidad de agitación de 100 rpm, esta suspensión se lavó con agua destilada y entonces la dispersión se completó por un tratamiento ultrasónico durante 10 minutos en un sonificador Branson B12. (Rajisha et al. 2014)(Lecorre et al. 2012)
Bagazo de caña de azúcar	Las partículas de Bagazo de caña de azúcar inicialmente fueron secadas y recoctas a 80°C durante 24 horas, luego fueron tamizadas hasta la malla 325 (tamaños de partículas menores o iguales a 45 micras). (Santos et al. 2014)
Aserrín	Para el caso del aserrín, este residuo ha sido utilizado sin ninguna modificación, pero si generalmente es clasificado de acuerdo con su tamaño de partícula. Los autores que han trabajado con este tipo de residuos definen una longitud de fibra crítica mínima por debajo de la cual las fibras no actúan como agentes de refuerzo (Manula et al. 2016)
Cañamo	A partir de hojas de cañamo se obtuvo material particulado de acuerdo con el siguiente proceso: Las hojas de cañamo fueron remojadas durante 1 semana en un recipiente de plástico limpio, como consecuencia se genera un residuo verdoso que es posteriormente eliminado. Se obtiene entonces una fibra blanquecina que es secada al aire durante algunos días y entonces es pulverizada, finalmente el polvo obtenido es tamizado a través de un tamiz con un diámetro de malla de 212 nm. (Stedescu et al. 2014)
Vastago de platano	Las fibras de vastago de platano son tratadas inicialmente con NaOH al 4% y con una solución al 2% de Na ₂ SO ₃ durante 24 horas, luego estas fibras fueron lavadas con agua destilada y secadas al sol durante 48 horas. Para eliminar cualquier traza de humedad, las fibras se secaron adicionalmente en un horno a 60°C durante 1 hora. (Ezema et al. 2014)
Cascara de semilla de tamarindo de terciopelo	Las semillas de tamarindo de terciopelo fueron secadas hasta masa constante en un horno a 80 ° C durante pocas horas. Las cáscaras secas se trituraron hasta obtener material particulado fino. La muestra pulverizada se tamizó a través de un tamiz de malla con una abertura de 200 nm. (Okoh & Osabohien 2014), (Obasi & Orisakwe 2013)
Cascarilla de arroz	Inicialmente la cascarilla de arroz fue molida hasta conseguir un polvo, luego se tamizó hasta lograr tamaños de partícula con un diámetro promedio entre 150-45 micras. La densidad de la cascarilla de arroz fue determinada por un método de desplazamiento de agua y su valor fue de 1.59 g / cm ³ . La cascarilla de arroz se agitó en un vaso de precipitación con solución al 5% de NaOH por una hora a temperatura ambiente y fue secada en un horno a 60°C durante 24 horas, luego fue sumergida en una solución de LNR (Liquid natural rubber) al 10% en tolueno. Después se agitó la mezcla durante 30 minutos (a temperatura ambiente y entonces fue nuevamente agitada en un baño sonico durante 30 minutos. La cascarilla de arroz recubierta con LNR fue filtrada y se secó en un horno de vacío a 60 °C durante 24 horas. (Ahmad et al. 2012)
Silíce obtenida a partir de la cascarilla de arroz	En este caso, la cascarilla de arroz fue lavada con agua para eliminar cualquier material extraño. Posteriormente se preparó una solución de ácido clorhídrico 0.4 M y luego se mezclaron 100 g de cascarilla en 1 litro de solución ácida, entonces la mezcla fue calentada a 100-105°C durante 30-45 min. Después de la reacción, el ácido se eliminó completamente de la cascarilla mediante lavado con agua del grifo. Luego se secó en un horno a 110 ° C durante 3-5 h. La cascarilla tratada se quemó en un horno eléctrico a 600 ° C durante 6 h, como resultado se obtuvo sílice en forma de ceniza blanca. (Ahmed et al. 2014a)
Fibra de Coco	La fibra de coco se obtuvo como resultado del procesamiento local en Kollam, India. Este residuo tiene un diámetro promedio de 100-400 micras y una gravedad específica de 1.15. La médula de bonote (filamento extraído de la corteza del coco) y otros materiales indeseables fueron separados. Luego las fibras fueron cortadas a unos 10 mm longitud, posteriormente se trataron con hidróxido de sodio y carbonato de sodio. Las fibras se lavaron repetidamente con agua y fueron secadas en el aire. Las fibras tratadas con hidróxido de sodio se mezclaron con una solución de caucho natural líquido despolimerizado al 6% y 1%. (Geethamma et al. 2005)(Geethamma et al. 1998)
Fibra de Hoja de piña	La fibra de hoja de piña (PALF) fue separada de las hojas de piña por la novedosa técnica de fresado (Panyasart et al. 2014). La PALF se empapó en solución de NaOH al 10% (w/v) a temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego, la fibra se lavó con agua destilada hasta que el pH fue neutro, la fibra obtenida se denomina PALF tratada o TPALF. Luego la TPALF se secó en un horno de aire caliente a 80 ° C durante 24 horas para eliminar toda el agua residual. (Yantaboot & Amornrakchai 2017)
Lodo de mármol	El lodo de mármol (LM) fue secado en un horno de vacío a 80 °C durante 24 horas y luego fue pulverizado para conseguir un tamaño de partícula más fino. El LM de tierra pasó a través de un tamiz para obtener cinco micro-tamaños diferentes tales como 10, 15, 20, 37 y 75 µm y con una densidad de 2,67 g / cm ³ (Ahmed, Nozami, Raza, et al. 2013a)
Ceniza de palma de aceite	La palma de aceite se seca en un horno de vacío a 80° C durante 24 horas para eliminar la humedad. Luego fue tamizada empleando una malla de 75 micrómetros para separar los residuos grandes y los no quemados (Ooi et al. 2015)

Método de obtención y tratamiento para cada una de las cargas residuales.

2 Método de obtención y tratamiento para cada una de las cargas residuales.

Luego de conocer el proceso de obtención y tratamiento de las cargas se pueden analizar sus respectivas características y composición, que le confieren a los materiales un determinado comportamiento frente a su procesabilidad y propiedades finales del compuesto.

La tabla 3 y tabla 4 permite analizar información sobre la composición de los residuos empleados como cargas, estos datos pueden brindar información de cómo se comportarán los refuerzos al momento de incorporarlo al caucho natural.

3
Tabla 3

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS CARGAS

Carga residual	Celulosa %	Hemicelulosa %	Lignina %	Xilano %	Pectinas %
Bagazo de caña de azúcar	34.5	22.4	18.9	20.7	0
Aserrín	46.4	8.8	29.4	0	0
Cañamo	68	15	10	0	0
Vástago de plátano	55.65	14	11.58	0	0
Cascarilla de arroz	35-45	19-25	20	0	0
Fibra de coco	36-43	0.15-0.25	41-45	0	3-4
Fibra de hoja de piña	11-45	14-50	10-30	0	0
Ceniza de palma de aceite	0	18.8	9.45	0	0

Composición química de las cargas agroindustriales. (Universidad Industrial de Santander. Centro de Estudios de Ingeniería Química. et al. 2012),(López-miranda et al. 2007),(Mohammed et al. 2015),(González-Velandia et al. 2016).

3 Composición química de las cargas agroindustriales. (Universidad Industrial de Santander. Centro de Estudios de Ingeniería Química. et al. 2012),(López-miranda et al. 2007),(Mohammed et al. 2015),(González-Velandia et al. 2016).

4
Tabla 4

Carga residual	Composición			
Almidón de patata	Amilosa (%)	Amilopectina (%)		
	20	80		
Cáscara de semilla de tamarindo de terciopelo	Proteínas %	Grasas %	Carbohidratos %	Fibra%
	2.8	0.6	62	5
Lodo de mármol	CaCO ₃ %	Fe%	Al%	SiO ₂ %
	95	0.038	0.10	1.02

Composiciones químicas de otras cargas agroindustriales (Rodolfo Ruiz Posada 2014),(Brumovsky 2014),(Santos et al. 2012)
4 Composiciones químicas de otras cargas agroindustriales (Rodolfo Ruiz Posada 2014),(Brumovsky 2014),(Santos et al. 2012)

3. INCORPORACIÓN DE CARGAS

La adición de cargas reforzantes al caucho natural y la interacción de los materiales puede generar o no una mejora en las propiedades fisicoquímicas del material compuesto, ampliando de esta manera el abanico de usos. La adición de las cargas comerciales como el negro de humo por ejemplo, genera una mejora notable en propiedades como la resistencia a la abrasión, al desgarrar, a la fatiga, a la fisura por flexión y al desgaste, también mejora el procesamiento, la dureza del material, su elongación y elasticidad; se espera entonces que algunas cargas obtenidas como residuos agroindustriales puedan mejorar algunas de las propiedades que las cargas comerciales logran mejorar (Martínez et al. 2013)(Rattanasom & Prasertsri 2012).

Dado que las cargas comerciales como el negro de humo traen consigo un efecto negativo en el medio ambiente como consecuencia de su procedencia petroquímica y adicionalmente su alto costo asociado, es importante estudiar diferentes cargas provenientes de residuos agroindustriales que en lugar de generar un efecto nocivo en el medio ambiente, pueden mitigar la generación de contaminantes y desechos dispuestos en rellenos sanitarios, además que pueden mejorar algunas propiedades físicas de los compuestos de matriz elastomérica. Sin embargo, y teniendo presente el uso masivo del negro de humo como refuerzo de caucho natural, es importante resaltar que no siempre el uso de negro de humo significa una mejora de todas las propiedades simultáneamente, es decir, algunas propiedades decrecen con la adición del negro de humo mientras otras aumentan y es por esto que en algunos casos se deben manejar pequeños rangos del contenido del refuerzo en la mezcla de caucho (Hassan AL-nesrawy & Al-maamori 2014)(Fu et al. 2013)(Patnaik & Brown 2010). Otra carga comercial muy usada en los compuestos elastoméricos es la sílice que actúa como un excelente refuerzo para productos de color y que proporciona (además de algunas de las propiedades que el negro de humo le aporta al caucho natural) una combinación única de resistencia al desgarrar, resistencia al envejecimiento y buenas propiedades de adhesión (P & TE 2016).

Durante el proceso de mezclado se pueden presentar diferentes situaciones que afectan la uniformidad en las propiedades del compuesto de caucho natural, por ejemplo el negro de humo y la sílice pueden presentar ciertas desventajas en la adecuada dispersión de las cargas en el caucho natural, esto se debe a las fuerzas de atracción entre partículas, lo cual genera como resultado aglomerados y una mala distribución y dispersión de las cargas, disminuyendo de esta manera el efecto reforzante en el material. La sílice por ejemplo tiende a formar enlaces de hidrógeno y no poseen una adecuada interacción con el caucho natural, es por esto que se deben implementar agentes de acoplamiento que reaccionen químicamente con la carga y con el caucho durante el proceso de mezclado y vulcanización (P & TE 2016).

La incorporación de las cargas en el caucho natural se puede realizar empleando diferentes métodos de procesamiento, en la mayoría de los

casos se emplean dos tipos de mezcladores conocidos como mezcladores internos y mezcladores abiertos. La dispersión y distribución de las cargas en la matriz de caucho natural depende directamente del mezclador o equipo de proceso empleado, además del esquema de mezclado. Adicionalmente la interacción de la carga con el caucho natural va a depender de la composición química de la carga y su afinidad con el caucho, es por esto que en muchos casos las cargas deben ser funcionalizadas o tratadas física y químicamente para mejorar dicha interacción.

De acuerdo con lo anterior, cuando se van emplear cargas reforzantes en el caucho natural se deben tener en cuenta la naturaleza de las cargas, la necesidad de realizar un tratamiento previo de las cargas para mejorar el tamaño, forma e interacción química con el caucho natural, pero adicionalmente se deben elegir adecuadamente los procesos de mezclado para asegurar de esta manera la mejor incorporación posible de la carga en el caucho natural. Es entonces cuando se definen los esquemas de mezclado y los equipos de proceso. Los mezcladores internos, como el mezclador tipo “Banbury”, permiten lograr altas velocidades de cizallas, fenómeno que generará una mejor dispersión de las cargas en la matriz de caucho natural, mientras un molino abierto de rodillos no posee la misma capacidad, por lo tanto, los tiempos de mezcla deberían ser diferentes dependiendo el equipo que se va a utilizar.

A continuación, se describen algunos procesos de mezclado e incorporación de las cargas de residuos agroindustriales en matrices de caucho natural, especificando en algunos casos los parámetros de proceso, que finalmente influirán en la homogeneidad de la mezcla y por lo tanto en las propiedades finales de los compuestos:

Almidón de patata: La suspensión acuosa de nano cristales de almidón de patata y látex de caucho natural se mezcla en varias proporciones a temperatura ambiente usando un agitador mecánico durante 15 minutos para asegurar una dispersión uniforme. Luego se mantiene la mezcla 1 hora para su homogeneización y la sedimentación de impurezas. Posteriormente se agita la mezcla usando vacío en un roto evaporador durante 10 minutos, con el fin de desgasificar y evitar la formación de burbujas durante la evaporación del agua. Se forman entonces películas con un espesor uniforme mediante vaciado en un molde de vidrio y se evaporaron a 40°C en un horno durante 4-6 horas para luego calentar a 60°C bajo vacío por 2 horas. Las películas se acondicionan a temperatura ambiente en un desecador con P2O5, (Rajisha et al. 2014)

Ceniza de bagazo de caña de azúcar (Sugarcane Bagasse Ash - SBA): En este trabajo se elaboraron compuestos con diferentes cantidades de SBA, las cuales varían de 0 hasta 50phr, el mezclado inicia con el proceso de masticación del caucho natural, el cual fue llevado a cabo en un mezclador de dos rodillos, luego se adicionan los diferentes ingredientes garantizando la distribución uniforme de los aditivos, este proceso se realiza durante un tiempo entre 20 a 30 minutos. Las mezclas son luego llevadas al proceso de prensado para su vulcanización a una temperatura de 150 a 160°C (Santos et al. 2014), (Kanking et al. 2012).

Aserrín: Los compuestos de caucho natural con aserrín son elaborados en un molino de dos rodillos calentado eléctricamente, durante el proceso se homogeniza y lamina la mezcla por un tiempo entre 8 a 14 minutos, la razón de fricción de los rodillos es de 1: 1.1, y la temperatura del proceso fue establecida entre 25 y 50°C. Las mezclas son luego vulcanizadas en una prensa hidráulica con una presión de 150 MPa y a una temperatura de 110°C (Manaila et al. 2016).

Cáñamo: Para el mezclado de la carga con el caucho natural se utiliza un molino de dos rodillos, se emplearon formulaciones donde la carga varía desde 0 hasta 70 phr; la temperatura del proceso se mantuvo por debajo de los 80°C y el curado de los compuestos se realizó por compresión en una prensa a temperaturas entre 110 y 180°C (Steleescu et al. 2014), (Osabohien & Egboh 2008).

Vástago de plátano: Las mezclas del caucho natural fueron elaboradas en un molino de tres rodillos durante aproximadamente 30 minutos, luego se colocaron las fibras del tallo entre dos capas de caucho y entonces se recubrieron con láminas de PET, luego se moldearon por compresión en una prensa hidráulica durante aproximadamente 5 minutos a 150 ° C con una presión de 115 kg / cm² (Ezema et al. 2014).

Cáscara de semilla de tamarindo de terciopelo: La formulación de los compuestos varió entre 0 y 70 phr de carga, el caucho natural y los aditivos se mezclaron en un molino de dos rodillos a 80°C. El proceso de curado se realizó en una prensa calentada por vapor con una presión de 150 kg / cm², a una temperatura de 185 ° C (Okoh & Osabohien 2014).

Cascarilla de arroz: Se prepararon inicialmente mezclas de caucho natural (60%) con polietileno de alta densidad (40%) en un mezclador cerrado a 135°C durante 10 minutos a una velocidad de 50 rpm; luego el compuesto fue granulado. Las mezclas de cascarilla de arroz con caucho natural y polietileno de alta densidad (con variaciones de 10% a 30% en peso de la cascarilla de arroz) se mezclaron en estado fundido a 135°C durante 13 minutos con una velocidad de 45 rpm. Finalmente los compuestos se prensaron en caliente en hojas de 1 y 3 mm (Ahmad et al. 2012).

Sílice obtenida a partir de la cascarilla de arroz: En uno de los estudios realizados con este tipo de cargas, se empleó un molino cerrado para realizar la incorporación de las cenizas de cascarilla de arroz en caucho natural epoxidado, las condiciones fueron de 80°C y a una velocidad de rotación de 40rpm; en este estudio se emplearon agentes de acople para mejorar la interacción del residuo con el caucho natural epoxidado (Pongdong et al. 2015). La adición en caucho natural de la ceniza de cascarilla de arroz también ha sido estudiada en conjunto con otro tipo de residuos como por ejemplo ceniza proveniente del bagazo de la caña de azúcar y cenizas provenientes de aceite de palma, en este caso, los componentes de la mezcla incluyendo cada tipo de ceniza fueron adicionados en un mezclador interno mientras que el sistema de vulcanización fue adicionado en un molino abierto de dos rodillos (Pinpat et al. 2017). De igual manera, la ceniza de cascarilla de arroz también ha sido mezclada con sílice comercial y lodo de mármol antes de ser

incorporada en el caucho natural, en este caso el proceso de mezclado fue llevado a cabo en un molino abierto de rodillos (Ahmed et al. 2014b). Finalmente, en otro estudio se adicionó la ceniza de cascarilla de arroz en el caucho natural con el propósito de evaluar la función de óxidos metálicos en la cinética de la reacción de vulcanización con azufre. La mezcla de los ingredientes se desarrolló en un molino abierto de rodillos a una temperatura de 70°C de acuerdo a la norma ASTM D 3182 (Da Costa et al. 2003).

Fibra de coco: Las formulaciones de los materiales compuestos contienen entre 10 y 60 phr de fibra de coco, el mezclado se realiza en un molino de dos rodillos cuya apertura entre ellos es de 1,25mm, las fibras se incorporan al final del proceso de mezclado teniendo en cuenta la alineación del sentido en el compuesto. El proceso de curado fue establecido a una temperatura de 150°C (Geethamma et al. 1998), (Geethamma et al. 2005).

Fibra de hoja de piña: Se realizó inicialmente una masticación del caucho (durante 2, 4, 8 y 16 minutos), los compuestos se prepararon en un molino de dos rodillos formando láminas y luego se fueron vulcanizados en un sistema hidráulico a 10MPa y 150°C. (Yantaboot & Amornsakchai 2017). En otro trabajo se prepararon los compuestos de caucho y fibra de hoja de piña en dos etapas, en la primera se utilizó un molino de dos rodillos a una velocidad de 50 rpm y a una temperatura de 40°C para mezclar caucho natural con caucho nitrilo y con las fibras de hoja de piña; luego se agregó secuencialmente los demás componentes, finalmente se moldeó por compresión la mezcla a 150°C para obtener láminas de 1mm de espesor. (Panyasart et al. 2014)

Lodo de mármol: El mezclado se realizó de acuerdo con la norma ASTM 3182 en un molino de dos rodillos, se masticó el caucho y luego se agregó la carga que varió entre 20 y 100phr en la formulación donde la carga es solamente lodo de mármol, para este caso las características de vulcanización se midieron a una temperatura de 140°C durante 20 minutos. De otra manera se realizaron compuestos híbridos con sílice, donde las proporciones de lodo de mármol y sílice fueron diferentes, donde cuya formulación es de 60 phr (Ahmed, Nizami, Raza, et al. 2013a), (Ahmed et al. 2014b), (Ahmed et al. n.d.).

Ceniza de palma de aceite: El desarrollo de mezclas con ceniza de palma de aceite se realiza en un molino de dos rodillos durante aproximadamente 20 minutos, las características de vulcanización se miden según la ISO 3417 a 150°C, misma temperatura a la que se realiza el moldeo por compresión (Ooi et al. 2015), (Ooi et al. 2014), (Ooi et al. 2013).

4. ANÁLISIS COMPARATIVO, DESEMPEÑO Y PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS DE

CAUCHO NATURAL MEZCLADOS CON RESIDUOS AGROINDUSTRIALES.

Al analizar en la literatura los diferentes compuestos elaborados a partir de una mezcla de caucho natural con residuos provenientes de procesos agroindustriales, se puede establecer un procedimiento general que puede ayudar a seguir un paso a paso para la adecuada incorporación y elaboración de los materiales compuestos de caucho natural reforzados con residuos posindustriales:

Inicialmente se define si es necesario o no realizar un tratamiento físico o químico de los residuos, por ejemplo, en algunos casos es necesario emplear procesos de conminución de tamaño y en otros procesos de neutralización con ácidos o bases de acuerdo con la naturaleza de los residuos; en la mayoría de los casos los residuos deben ser secados antes de incorporarlos en la matriz elastomérica. Para definir el tratamiento que se le debe aplicar a las cargas, se debe conocer inicialmente sus características fisicoquímicas, algunas de las técnicas de caracterización empleadas para este propósito han sido espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR), Difracción de rayos x (XRD), fluorescencia de rayos x (XRF), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y mediante análisis termogravimétrico (TGA).

Antes del proceso de mezclado del caucho natural con los residuos agroindustriales, se deben establecer el resto de ingredientes que harán parte de la formulación de los compuestos de caucho natural. Los ingredientes se pueden agrupar en sistemas, por ejemplo, se debe definir el sistema de vulcanización (azufre, acelerantes, peróxidos), el sistema de activación (óxido de zinc y ácido esteárico), los sistemas de protección (antioxidantes, antiozonantes) y los ayudantes de proceso, entre otros.

Dependiendo de la forma y tamaño de los residuos se establece el proceso de mezclado con el caucho natural, se emplean entonces diferentes equipos y esquemas para la incorporación de los mismos. En algunos casos se pueden emplear mezcladores cerrados como por ejemplo mezcladores tipo Banbury y reómetros de torque, en otros casos se emplean mezcladores abiertos como por ejemplo molinos abiertos o de rodillos; en este caso se debe tener claro que la incorporación de los residuos en el caucho natural será diferente, esto se debe a las diferentes velocidades de cizalla que se generan en los dos equipos de proceso, siendo mayores las velocidades de cizalla generadas en el mezclador interno, por lo que se espera una mejor dispersión y distribución de los residuos cuando se emplea este tipo de equipos.

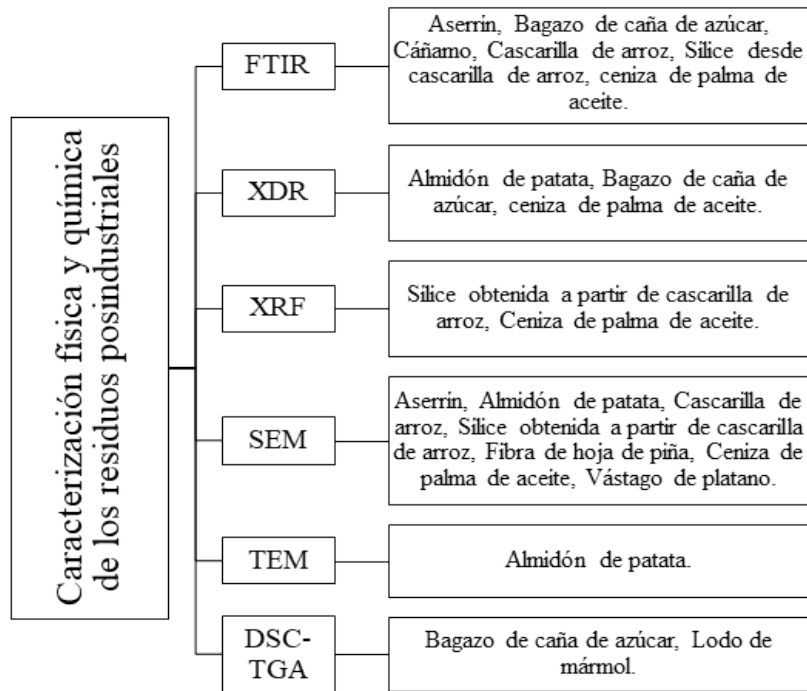
Los residuos agroindustriales pueden generar cambios significativos en el proceso de vulcanización de los compuestos de caucho natural. La naturaleza ácida o básica de los residuos genera cambios en los tiempos empleados para la vulcanización del caucho, por ejemplo el tiempo que se demora para comenzar la reacción de vulcanización o tiempo “scorch” (tscorch) puede ser alterado por la incorporación de los residuos, al mismo tiempo que puede ser alterado el tiempo óptimo

de vulcanización (t_{100}); el tiempo necesario para alcanzar el 90% (t_{90}) de la vulcanización es un parámetro empleado en el sector cauchero, por lo que es común en algunos trabajos encontrar reportado el t_{90} en lugar del t_{100} . Los torques máximo (MH) y mínimo (ML) obtenidos mediante la reometría de vulcanización también pueden verse afectados por la incorporación de los residuos posindustriales, esto se debe al aumento en la viscosidad del caucho natural al incorporar los residuos, efecto que se verá reflejado en el aumento del torque mínimo (ML) o un aumento en el torque máximo (MH) como resultado del efecto reforzante de los residuos, representado un primer acercamiento a las propiedades mecánicas de los compuestos.

Finalmente, los compuestos de caucho natural reforzados con residuos posindustriales pueden ser evaluados mediante el análisis de sus propiedades mecánicas, como por ejemplo la resistencia a la tensión, al desgarre, a la compresión, dureza y flexión. De acuerdo con el rendimiento mecánico de los compuestos, estos pueden ser empleados en diferentes aplicaciones, obteniéndose con esta la posibilidad de fabricar nuevos productos empleando residuos que su disposición final significa una problemática ambiental.

En las figuras 3 y 4 se muestran las técnicas empleadas en los trabajos desarrollados por los diferentes autores que fueron usadas con el propósito de caracterizar la naturaleza y propiedades de las cargas, además de las propiedades de los compuestos de caucho natural mezclados con los residuos posindustriales, respectivamente.

De acuerdo con el esquema presentado en la figura 3, puede establecerse que para evaluar la morfología y tamaños de los residuos posindustriales que son mezclados con caucho natural, la microscopia electrónica de barrido (SEM) es la técnica empleada en mayor proporción, comparada con la microscopia electrónica de transmisión (TEM).



3

Figura 3

Técnicas de caracterización empleadas para evaluar las propiedades fisicoquímicas de los residuos posindustriales.

Durante el análisis de los diferentes trabajos desarrollados por diferentes autores, se encontró que no todos los autores reportan las condiciones y resultados obtenidos durante la reometría de vulcanización. La tabla 5 describe el efecto que tiene la incorporación de algunas cargas posindustriales en caucho natural en los tiempos de vulcanización y en los torques máximo y mínimo.

5
Tabla 5

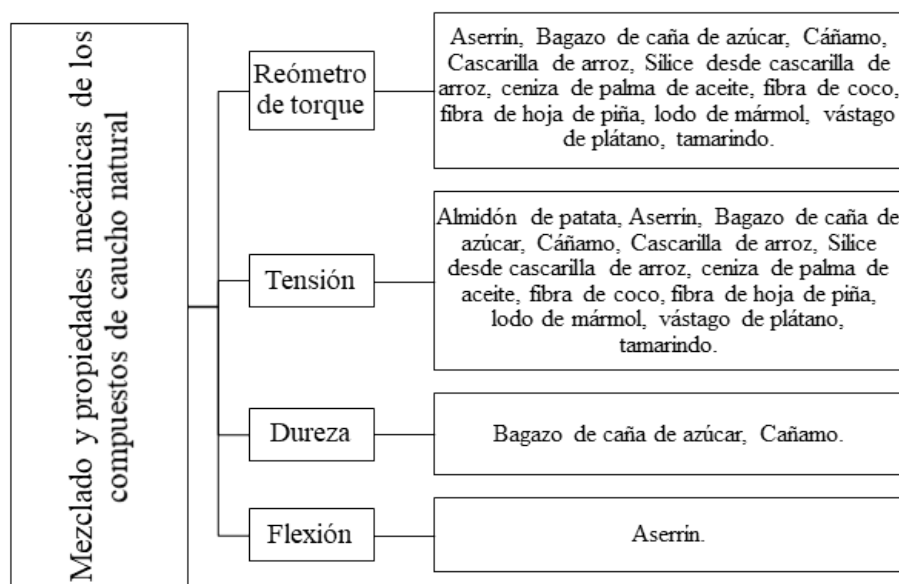
Residuos agroindustriales	Efecto en los parámetros de vulcanización de los compuestos de caucho natural
Bagazo de caña de azúcar	La adición de estos residuos generó una leve disminución en los tiempos de vulcanización, dicha disminución estuvo entre 30 y 50 segundos. Los torques mínimo y máximo aumentaron al aumentar la proporción del bagazo, reflejando indirectamente el aumento en la viscosidad y rendimiento mecánico de los compuestos de caucho natural (Santos et al. 2014).
Cañamo	Los tiempos de vulcanización y “scorch” disminuyeron como efecto de la adición de los residuos de cañamo. En todos los casos, al adicionar los residuos el torque máximo aumentó (Osabohien & Egboh 2008).
Tamarindo	Al adicionar este residuo, los tiempos de vulcanización y “scorch” disminuyeron proporcionalmente a la cantidad de residuos adicionados. Los torques máximos aumentaron a medida que aumentó la proporción de residuos en el caucho natural (Okoh & Osabohien 2014).
Silice-Cascarilla de arroz	La adición de la ceniza de cascarilla de arroz rica en sílice, genera un aumento general en la viscosidad y torque máximo de los compuestos de caucho natural, fenómeno que da indicio de la efecto reforzante de dicha carga, adicionalmente el tiempo “scorch” se puede ver disminuido mientras el tiempo óptimo de vulcanización de los compuestos de caucho natural parece no sufrir cambios considerables al adicionar dichas cargas (Pongdong et al. 2015) o disminuir en pequeña medida en otro estudio (Da Costa et al. 2003). En otra investigación realizada, la ceniza de cascarilla de arroz parece retrasar la reacción de vulcanización en comparación con los compuestos elaborados con sílice comercial, sin embargo en este trabajo no se comparó directamente el efecto de la ceniza con el caucho natural sin ningún tipo de carga, con el propósito de entender el efecto de la ceniza en el caucho natural (Pinpat et al. 2017).
Fibra de hoja de piña	Al adicionar los residuos de hoja de piña, los tiempos para comenzar la reacción de vulcanización disminuyeron levemente, mientras que los tiempos óptimos de vulcanización disminuyeron casi a la mitad al adicionar los residuos. Las adiciones de los residuos en el caucho natural generaron un aumento en el torque máximo (Yantaboot & Amornsakchai 2017; Hariwongsanupab et al. 2017).
Lodo de mármol	Al adicionar este tipo de residuos, el tiempo de inicio de la reacción disminuyó levemente, mientras que el tiempo de vulcanización no se vio fuertemente influenciado por la adición de los residuos. Para todos los casos, al adicionar los lodos de mármol los torques mínimo y máximo aumentaron en comparación al caucho sin ninguna carga (Ahmed, Nizami, Raza, et al. 2013b; Ahmed, Nizami & Raza 2013; Ahmed et al. n.d.).
Palma de aceite	Los residuos de palma de aceite no generaron cambios considerables en los tiempos “scorch” de los compuestos de caucho natural, y disminuyeron levemente el tiempo de vulcanización de los mismos. El torque mínimo no sufrió cambios al adicionar los residuos, mientras que el torque máximo presentó un leve aumento (Ooi et al. 2013).

Efecto de la adición de residuos posindustriales en los parámetros de vulcanización de compuestos de caucho natural.

5 Tabla 5

Los tiempos de vulcanización son un parámetro que está directamente relacionado con los tiempos de proceso para la producción de cualquier producto de caucho vulcanizado. Si los tiempos de vulcanización disminuyen como efecto de la adición de los residuos agroindustriales, puede entonces influir positivamente en el proceso productivo, ya que los tiempos necesarios para la producción de un producto de caucho vulcanizado puede ser menor. El efecto de los residuos en los tiempos de vulcanización puede deberse al pH o naturaleza química, en algunos casos el pH puede ser ácido, por lo que puede generar un efecto activador de la reacción de vulcanización, acelerando tanto el comienzo de la reacción como los tiempos para lograr el 100% de la vulcanización.

Al aumentar los torques máximos de los compuestos de caucho natural mezclado con los residuos posindustriales, también se espera que aumente el rendimiento mecánico de estos compuestos.

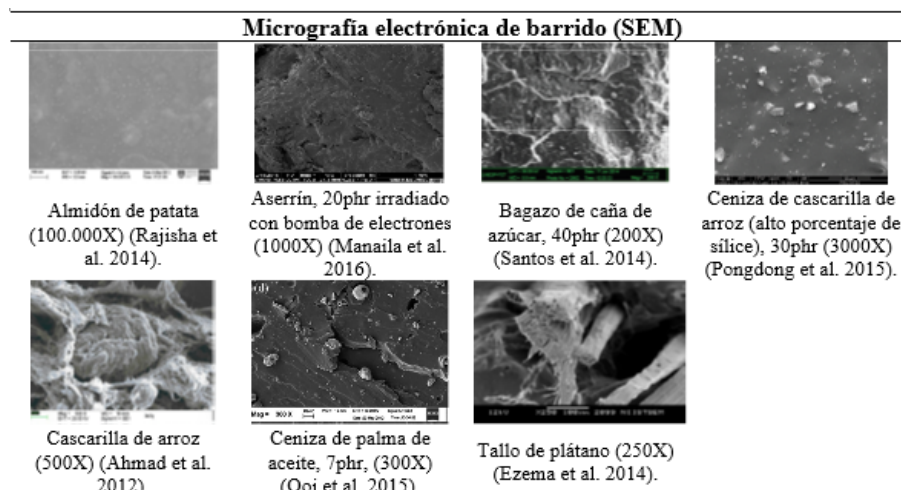


4

Figura 4

Mezclado y propiedades mecánicas estudiados de los residuos posindustriales estudiados en por diferentes autores.

Como fue discutido anteriormente, la morfología de las cargas, la incorporación y la interacción de los diferentes residuos agroindustriales con el caucho natural puede ser evaluado mediante técnicas microscópicas como por ejemplo la microscopia electrónica de barrido (SEM). En la figura 5 se observan diferentes cargas mezcladas con caucho natural, las imágenes escogidas tienen un rango aproximado de aumentos, con el propósito de generar una comparación cualitativa de la interacción de las diferentes cargas con el caucho natural, a excepción de los nano cristales de almidón de patata que debido a su tamaño nanoscópico, los aumentos fueron de 100.000X.

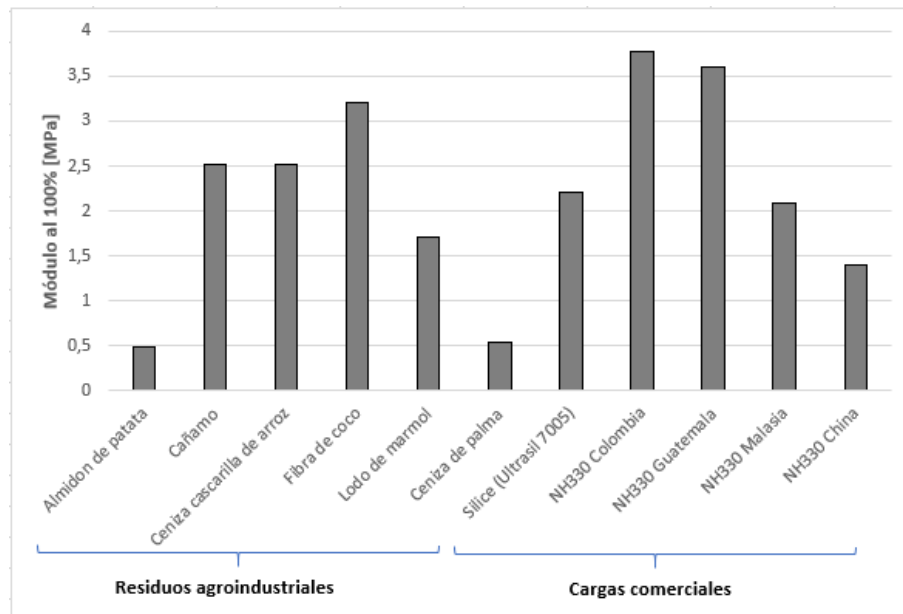


5

Figura 5

Micrografías SEM de algunas cargas agroindustriales mezcladas con caucho natural.

La adición de los diferentes residuos agroindustriales en el caucho natural genera cambios en el rendimiento mecánico de los compuestos. El comportamiento en tensión de los compuestos permite evaluar propiedades como la resistencia máxima, la rigidez y capacidad de elongación de los materiales. En los cauchos se evalúa la rigidez como el esfuerzo a una deformación establecida, generalmente al 100 y 300 por ciento de deformación, de esta manera se puede establecer que material reforzante genera una mayor rigidez en los compuestos de caucho natural. En la figura 6 se realizó una gráfica comparativa del comportamiento del módulo al 100% de deformación (M100), donde se comparan compuestos de caucho natural obtenidos con cargas de residuos agroindustriales y comerciales de negro de humo 330 y sílice ultrasil 7005, donde se observa que algunos compuestos de caucho natural reforzados con residuos agroindustriales obtienen niveles de M100 similares a los de los compuestos reforzados con cargas comerciales. Esto permite la posibilidad de desarrollar compuestos de caucho natural con estos residuos agroindustriales, en aplicaciones similares a las establecidas en cauchos naturales reforzados con cargas comerciales.



6

Figura 6

Módulo al 100% de deformación en tensión de algunas cargas agroindustriales y comerciales mezcladas con caucho natural (Vargas et al. 2016; Kaewasakul 2013a).

5. CONCLUSIONES

Con el fin de evaluar posibles usos de residuos agroindustriales, la alternativa en la incorporación en compuestos de caucho natural fue revisada. Previo a la caracterización físico química de cada residuo, se encuentra que existen diversos tipos de refuerzos que pueden obtenerse para incorporar en la matriz de caucho natural, en algunos casos se requieren algunos tratamientos previos para asegurar un adecuado acople con la matriz del compuesto. Como se encuentra detallado en el presente trabajo, los métodos de incorporación de los refuerzos obtenidos a partir de residuos agroindustriales se pueden realizar con los procedimientos y equipos estándar empleados en el desarrollo de compuestos de caucho natural típicos, empleados para la fabricación con refuerzos comerciales como el negro de humo y sílice.

En cada caso de refuerzo empleado, se expone el efecto en el proceso de vulcanización, detallando en qué condiciones se varían parámetros tales como tiempos de vulcanización y scorch, torques máximos y mínimos. Finalmente, se recopilieron las diferentes caracterizaciones fisicomecánicas de los compuestos de caucho natural obtenidos con refuerzos de residuos agroindustriales, realizando comparaciones morfológicas de los compuestos y una evaluación comparativa numérica de una propiedad mecánica típica en compuestos de caucho para determinar su rigidez, como lo es el módulo al 100% de deformación. Donde se encuentra que algunos tipos de refuerzos como el cañamo, cascarrilla de arroz y fibra de coco tienen niveles similares a los registrados con refuerzos comerciales típicos como el negro de humo y sílice.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM) por sus aportes institucionales.

7. REFERENCIAS

- Ahmad, I. et al., 2012. Electron-beam-irradiated rice husk powder as reinforcing filler in natural rubber/high-density polyethylene (NR/HDPE) composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(8), pp.3069–3075. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.071>.
- Ahmed, K. et al., SCIENTIFIC PAPER EFFECT OF MICRO SIZED MARBLE SLUDGE ON PHYSICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER COMPOSITES. Available at: https://www.researchgate.net/profile/Khalil_Ahmed/publication/267988373_Effect_of_micro-sized_marble_sludge_on_physical_properties_of_natural_rubber_composites/links/55300cf80cf27acb0de85244/Effect-of-micro-sized-marble-sludge-on-physical-properties-of-na [Accessed November 3, 2017].
- Ahmed, K., Nizami, S.S., Raza, N.Z., et al., 2013a. The effect of silica on the properties of marble sludge filled hybrid natural rubber composites. *Journal of King Saud University - Science*, 25(4), pp.331–339. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksus.2013.02.004>.
- Ahmed, K., Nizami, S.S., Raza, N.Z., et al., 2013b. The effect of silica on the properties of marble sludge filled hybrid natural rubber composites. *Journal of King Saud University - Science*, 25(4), pp.331–339.
- Ahmed, K., Nizami, S.S. & Raza, N.Z., 2013. Characteristics of natural rubber hybrid composites based on marble sludge/carbon black and marble sludge/rice husk derived silica. Available at: https://ac.els-cdn.com/S1226086X12004340/1-s2.0-S1226086X12004340-main.pdf?_tid=b0f27030-c099-11e7-839c-00000aacb362&acdnat=1509715380_34e3af7756c72b15f47cef3eb9 [Accessed November 3, 2017].
- Ahmed, K., Nizami, S.S. & Riza, N.Z., 2014a. Reinforcement of natural rubber hybrid composites based on marble sludge/Silica and marble sludge/rice husk derived silica. *Journal of Advanced Research*, 5(2), pp.165–173. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2013.01.008>.
- Ahmed, K., Nizami, S.S. & Riza, N.Z., 2014b. Reinforcement of natural rubber hybrid composites based on marble sludge/Silica and marble sludge/rice husk derived silica. *Journal of Advanced Research*, 5(2), pp.165–173. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.12.014>.
- Brumovsky, L.A., 2014. QUÍMICA DEL ALMIDÓN. Available at: <http://www.aulavirtual-exactas.dyndns.org/claroline/backends/download.php?url=L0FwdW50ZXNfZGVfdGVvcu1hL0FsbWlkb24yMDE0LnBkZg%3D%3D&cidReset=true&cidReq=IA818> [Accessed November 1, 2017].
- Da Costa, H.M. et al., 2003. Rice husk ash filled natural rubber. III. Role of metal oxides in kinetics of sulfur vulcanization. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(6), pp.1519–1531.

- Eastern Research Group, I. et al., 2009. Resource assessment for livestock and agro-industrial wastes- India,
- Ezema, I.C. et al., 2014. Effect of Surface Treatment and Fiber Orientation on the Tensile and Morphological Properties of Banana Stem Fiber Reinforced Natural Rubber Composite. *Journal of Mineral and Material Characterization and Engineering*, 2(May), pp.216–222.
- Fernandez, A. et al., 2016. Kinetic study of regional agro-industrial wastes pyrolysis using non-isothermal TGA analysis. Available at: https://ac-els-cdn-com.itm.elogim.com:2443/S135943111630998X/1-s2.0-S135943111630998X-main.pdf?_tid=da95367e-b8d9-11e7-bff0-00000aacb35e&acdnat=1508863327_22487b4f04bdac73512d1d9a718d6914 [Accessed October 24, 2017].
- Ferreira-Leitao, V. et al., Biomass Residues in Brazil: Availability and Potential Uses. Available at: [http://repositorio.int.gov.br:8080/jspui/bitstream/123456789/363/1/Biomass Residues in Brazil Availability and Potential Uses.pdf](http://repositorio.int.gov.br:8080/jspui/bitstream/123456789/363/1/Biomass%20Residues%20in%20Brazil%20Availability%20and%20Potential%20Uses.pdf) [Accessed October 27, 2017].
- Fu, J.-F. et al., 2013. Mechanical and tribological properties of natural rubber reinforced with carbon blacks and Al₂O₃ nanoparticles. *Materials & Design*, 49, pp.336–346. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306913000563>.
- Geethamma, V.G. et al., 1998. Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. *Polymer*, 39(6–7), pp.1483–1491.
- Geethamma, V.G. et al., 2005. Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(11), pp.1499–1506.
- González-Velandia, K.-D. et al., 2016. Evaluación de las propiedades físicas y químicas de residuos sólidos orgánicos a emplearse en la elaboración de papel. *Luna Azul*, 43, pp.499–517. Available at: http://200.21.104.25/lunazul/index.php?option=com_content&view=article&id=210 [Accessed October 31, 2017].
- Hariwongsanupab, N. et al., 2017. Improving the mechanical properties of short pineapple leaf fiber reinforced natural rubber by blending with acrylonitrile butadiene rubber. *Polymer Testing*, 57, pp.94–100. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.11.019>.
- Hashim, F., Ismail, H. & Rusli, A., 2017. Effect of fibre treatments on tensile properties of ethylene vinyl acetate/natural rubber/mengkuan leaf fibre (EVA/NR/MLF) thermoplastic elastomer composites. In p. 40013. Available at: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4993355> [Accessed October 29, 2017].
- Hassan AL-nesrawy, S. & Al-maamori, M., 2014. Effect of mixture of Reclaimed tire and Carbon Black Percent on the Mechanical properties of SBR/NR blends. *International Journal of Advanced Research Journal* www.journalijar.com INTERNATIONAL JOURNAL OF ADVANCED RESEARCH, 2(3), pp.234–243.
- Imanah, J.E. & Okieimen, F.E., 2003. Rheological and Mechanical Properties of Natural Rubber Reinforced with Agricultural Byproduct. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(13), pp.3718–3722.

- Kaewasakul, W., 2013a. Silica-Reinforced Natural Rubber for low rolling resistance, energy-saving tires. University of Twente.
- Kaewasakul, W., 2013b. Thesis: Silica-Reinforced Natural Rubber for low rolling resistance, energy-saving tires: aspects of mixing, formulation and compatibilization,
- Kanking, S. et al., 2012. Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled natural rubber compound. *Materials and Design*, 41, pp.74–82. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.04.042>.
- Lecorre, D.S., Bras, J. & Dufresne, A., 2012. Influence of the botanic origin of starch nanocrystals on the morphological and mechanical properties of natural rubber nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 297(10), pp.969–978.
- López-miranda, J. et al., 2007. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE OBTENCIÓN ENZIMÁTICA DE AZÚCARES FERMENTABLES A PARTIR DE ASERRÍN DE PINO. Available at: <http://www.scielo.org.mx/pdf/rica/v25n2/v25n2a4.pdf> [Accessed October 31, 2017].
- Maiti, S. et al., 2016a. Agro-industrial wastes as feedstock for sustainable bio-production of butanol by *Clostridium beijerinckii*. *Food and Bioproducts Processing*, 98, pp.217–226. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.01.002>.
- Maiti, S. et al., 2016b. Agro-industrial wastes as feedstock for sustainable bio-production of butanol by *Clostridium beijerinckii*. *Food and Bioproducts Processing*, 98, pp.217–226.
- Manaila, E. et al., 2016. Wood sawdust/natural rubber eco-composites cross-linked by electron beam irradiation. *Materials*, 9(7), pp.1–23.
- Martínez, J.D., Murillo, R. & García, T., 2013. Production of carbon black from the waste tires pyrolysis. *Bol. Grupo Español Carbón*, (i), pp.10–14.
- Mohammed, L. et al., 2015. A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications. *International Journal of Polymer Science*, 2015, pp.1–15. Available at: <http://www.hindawi.com/journals/ijps/2015/243947/>.
- Obasi, N.E. & Orisakwe, C.A., 2013. PRODUCTION AND EVALUATION OF VELVET TAMARIND (DIALIUM GUINEESE WILD) CANDY. *European Journal of Food Science and Technology*, 1(1), pp.1–8. Available at: <http://www.eajournals.org/wp-content/uploads/Production-and-Evaluation-of-Velvet-Tamarind-Dialium-Guineese-Wild-Candy.pdf> [Accessed November 3, 2017].
- Okoh, B.E. & Osabohien, E., 2014. The reinforcing potentials of Velvet tamarind seed shell as filler in natural rubber compounds. , 8(October), pp.2367–2376.
- Ooi, Z.X., Ismail, H. & Abu Bakar, A., 2015. Characterization of oil palm ash (OPA) and thermal properties of OPA-filled natural rubber compounds. *Journal of Elastomers and Plastics*, 47(1), pp.13–27.
- Ooi, Z.X., Ismail, H. & Abu Bakar, A., 2014. Curing characteristics, mechanical, morphological, and swelling assessment of liquid epoxidized natural rubber coated oil palm ash reinforced natural rubber composites.

- Polymer Testing, 33(October 2016), pp.145–151. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.11.007>.
- Ooi, Z.X., Ismail, H. & Abu Bakar, A., 2013. Synergistic effect of oil palm ash filled natural rubber compound at low filler loading. *Polymer Testing*, 32(1), pp.38–44.
- Osabohien, E. & Egboh, S.H.O., 2008. Utilization of bowstring hemp fiber as a filler in natural rubber compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(1), pp.210–214. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.27012> [Accessed November 3, 2017].
- P, M. & TE, M., 2016. Natural Rubber and Reclaimed Rubber Composites– A Systematic Review. *Polymer science*, 2(1), pp.1–19. Available at: <http://polymerscience.imedpub.com/natural-rubber-and-reclaimed-rubber-composites-a-systematic-review.php?aid=11066>.
- Panyasart, K. et al., 2014. ScienceDirect Effect of surface treatment on the properties of pineapple leaf fibers reinforced polyamide 6 composites. *Energy Procedia*, 56(56), pp.406–413. Available at: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/> [Accessed November 1, 2017].
- Patnaik, B.T. & Brown, B., 2010. Carbon black#: why quality matters. , pp.16–18.
- Pinpat, W., Keawwattana, W. & Tangbunsuk, S., 2017. Effect of Ashes as Biomass in Silica Filled Natural Rubber. *Key Engineering Materials*, 735, pp.153–157. Available at: <http://www.scientific.net/KEM.735.153> [Accessed November 2, 2017].
- Pongdong, W. et al., 2015. Influence of Filler from a Renewable Resource and Silane Coupling Agent on the Properties of Epoxidized Natural Rubber Vulcanizates. , 2015.
- Posada-correa, J.C. et al., 2014. Estudio comparativo de negro de humo y alúmina como cargas reforzantes en mezclas de caucho natural. *Revista de la facultad de ingenierías fisicomecánicas*, 13(2), pp.59–67. Available at: <http://revistas.uis.edu.co/index.php/revistauisingenierias/article/view/4464>.
- Rajisha, K.R. et al., 2014. Preparation and characterization of potato starch nanocrystal reinforced natural rubber nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- Rattanasom, N. & Prasertsri, S., 2012. Mechanical properties, gas permeability and cut growth behaviour of natural rubber vulcanizates: Influence of clay types and clay/carbon black ratios. *Polymer Testing*, 31(5), pp.645–653. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.04.001>.
- Rodolfo Ruiz Posada, Z.J.C.R.G. (Docentes E.M.). y L.O.H. (Estudiante M.I.U. de la P.C.), 2014. Utilización del fruto de palma de aceite en la alimentación de pollos de engorde en fase de finalización - Engormix. Available at: <https://www.engormix.com/avicultura/articulos/utilizacion-fruto-palma-aceite-t30968.htm> [Accessed November 1, 2017].
- RosaDomínguez-Bocanegra, A., AntonioTorres-Muñoz, J. & AguilarLópez, R., 2015. Production of Bioethanol from agro-industrial wastes. *Fuel*, 149, pp.85–89. Available at: <http://www.sciencedirect.com.itm.elogim.com/science/article/pii/S0016236114009314> [Accessed October 24, 2017].
- Santos, A., Villegas, N. & Betancourt, J., 2012. Residuo de mármol como insumo en la construcción civil: diagnóstico

- de la Comarca Lagunera. Revista de la construcción, 11(2), pp.17–26. Available at: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-915X2012000200003&lng=en&nrm=iso&tlng=en [Accessed November 1, 2017].
- Santos, N.S., Silva, M.R. & Alves, J.L., 2017. ScienceDirect Reinforcement of a biopolymer matrix by lignocellulosic agro-waste. Procedia Engineering, 200, pp.422–427. Available at: www.elsevier.com/locate/procedia [Accessed October 24, 2017].
- Santos, R.J. dos et al., 2014. Sugarcane bagasse ash: new filler to natural rubber composite. Polímeros, 24(6), pp.646–653. Available at: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282014000600004&lng=en&tlng=en.
- Serrano Guzmán, M.F. & Ruiz, D.D.P., 2011. Concreto preparado con residuos industriales: resultado de alianza empresa universidad. Revista Educación en Ingeniería, 6(11), pp.1–11. Available at: <http://www.educacioneningenieria.org/index.php/edi/article/view/116>.
- Steleescu, M.-D. et al., 2014. New green polymeric composites based on hemp and natural rubber processed by electron beam irradiation. The Scientific World Journal, 2014.
- Universidad Industrial de Santander. Centro de Estudios de Ingenierí#a Qui#mica., O.J., Gómez García, M.Á. & Alzate, J.F., 2012. Ion., Centro de Ingenierí#a Qui#mica de la U.I.S. Available at: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-100X2012000100007 [Accessed October 31, 2017].
- Vargas, C.A. et al., 2016. Reinforcement effect of carbon black in Colombian natural rubber: Benchmarking with Guatemala rubber. Journal of Elastomers and Plastics, pp.1–14. Available at: <http://jep.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0095244316645953>.
- Verónica Benavente, #, Calabuig, E. & Fullana, A., 2015. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 113, pp.89–98. Available at: https://ac-els-cdn-com.itm.elogim.com:2443/S0165237014002770/1-s2.0-S0165237014002770-main.pdf?_tid=3aed8cd4-b8d9-11e7-8b3b-00000aabb0f27&acdnat=1508863059_2a64eb6b173af7a739da8fd77 [Accessed October 24, 2017].
- Yantaboot, K. & Amornsakchai, T., 2017. Effect of mastication time on the low strain properties of short pineapple leaf fiber reinforced natural rubber composites. Polymer Testing, 57, pp.31–37. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.11.006>.
- Yeşilay, S., Çakı, M. & Ergun, H., 2017. Usage of marble wastes in traditional artistic stoneware clay body. Available at: www.elsevier.com/locate/ceramint [Accessed October 24, 2017].
- Zahan, Z., Othman, M.Z. & Muster, T.H., 2017. of different agro- industrial waAnaerobic digestion/co-digestion kinetic potentialsstes: A comparative batch study for C/N optimisation. Waste Management. Available at: https://ac-els-cdn-com.itm.elogim.com:2443/S0956053X17305871/1-s2.0-S0956053X17305871-main.pdf?_tid=578ffb22-

b8d6-11e7-976b-00000aab0f26&acdnat=1508861819_2d03ce8af6452c7e632eb6d73
[Accessed October 24, 2017].