

Artículo Original / Original Article

Caracterización térmica, química y mecánica de un compuesto flexible elaborado a partir de viruta wet blue de la industria del curtido

Thermal, chemical and mechanical characterization of a flexible compound made from wet blue shavings from the tanning industry

Edgard David Mollehuanca-Caballero^{1,2*} ; José Alberto Aguilar-Franco³ ; Saúl Pérez-Montaña^{1,2} 

¹Arrhenius Research Institute, Arequipa, Perú

²Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa, Perú

³Universidad Católica San Pablo, Arequipa, Perú

RESUMEN

El objetivo del presente estudio fue emplear la viruta de cuero wet blue como material de refuerzo para la elaboración de un material compuesto de matriz polimérica de comportamiento termoplástico, el cual fue caracterizado térmica, química y mecánicamente. Se midieron seis variables: tamaño de viruta, relación viruta/resina, porcentaje de agua, temperatura de la resina, la presión y tiempo de presión, para evaluar la resistencia a la tracción. Se aplicó un diseño factorial fraccionado y se elaboraron planchas de cuero empleando desechos de viruta wet blue, resina termoplástica Vinnapas ®400 y agua destilada. La variable principal sobre la resistencia máxima de tracción está dada por la relación Viruta/Resina en su valor mínimo, seguida por la variable tamaño de viruta en su valor máximo. El mayor valor de resistencia a la tracción fue de 2.657 MPa. El módulo de Young indicó que el mayor valor corresponde a la combinación #10 donde se obtuvo 28.17 MPa. La técnica de TGA demuestra que el nuevo material muestra hasta un 10% de presencia del material reciclado. Los resultados indican que se pueden obtener nuevos materiales a partir de productos de desecho industrial, que con el tratamiento adecuado podrían ser usados con diferentes fines industriales.

Palabras clave: ensayo de tracción; material compuesto; matriz termoplástica; reciclaje; viruta wet blue

ABSTRACT

The objective of the work was to use the wet blue leather shaving as a reinforcing material for the elaboration of a thermoplastic behavior polymer matrix composite material, which was thermally, chemically, and mechanically characterized. Six variables were measured: chip size, chip/resin ratio, percentage of water, resin temperature, pressure, and pressure time, to evaluate the tensile strength. A fractional factorial design was applied and leather sheets were made using wet blue-chip waste, Vinnapas ®400 thermoplastic resin, and distilled water. The main variable on the maximum tensile strength is given by the Chip/Resin ratio at its minimum value, followed by the chip size variable at its maximum value. The highest tensile strength value was 2,657 MPa. Young's modulus indicated that the highest value corresponds to combination #10 where 28.17 MPa were obtained. The TGA technique shows that the new material shows up to 10% presence of recycled material. The results indicate that new materials can be obtained from industrial waste products, which with proper treatment could be used for different industrial purposes.

Keywords: recycling wet blue-chip; thermoplastic matrix; tensile test; composite material

Cómo citar / Citation: Mollehuanca-Caballero, E. D., Aguilar-Franco, J. A. & Pérez-Montaña, S. (2023). Caracterización térmica, química y mecánica de un compuesto flexible elaborado a partir de viruta wet blue de la industria del curtido. *Revista Peruana de Investigación Agropecuaria*. 2(1), e33. <https://doi.org/10.56926/repia.v2i1.33>

Recibido: 09/01/2023

Aceptado: 17/03/2023

Publicado: 20/04/2023

*Edgard David Mollehuanca-Caballero - emollehuanca@unsa.edu.pe (autor de correspondencia)



Los autores. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la Licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional

1. INTRODUCCIÓN

Las curtiembres producen impactos ambientales significativos a lo largo de su ciclo productivo, entre estos se identifican los desechos sólidos, aguas residuales y liberación de gases contaminantes. Los desechos sólidos de las diferentes empresas en el rubro de curtido de pieles de la región Arequipa, no pasan por un tratamiento previo y son depositadas directamente en el vertedero municipal. Cosavalente en su estudio realizado en el 2019, elaboró un informe en el cual daba a conocer que la región Arequipa estaba ubicada en el tercer lugar de producción de cuero a nivel nacional, la producción estimada reportada indica un valor de 3.8% a nivel nacional, generándose virutas wet blue del proceso de curtido.

Diferentes investigaciones, han establecido que el cambio de factores como el pH, la humedad, el tamaño de partículas, entre otros, son fundamentales para la producción de nuevos materiales a partir de viruta wet blue con diferentes usos, por ejemplo, como material reforzante para la fabricación de materiales compuestos. Jacob Moses et al. (2014), obtuvieron planchas de cuero reconstituidas a partir de las virutas wet blue combinadas con una matriz plástica a partir de las botellas de HDPE, el análisis mecánico del material presentó propiedades mecánicas superiores al material original, con un potencial alternativa en el reemplazo de materiales que asemejen al cuero curtido.

El análisis de las propiedades térmicas caracterizadas por TGA, demostró que la resina epóxica pura exhibe una estabilidad térmica más baja que las planchas compuestas reforzadas con cuero (Kale & Jadhav, 2019). Otro estudio que usó una matriz polimérica (resina PVA - 1799) concluyó que el nuevo material compuesto exhibía mejoras en sus propiedades mecánicas, además de una mejor estabilidad térmica y resistencia al contacto con el agua que el PVA (alcohol polivinílico), dando así una alternativa de tecnología rentable y sin impactos significativos hacia el medio ambiente (Liu et al., 2016). Por su parte, Senthil et al., (2015) evaluaron la influencia en la mejora de las propiedades mecánicas con relación al incremento en el grosor y la cantidad de viruta wet blue empleada para la elaboración del material compuesto, debido a que, con el aumento de la carga de viruta wet blue se incrementa también el área que entra en contacto entre los reforzantes de viruta y la matriz de carácter polimérico.

La presente investigación tuvo como objetivo la reutilización de la viruta de cuero wet blue aplicándolas como material de refuerzo para la elaboración de un material compuesto de matriz polimérica de comportamiento termoplástico, el cual fue caracterizado térmica, química y mecánicamente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los desechos de viruta wet blue se obtuvieron de la empresa de curtiembre Pieles del Sur de la ciudad de Arequipa. Antes de elaborar el material compuesto, la viruta fue tratada químicamente con bicarbonato de sodio hasta conseguir un pH neutro.



Figura 1. Viruta de cuero wet blue obtenido de la empresa de curtiembre Pieles del Sur (Arequipa), que fue utilizado como materia prima para la fabricación del compuesto de matriz polimérica de comportamiento termoplástico

La resina termoplástica a base de poli vinil alcohol estabilizado con vinil acetato etileno (VAE), comercialmente denominado Vinnapas 400® y es distribuido por la compañía Wacker Chemie AG®.

Preparación de la muestra

La preparación se llevó a cabo primero pesando los componentes de la mezcla de acuerdo a los valores propuestos de 20, 25 y 30% relación peso/peso (Tabla 1).

Tabla 1.

Detalle del Diseño Experimental Factorial Fraccionado empleado en el presente estudio

Escenario #	Tamaño de Viruta	Viruta/Resina % P/P	% Agua Destilada	Temperatura de la Resina	Presión	Tiempo de Presionado
1	2.54	25	20	35	400	10
2	5.08	25	20	35	1200	10
3	2.54	35	20	35	1200	20
4	5.08	35	20	35	400	20
5	2.54	25	30	35	1200	20
6	5.08	25	30	35	400	20
7	2.54	35	30	35	400	10
8	5.08	35	30	35	1200	10
9	2.54	25	20	65	400	20
10	5.08	25	20	65	1200	20
11	2.54	35	20	65	1200	10
12	5.08	35	20	65	400	10
13	2.54	25	30	65	1200	10
14	5.08	25	30	65	400	10
15	2.54	35	30	65	400	20
16	5.08	35	30	65	1200	20
17	3.81	30	25	50	800	15
18	3.81	30	25	50	800	15
19	3.81	30	25	50	800	15

Fuente: Laboratorio LENA – UNALM

La resina fue calentada previamente hasta los valores propuestos en el diseño experimental. Se midieron las revoluciones con las que se llevaron a cabo las mezclas; para ello fue necesario el uso de un tacómetro. El valor dado fue de 1000 rpm aproximadamente, el cual se mantuvo por un tiempo de cinco minutos. La mezcla se preparó mediante el empleo de un rotor con control acondicionado con tal fin y un eje de tipo mariposa de acero inoxidable acoplado.

Finalizado el proceso, la mezcla se colocó en un molde cuyas dimensiones fueron de 210 mm x 150 mm x 6 mm, y mediante presión manual se dio la formación de la plancha. Posteriormente, la plancha fue transportada a un molde de vidrio para llevar a cabo el proceso de secado bajo condiciones de ambiente. Culminado el secado de las planchas, se guardaron en bolsas con doble cierre hermético y fueron rotuladas con el número de escenario correspondiente.

Preparación de la muestra

El ensayo mecánico de tracción se llevó a cabo en una máquina de tracción universal MTS – Landmark a una carga de 10 kN y a una velocidad de 5 mm/min. Se elaboraron muestras rectangulares de 13 cm de largo x 2.5 cm de ancho y con un espesor promedio de 6 mm.

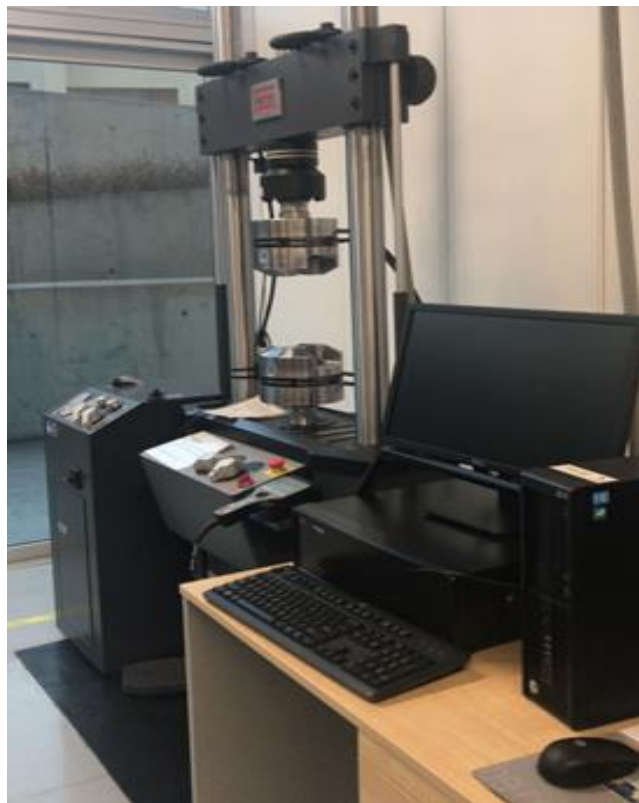


Figura 2. *Máquina de Ensayo de Tracción MTS-Landmark utilizado en el estudio*

Análisis FTIR

El análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier fue llevado a cabo en el espectrómetro de la marca Bruker, modelo Invenio X, con ATR de diamante, a un rango de análisis de 400-4400 cm^{-1} con una resolución de 1 cm^{-1} .



Figura 3. *Espectrómetro FT-IR Bruker Optics Análisis TGA utilizado en el estudio*

El análisis termogravimétrico se realizó en el equipo simultáneo DSC-TGA Q600 bajo una atmósfera de nitrógeno entre 10 °C y 350 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C.



Figura 4. *Equipo Simultáneo DSC - TGA Q600 utilizado en el estudio*

Análisis SEM

El análisis de microscopía electrónica de barrido fue llevado a cabo en un Microscopio Electrónico Dual Beam (FIB-SEM) de la marca Zeiss modelo Auriga. Las muestras fueron observadas por su parte superficial y en su sección transversal bajo un potencial de aceleración de 5kV.



Figura 5. *Microscopio Electrónico Dual Beam (FIB-SEM) utilizado en el estudio*

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

El análisis FTIR-ATR de las muestras de cuero, denotan que en la región de alrededor de los 3100 a los 4250 cm^{-1} se ubica la amina A, mientras que la amina B está ubicada por los 3075 cm^{-1} , ambos forman parte del colágeno y la proteína, se confirma por la presencia de los picos presentados alrededor de 1645 y 1535 cm^{-1} . Los grupos hidroxilo que se originan a partir de la estructura poli vinil alcohol forman una banda ancha dada entre los 2800 y 3615 cm^{-1} . La presencia de materia orgánica que proviene de los cueros, ácidos grasos y el colágeno se observan en la interacción C-C que está entre los 2915 y 1760 cm^{-1} . En la región de alrededor de los 2300 cm^{-1} está el pico notorio para el CO_2 , el pico alrededor de 1740 y 1615 cm^{-1} muestra al grupo C=O el cual corresponde al grupo carboxilo.

El análisis IR identificó a las aminas A y B las cuales corresponden al colágeno, que es un componente principal de la viruta de cuero. Se debe tener en cuenta que hay cromo que proviene de la etapa de curtido, dando paso así a las reacciones de entrecruzamiento entre las moléculas activas y el polivinil alcohol.

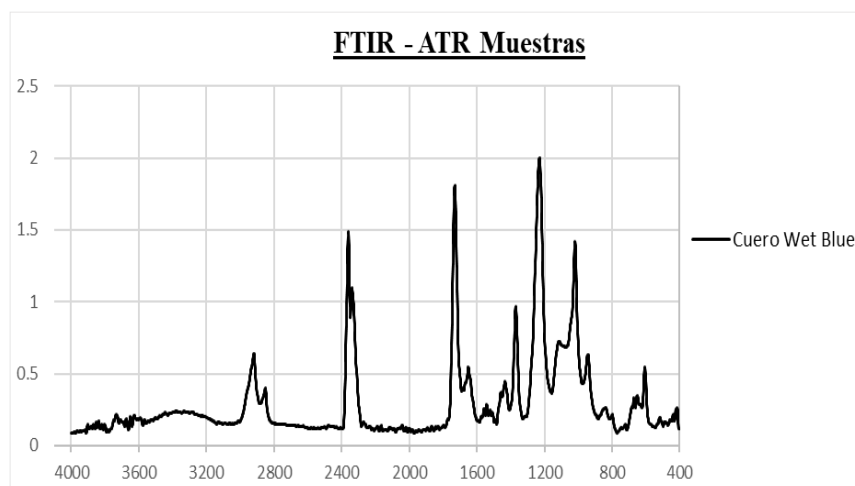


Figura 6. *Espectroscopía FTIR - ATR de muestra de cuero wet blue*

Análisis Termogravimétrico

Las curvas termogravimétricas para la muestra analizada son mostradas en la Figura 7. La degradación de la muestra se dio en tres partes, la primera degradación se produjo en el rango de 55 °C y 145 °C. Esta pérdida correspondería a la eliminación del agua por evaporación absorbida en el proceso de elaboración de la plancha y a la desintegración de los aminoácidos que están presentes en el colágeno de la viruta wet blue. El mayor porcentaje de pérdida de peso se produjo en el rango de 275 °C y 335 °C, aquí se da la degradación de la resina utilizada para aglomerar las virutas wet blue y por último se produce la carbonización de la muestra en el rango de 395 °C y 510 °C, aproximadamente. En cuanto a la desintegración de la muestra, se puede ver que a los 695 °C la muestra de cuero tiene un porcentaje inferior al 10% de su peso inicial.

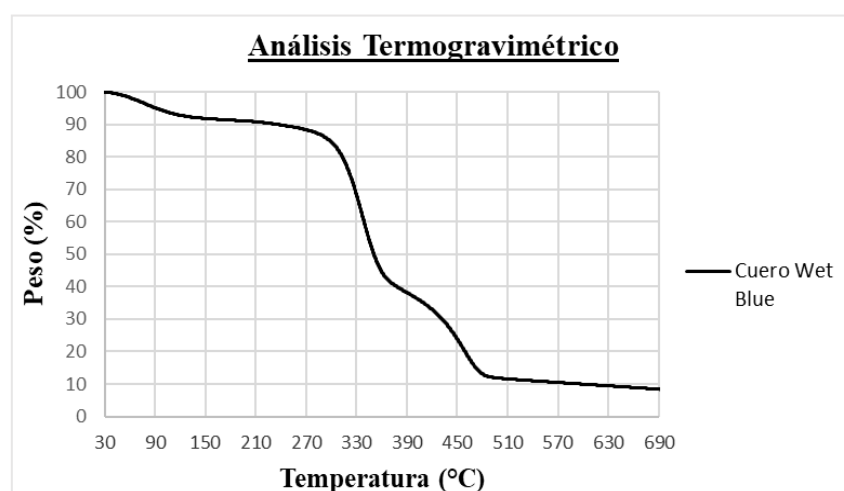


Figura 7. Análisis TGA para la muestra de cuero wet blue

Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 8 pertenece a la muestra elaborada de acuerdo a los parámetros que corresponden al escenario #10 del diseño experimental, cuyo porcentaje de combinación concierne a 25% P/P y un tamaño de viruta de 5.08 mm, el cual se obtuvo previamente tratando la viruta con bicarbonato hasta obtener un pH neutro, facilitando la formación del enlace crosslinking entre la matriz y las virutas de cuero. El tiempo de presión fue de 20 minutos bajo una presión de 1200 psi y la temperatura previa de calentamiento de la resina fue de 65 °C, parámetros que influyeron en las propiedades mecánicas del compuesto obtenido, siendo el escenario #10 el que obtuvo el mayor valor en cuanto a la resistencia de tracción.

Se observa una clara adhesión entre la resina vinnapas y la viruta wet blue, debido a la acción del reforzante y los enlaces de hidrógeno que se presentan en las moléculas de colágeno conjuntamente con la resina termoplástica. La fotografía también muestra espacios donde se observan microporos (Zonas A) entre las interfaces de la fibra de cuero y la resina, estos espacios son los responsables de la baja resistencia mecánica del material obtenido debido a la nula interacción entre la fibra de la viruta y la matriz polimérica.

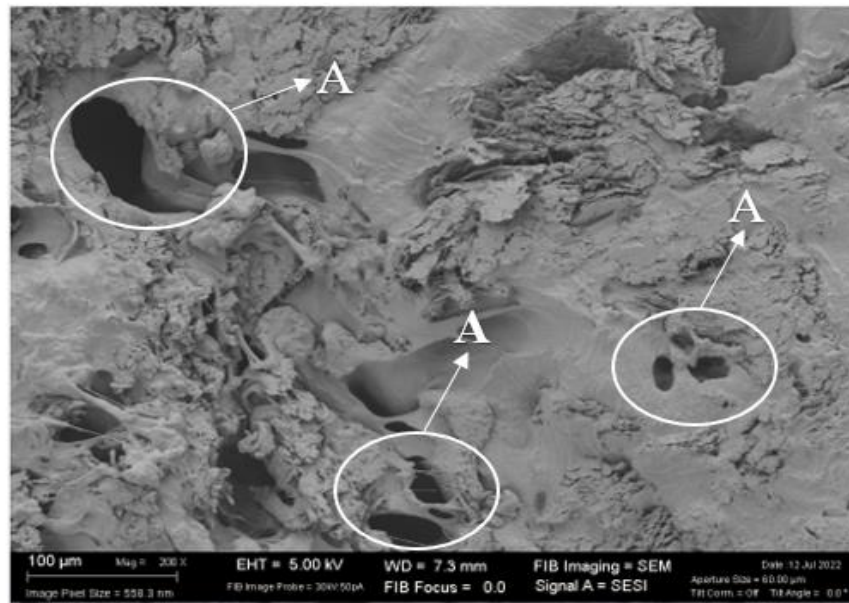


Figura 8. *Análisis SEM de la muestra de cuero wet blue*

La diferencia en el comportamiento mecánico se explica cuando se compara la micrografía obtenida del cuero curtido (Figura 9), donde se aprecia a las fibras ocupando todos los espacios en la plancha sin presentar poros o cavidades a diferencia de las señaladas en la plancha elaborada cuando se combinan el cuero con la matriz polimérica (Figura 8).

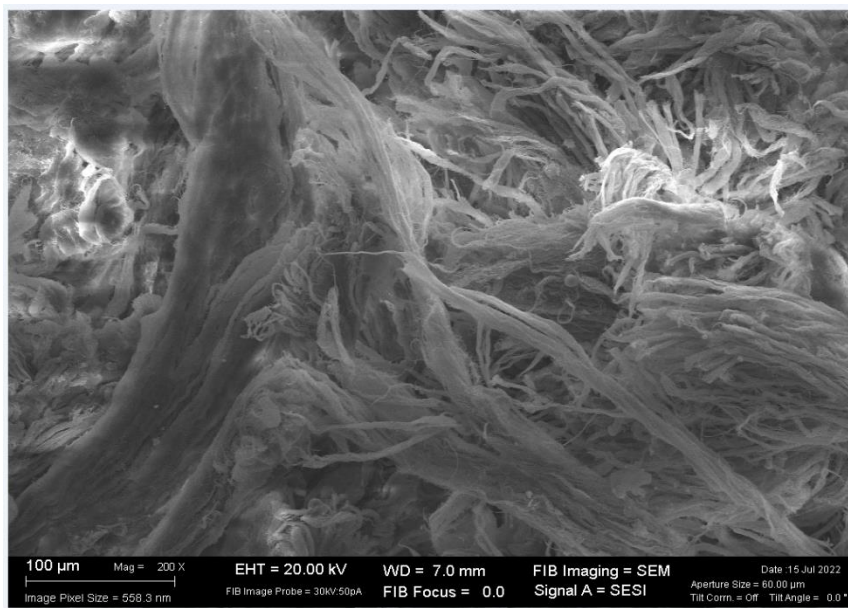


Figura 9. *Análisis SEM de la muestra de cuero curtido*

Propiedades Mecánicas

Las probetas elaboradas con las medidas de 13 cm x 2.5 cm x 6 mm aproximadamente, fueron insertadas en las mordazas de la máquina de tracción MTS Landmark. Por cada escenario elaborado, se realizaron al menos 6 repeticiones del ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2.*Valores de resistencia máxima de tracción de las muestras wet blue*

Escenario #	Esfuerzo Máximo (MPa)									Promedio de esfuerzos máximos
1	1.855	1.629	2.003	1.845	2.27	1.914	1.688	1.975	1.522	1.856
2	1.782	1.644	1.428	1.683	1.476	1.538	0.978	1.371	1.366	1.474
3	0.1	0.092	0.078	0.134	0.12	0.144	0.172	0.162	0.161	0.129
4	0.657	0.49	0.607	0.478	0.478	0.406	0.299	0.427	0.394	0.471
5	1.157	1.379	1.076	1.031	1.255	1.394	0.747	0.724	0.79	1.061
6	1.299	1.305	1.128	1.137	1.014	1.161	1.056	1.164	1.046	1.146
7	0.13	0.138	0.128	0.151	0.11	0.189	0.156	0.173		0.147
8	0.492	0.546	0.461	0.076	0.181	0.188	0.311	0.288	0.328	0.319
9	1.097	1.474	1.427	1.054	1.426	1.308	0.858	1.413	0.731	1.199
10	2.257	1.706	1.637	2.657	2.161	1.996	2.002	1.821	1.506	1.971
11	0.132	0.13	0.122	0.014	0.079	0.103	0.169	0.156	0.203	0.123
12	0.484	0.323	0.383	0.334	0.337	0.376				0.373
13	0.45	0.539	0.465	0.264	0.567	0.786	0.184	0.247	0.231	0.415
14	1.428	1.79	1.249	1.19	1.158	1.132	1.535	1.592	1.765	1.427
15	0.182	0.17	0.122	0.136	0.172	0.186	0.215	0.163	0.203	0.172
16	0.281	0.257	0.256	0.161	0.166	0.21	0.373	0.227	0.242	0.241
17	1.251	1.139	0.829	1.267	0.98	1.25	1.137	1.334	1.296	1.165
18	1.182	1.386	1.201	1.055	1.087	1.182	1.085	0.974	1.045	1.133
19	0.866	1.218	1.073	0.781	0.652	0.692	0.766	0.86	0.676	0.843

Mediante el programa Statgraphics® se realizó el análisis de varianza. La variable independiente con mayor influencia corresponde a la relación Viruta/Resina ($p < 0.05$) sobre la variable dependiente, es decir, el esfuerzo máximo de tracción.

En el diagrama de Pareto se aprecia la clara incidencia que presenta la variable relación Viruta/Resina en la resistencia máxima de tracción. Según el orden, la siguiente variable con más incidencia es el %Agua Destilada.

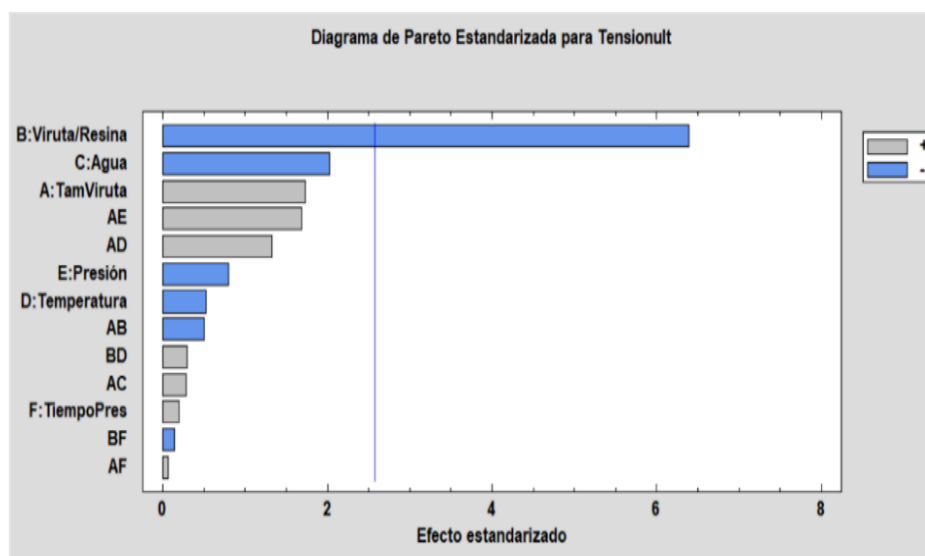


Figura 10. Diagrama de Pareto (Statgraphics) para determinar las variables de incidencia en la resistencia máxima de tracción

Ensayo de Tracción

Cuando se aplica una fuerza a un material, se desarrolla una tensión dentro del material que genera una tensión, que provoca un cambio dimensional en la probeta, dado que pueden producirse mecanismos de daño compuesto en la matriz, interfaz y refuerzo en materiales compuestos, puede ocurrir una amplia gama de modos de daño complejos en dichos materiales bajo carga monotónica. Los datos de extensión de fuerza obtenidos de una prueba de tracción pueden trazarse en forma de esfuerzo y deformación para dar una curva de deformación nominal, en la cual el esfuerzo nominal, es igual a:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Dónde: F es la fuerza y A es el área de sección transversal original de la pieza de prueba. La máxima resistencia a la tracción para las muestras ensayadas, los datos fueron obtenidos gráficamente, del total de las muestras ensayadas, la muestra del escenario #10 fue la que obtuvo la mayor resistencia con un valor de 2.66 MPa. La gráfica se muestra a continuación:

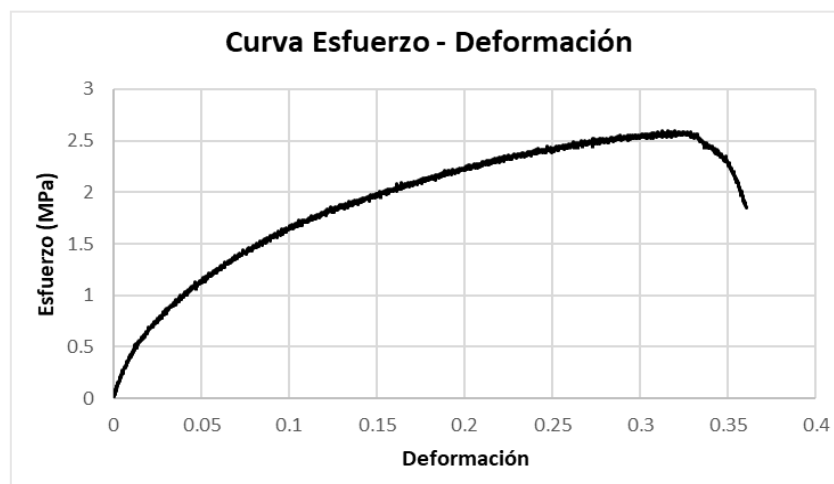


Figura 11. Curva esfuerzo - deformación de la muestra de wet blue (Escenario #10)

Módulo de Young

El módulo de Young hace referencia a la rigidez de un material y son directamente proporcionales, es decir, a mayor rigidez del material mayor módulo de Young tendrá la muestra ensayada. Gráficamente el módulo de Young viene a estar dado por la pendiente de la parte lineal de la curva Esfuerzo - Deformación siempre y cuando el valor de R^2 sea igual o mayor a 0.95. Para el total de las muestras analizadas el mayor valor obtenido del módulo de Young fue de 28.17 MPa que correspondió a la probeta elaborada bajo las condiciones del escenario #10 del diseño experimental. La gráfica con los valores indicados se muestra a continuación:

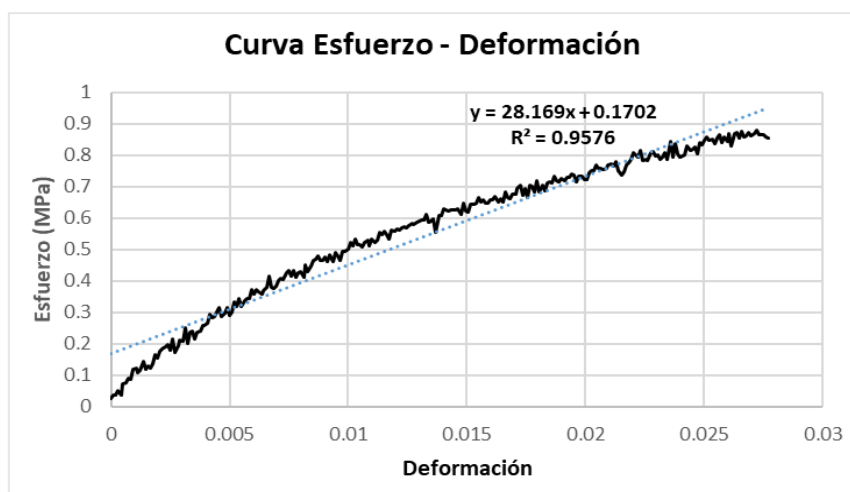


Figura 12. Gráfico de la pendiente de la muestra del escenario #10

La Figura 11 demuestra la resistencia a la tracción del compuesto y como este se va relacionando con la composición porcentual de la mezcla (ver Tabla 2) en el cual el porcentaje de viruta tiene una influencia importante, debido a que se da una adhesión importante a la mezcla, este comportamiento observado también en trabajos previos (Kale & Jadhav, 2019; Urrego Yepes et al., 2019). Para explicar este comportamiento hay que considerar el rol que juega la fibra de la viruta de cuero, a la cual se sometió a un tratamiento químico para activar las cargas para que los puentes hidrógeno se puedan formar, fortaleciendo el enlace *crosslinking*.

Nuestros resultados son consistentes con el trabajo de otros autores. Según Kale & Jadhav (2019) obtuvieron que la variable con mayor influencia sobre el módulo de Young correspondía a la variable de relación viruta/resina. Asimismo, Urrego Yepes et al. (2019) comprobaron que el módulo de Young variaba al aumentar los desechos de cuero en la composición. En ambas investigaciones se aprecia que la variable más significativa sobre las propiedades mecánicas viene a estar dado por la relación viruta/resina en la composición de la mezcla al igual que en esta investigación. La Figura 12 del módulo de Young también ofrece similar comportamiento a la resistencia a la tracción, evidenciando que el comportamiento mecánico está en directa relación al comportamiento superficial químico de la viruta y en la forma de interactuar con la matriz polimérica. En nuestro trabajo se trabajó con dimensiones definidas para evitar errores al momento de realizar los ensayos mecánicos.

CONCLUSIONES

Se obtuvo un nuevo material flexible, a partir de viruta de cuero wet blue, resaltando los valores en cuanto a las propiedades mecánicas obtenidas de la muestra elaborada bajo las condiciones del escenario #10 donde se destaca la relación empleada de viruta/resina que es de 25% P/P y tamaño de viruta de 5.08 mm, mostrando un valor máximo de resistencia a la tracción de 2.657 MPa y el valor máximo del módulo de Young de 28.17 MPa.

Mediante el análisis de espectroscopía infrarroja se verificó que la formación de enlaces químicos (*crosslinking*) de las virutas recicladas de wet blue combinado con la matriz polimérica. El análisis

SEM confirma la existencia de una interacción intramolecular entre las fibras de la viruta y la matriz mostrando una mejora en la adhesión a nivel superficial e interno del material obtenido.

La caracterización térmica a través del análisis termogravimétrico demostró que el residuo carbonizado final de la muestra se encontraba por debajo del 10% de su peso inicial. La extensión del ciclo de vida de la viruta de cuero wet blue, tiene un aspecto importante para el medio ambiente reduciendo el impacto de su eliminación y permitiendo su tratamiento para su disposición final.

AGRADECIMIENTO

A la Universidad de Ingeniería y Tecnología de la ciudad de Lima donde se llevó a cabo el ensayo de tracción a las probetas de cuero reconstituido. A la Profesora Erika Salas Arias por sus comentarios al presente manuscrito.

FINANCIAMIENTO

El presente trabajo fue financiado por el Instituto de Medio Ambiente de la UCSP y Arrhenius Research Institute.

CONFLICTO DE INTERESES

No existe ningún tipo de conflicto de interés relacionado con la materia del trabajo.

CONTRIBUCIÓN DE AUTORÍA

Conceptualización: Mollehuanca-Caballero, E. D., Aguilar-Franco, J. A. y Pérez-Montaño, S.

Curación de datos: Aguilar-Franco, J. A. y Pérez-Montaño, S.

Análisis formal: Mollehuanca-Caballero, E. D. y Aguilar-Franco, J. A.

Investigación: Mollehuanca-Caballero, E. D., Aguilar-Franco, J. A. y Pérez-Montaño, S.

Metodología: Mollehuanca-Caballero, E. D. y Pérez-Montaño, S.

Supervisión: Aguilar-Franco, J. A. y Pérez-Montaño, S.

Redacción-borrador original: Mollehuanca-Caballero, E., Aguilar-Franco, J. A. y Pérez-Montaño, S.

Redacción-revisión y edición: Mollehuanca-Caballero, E., Aguilar-Franco, J. A. y Pérez-Montaño, S.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Cosavalente, F. I. (2019). Perú: Situación actual del sector cuero y calzado. IV Congreso Nacional de Cuero y Calzado. Lima 2019. 47p.

Jacob Moses, A., Goutham Murari, V. P., & Balamurugan, S. (2014). Experimental analysis of mechanical behavior of Industrial waste-filled polymer composite. *International Journal of Latest Trends in Engineering and Technology (IJLTET)*, 3(4), 114–117.

https://www.ijltet.org/journal_details.php?id=891&j_id=2319

Kale, R. D., & Jadhav, N. C. (2019). Utilization of waste leather for the fabrication of composites and to study its mechanical and thermal properties. *SN Applied Sciences*, 1(10), 1231.

<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1230-9>

Liu, Y., Wang, Q., & Li, L. (2016). Reuse of leather shavings as a reinforcing filler for poly (vinyl alcohol). *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 29(3), 327–343.

<https://doi.org/10.1177/0892705713518794>

Senthil, R., Hemalatha, T., Kumar, B. S., Uma, T. S., Das, B. N., & Sastry, T. P. (2015). Recycling of finished leather wastes: a novel approach. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(1), 187–197. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0776-x>

Urrego Yepes, W., Cardona, N., Velasquez, S. M., Giraldo Vásquez, D. H., & Posada, J. C. (2019). Mechanical and rheometric properties of natural rubber composites filled with untreated and chemically treated leather wastes. *Journal of Composite Materials*, 53(11), 1475–1487.

<https://doi.org/10.1177/0021998318805195>