



UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO
FACULTAD DE CIENCIA E INGENIERÍA EN
ALIMENTOS
Y BIOTECNOLOGÍA
CARRERA DE BIOTECNOLOGÍA



Reciclaje de las virutas residuales de wet-blue de una curtiembre de
Ambato para la producción de un bioplástico

Informe Final de Integración Curricular, Modalidad Proyecto de Investigación, previo a la obtención de título de Ingeniero Biotecnólogo, otorgado por la Universidad Técnica de Ambato, a través de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología.

AUTOR: Elvis Israel Velasco Reinoso

TUTOR: Nelly Esther Flores Tapia, PhD.

Ambato – Ecuador

Marzo 2023

APROBACIÓN DEL TUTOR

PhD. Nelly Esther Flores Tapia

CERTIFICA

Que el presente Informe final de Integración Curricular ha sido prolijamente revisado. Por lo tanto, autorizo la presentación de este Informe Final de Integración Curricular, modalidad Proyecto de Investigación, el mismo que responde a las normas establecidas en el Reglamento de Títulos y Grados de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología.

Ambato, 13 de Febrero del 2023

.....

PhD. Nelly Esther Flores Tapia

C.I. 1716253305

TUTORA

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Elvis Israel Velasco Reinoso, manifiesto que los resultados obtenidos en el presente Informe Final de Integración Curricular, modalidad Proyecto de Investigación, previo a la obtención del Título de Ingeniero Biotecnólogo, son absolutamente originales, auténticos y personales, a excepción de las citas bibliográficas.



.....
Elvis Israel Velasco Reinoso

C.I. 0504302720

AUTOR

APROBACIÓN DE LOS MIEMBROS DEL TRIBUNAL DE GRADO

Los suscritos docentes calificadores, aprueban el presente Informe Final de Integración Curricular, modalidad Proyecto de Investigación, el mismo que ha sido elaborado de conformidad con las disposiciones emitidas por la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología de la Universidad Técnica de Ambato.

Para la constancia firman:

.....

Presidente del tribunal

.....

Dr. Rodny David Peñafiel Ayala

C.I. 1712283520

.....

Dr. William Ricardo Calero Cáceres

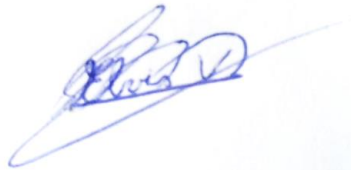
C.I. 1714348859

Ambato, 10 de Marzo del 2023

DERECHOS DE AUTOR

Autorizo a la Universidad Técnica de Ambato, para que haga de este Informe Final de Integración Curricular o parte de él un documento disponible para su lectura, consulta y procesos de investigación, según las normas de la institución.

Cedo los derechos en línea patrimoniales de mi Informe Final de Integración Curricular, con fines de difusión pública, además apruebo la reproducción de este, dentro de las regulaciones de la Universidad, siempre y cuando esta reproducción no suponga una ganancia económica y se realice respetando mis derechos de autor.



.....
Elvis Israel Velasco Reinoso

C.I. 0504302720

AUTOR

DEDICATORIA

*A Dios, por haberme dado salud, vida y fortaleza, para
culminar una gran meta en mi vida.*

*A mis padres que me han apoyado en todo y brindado los
mejores consejos de vida.*

AGRADECIMIENTO

A mi familia, por cuidar siempre de mí y enseñarme los aspectos importantes que tiene la vida.

A mi tutora de tesis, Dra. Nelly Flores por su paciencia y permitirme formar parte de su equipo de investigación.

Al Ing. Giovanni Freire y al Dr. Rodny Peñafiel, por la ayuda brindada para el desarrollo de mi tesis.

Al equipo del Laboratorio 1.4 Medio Ambiente, por hacerme participe del Proyecto de Investigación “Proyecto reciclaje de residuos wet-blue para producir un adhesivo para zapatos”, código SFFCIAL07.

A todos mis amigos, en especial a Rosita, Sharon, Jhommy, Joao y Kerly con quienes inicié y terminé esta etapa de mi vida, por brindarme su amistad y las grandes experiencias compartidas en las instalaciones de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología.

ÍNDICE

APROBACIÓN DEL TUTOR.....	ii
DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD.....	iii
APROBACIÓN DE LOS MIEMBROS DEL TRIBUNAL DE GRADO	iv
DERECHOS DE AUTOR.....	v
DEDICATORIA	vi
AGRADECIMIENTO.....	vii
ÍNDICE	viii
ÍNDICE DE TABLAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xii
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT	xiv
CAPÍTULO 1	1
MARCO TEÓRICO.....	1
1.1. Antecedentes investigativos	1
1.1.1. Industria de curtiduría	1
1.1.1.1. Impacto de la curtiembre en el mundo.....	1
1.1.1.2. Transformación de las pieles animales en cuero.	2
1.1.2. Wet blue	4
1.1.2.1. Generación de las virutas de cuero	4
1.1.2.2. Manejo de los residuos de las virutas de cuero.....	5
1.1.2.2.1. Tratamiento térmico.....	5
1.1.2.2.2. Tratamientos químicos y/o enzimáticos	5
1.1.2.3. Hidrolizado de colágeno y sus aplicaciones.	6
1.1.3. Biopolímeros	8
1.1.3.1. Bioplásticos.....	8
1.2. Objetivo	11
1.2.1. Objetivo General.....	11

1.2.2. Objetivos específicos	11
1.3. Hipótesis.....	11
CAPÍTULO 2.....	12
METODOLOGÍA	12
2.1.2 Metodología.....	12
2.1.1. Recursos materiales.....	12
2.1.2. Hidrolizado y caracterización de las muestras	16
2.1.2.1. Preparación de las muestras	16
2.1.2.2. Determinación del porcentaje de humedad	16
2.1.2.3. Determinación de cromo en las virutas de cromo.....	17
2.1.2.4. Hidrólisis alcalina con NaOH	18
2.1.2.5. Determinación de cromo en el hidrolizado de colágeno.....	19
2.1.2.6. Determinación de proteínas en las VC y en el HC.....	19
2.1.3. Formulación y caracterización del polímero.....	19
2.1.3.1. Preparación del polímero	19
2.1.3.2. Pruebas mecánicas	20
2.1.3.3. Prueba de absorción del agua.....	20
2.1.3.4. Prueba de biodegradabilidad.....	21
CAPÍTULO 3	22
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
3.1. Hidrolizado y caracterización de las muestras.....	22
3.2. Formulación y caracterización del polímero	27
3.3. Verificación de la hipótesis.....	34
CAPÍTULO 4	35
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	35
MATERIALES DE REFERENCIA	37
ANEXOS.....	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Residuos de la industria de la curtiembre	2
Tabla 2.	Proceso de la obtención del cuero.....	3
Tabla 3.	Compuestos empleados en la hidrólisis de virutas cromadas	6
Tabla 4.	Reactivos de laboratorio	12
Tabla 5.	Equipos de laboratorio.....	13
Tabla 6.	Insumos de laboratorio.....	14
Tabla 7.	Formulaciones del polímero en partes por peso (PBW).	15
Tabla 8.	Formulaciones del polímero en gramos con un peso total de 40 gr	15
Tabla 9.	Formulaciones del polímero en gramos con un peso total de 40 gr	16
Tabla 10.	Contenido de cromo, proteínas y humedad en las virutas de cuero.	22
Tabla 11.	Rendimiento obtenido del hidrolizado de colágeno.....	23
Tabla 12.	Valores optimizados del hidrolizado.....	24
Tabla 13.	Contenido de cromo y proteínas en la gelatina hidrolizada.	26
Tabla 14.	Resultados obtenidos de las pruebas mecánicas realizadas en las formulaciones.....	31

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Virutas de cuero.....	4
Figura 2.	Hidrolizado del colágeno.....	7
Figura 3.	Gráfica de superficie con un intervalo de confianza (IC) del 95%.....	24
Figura 4.	Hidrolizado de colágeno.....	25
Figura 5.	Formulaciones obtenidas para la elaboración del polímero.....	27
Figura 6.	Problemas y otras formulaciones del bioplástico	28
Figura 7.	Prueba de absorción del agua de los polímeros	32
Figura 8.	Degradación de polímeros mediante el método entierro en el suelo	33

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A.	Virutas de cuero procesadas.....	51
Anexo B.	Proceso de hidrolizado	51
Anexo C.	Análisis de varianza del proceso de hidrolizado	52
Anexo D.	Caracterización de las VC y el HC.	53
Anexo E.	Preparación de los polímeros	53
Anexo F.	Caracterización del polímero	54
Anexo G.	Resultados obtenidos de la prueba de absorción del agua	54
Anexo H.	Resultados obtenidos de la degradación en el suelo	55
Anexo I.	Ejemplo de las pruebas mecánicas en las formulaciones	55
Anexo J.	Formulas y cálculos realizados	56
Anexo K.	Tierra comercial empleada en el proceso de biodegradación	57
Anexo L.	Licencia del software estadístico	58

RESUMEN

La industria de la curtiembre en la actualidad forma parte activa del desarrollo socioeconómico del Ecuador, como consecuencia, la gran producción de esta industria genera grandes cantidades de residuos con un impacto ambiental negativo. Las virutas de wet-blue forman parte de estos desechos, cuya estructura es de colágeno (estabilizada con cromo) que puede ser recuperado en su forma hidrolizada y emplearse para la fabricación de bioplásticos, contribuyendo a una economía circular y a un desarrollo sostenible. El hidrolizado de colágeno se obtuvo a través de una hidrólisis alcalina utilizando NaOH a una concentración de 0.42 Molar por 150 minutos, con una alta recuperación proteica (73.20 por ciento) y baja concentración de cromo (19.80 miligramos por Litros). Este producto recuperado se mezcló con matrices de PVA y almidón de achira, y plastificante (glicerina), obteniendo resultados desfavorables en concentraciones altas del colágeno hidrolizado y en las formulaciones compuestas con almidón por su alta adherencia. A pesar de estos resultados, se caracterizó las propiedades mecánicas de dos polímeros con PVA, encontrando así que presentan mejores características que el polietileno de baja densidad. Asimismo, se realizó pruebas fisicoquímicas de degradación, donde mostraron una máxima absorción de agua a los 30 minutos, y una degradación en la tierra, mayor al 50 por ciento en 27 días. En conclusión, los residuos de virutas de cromo pueden ser utilizados para la elaboración de bioplásticos, sin embargo, se debe considerar los componentes y las concentraciones de estas en la formulación.

Palabras claves:

Gestión ambiental, gestión de residuos, residuos industriales, curtiembres, hidrolizado de colágeno, bioplástico.

ABSTRACT

Currently tanning industry is an active part of the socioeconomic development in Ecuador, as a consequence, the production of this industry generates large amounts of waste with negative environmental impact. Chrome shaving form part of this waste, whose structure is collagen (stabilized with chromium) that can be recovered at its hydrolyzed form and used for bioplastic formulations, contributing to a circular economy and sustainable development. The hydrolyzed collagen was obtained through alkaline hydrolysis using NaOH at a concentration of 0.42 Molar for 150 minutes, with a high protein recovery (73.20 percent) and low chromium concentration (19.80 milligrams per Liters). This recovered product was mixed with matrices of PVA and achira starch, and plasticizer (glycerin), obtaining unfavorable results in high concentrations of hydrolyzed collagen and in formulations composed of starch due to its high adherence. Despite these results, the mechanical properties of two PVA polymers were characterized, thus finding that them present better characteristics than low-density polyethylene. Likewise, physicochemical degradation tests were carried out, where it showed a maximum water absorption at 30 minutes, and a degradation in soil, greater than 50 percent in 27 days. In conclusion, chromium shaving wastes can be used for production of bioplastics, however, the components and concentrations of these in the formulation must be considered.

Keywords:

Environmental management, waste management, industrial waste, tanneries, hydrolyzed collagen, bioplastic.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1. Antecedentes investigativos

1.1.1. Industria de curtiduría

1.1.1.1. Impacto de la curtiembre en el mundo.

Una de las primeras actividades de la humanidad fue la fabricación de cuero, los cuales fueron empleadas para la protección personal y que a pesar del tiempo aún forma parte activa de un estilo de vida; especialmente en la moda, contribuyendo al desarrollo socioeconómico de varios países **(Sathish et al., 2016)**. Entre el año 2012 al 2014 según la Organización para la Alimentación y la Agricultura (FAO), a nivel mundial la industria de la curtiembre facturó un valor de 82.227 USD millones y alcanzó los 53.716 millones de USD en la exportación del cuero para zapatos, mostrando en este último un crecimiento por año del 6.1% **(FAO, 2016)**. De igual forma la Comisión Europea logró facturar en el año 2018, 48.000 millones de euros, donde la producción de calzado la de mayor importancia, con un 41 % del mercado respecto a la ropa, muebles, marroquinería, entre otros **(European Commission, 2019)**.

A pesar de que la industria de la curtiembre contribuye el desarrollo económico, también es una de las industrias que mayor impacto ambiental produce, donde solo el 20% del proceso de curtido se convierte en materia útil y el resto produce residuos contaminantes como los mostrados en la Tabla 1 **(Muralidharan et al., 2020)**. Es por ello por lo que afirma **Moktadir et al., (2020)** que es necesario la incorporación de una economía circular en la cadena de fabricación del cuero para generar un desarrollo sostenible, siendo este término abordado por la Organización de las Naciones Unidas (ONU) donde plantea 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la agenda 2030.

La industria del cuero se puede vincular con el objetivo 6 que describe el mejoramiento del agua limpia y saneamiento, el 8 que menciona la producción y consumo

responsable, y el 17 que manifiesta sobre las alianzas que se deberían formar con las diferentes asociaciones para cumplir las metas (Moktadir et al., 2020; ONU, 2018).

Tabla 1

Residuos de la industria de la curtiembre

Residuos	Descripción	Ejemplo
Sólidos	Residuos de cuero/piel sin curtir, curtidos y teñidos. Donde el 80% y 20% de estos residuos son producidos en el paso de precurtido y postcurtido, respectivamente.	Residuos de descarnado, virutas de <i>wet blue</i> , pasamanería, entre otros.
Líquidos	Residuos con presencia de compuestos químicos y materia orgánica. En la fabricación de una tonelada métrica de cuero es necesario 40 m ³ de agua y solo 72 kg de los 542 kg de los compuestos químicos se integran al cuero.	Alto contenido de DQO, DBO, sólidos disueltos, sulfatos, entre otros.
Compuestos volátiles	Los efluentes contaminantes gaseosos se producen en las diferentes etapas del proceso de curtido.	Gases de amonio, sulfuros, hidrocarburos volátiles, aldehídos, entre otros.

Nota. el proceso de curtiduría está en la Tabla 2. Fuente: (Dowlath et al., 2021).

1.1.1.2. Transformación de las pieles animales en cuero.

Según el **Ministerio del Ambiente, (2013)** describe que en el proceso de curtido de las pieles de los diversos animales son transformadas en cuero mediante el uso de agentes vegetales o sales de cromo, siendo este último método el de mayor uso en la industria llegando a ser superior al 80%, por lo que implica una mayor producción de contaminantes (Tabla 1). Este proceso sigue diversas etapas como lo muestra la Tabla 2 y emplea varios compuestos químicos para fortalecer la estructura proteica del cuero, como sales, ácidos, álcalis y agentes de curtiembre (M. J. Silva & Salinas, 2022).

Tabla 2*Proceso de la obtención del cuero*

Proceso	Descripción	Compuestos empleados
1	Recepción de las pieles bovinas	-
2	Clasificación de las pieles y lavado (pretratamiento)	Hipoclorito de sodio, detergentes e hidróxido de sodio.
3	Desinfección y curado	Desinfectantes, bactericidas, sal muera
5	Eliminación del pelaje y epidermis (Pelambre)	Sulfuro de sodio y cal
6	Remoción de los compuestos químicos (desencalado)	Ácidos orgánicos tamponados, melazas, azúcares, peróxido de hidrogeno, sales de amonio, etc.
7	Separación de carnazas y grasas (descarnado)	-
8	Eliminación de proteínas (desangrado)	Solventes y detergentes
9	Preparación química de la piel (piquelado)	Ácido sulfúrico y ácido fórmico
10	Estabilización del colágeno de la piel (curtido)	Sales de cromo o taninos vegetales
11	Ecurrado y rebajado (o raspado) de ser necesario	-
12	Secado del cuero	-
13	Engrasado para evitar el cuarteamiento del cuero	Aceites emulsionados
14	Planchado y clasificación	-

Nota. el paso del rebajado es donde se generan las virutas de cuero. Fuente: (**Ministerio del Ambiente, 2013**).

1.1.2. *Wet blue*

El *Wet blue* es el cuero que se obtiene luego del proceso de curtido con sales de cromo, estas sales al incorporarse en la piel forman reticulaciones con las fibras de colágeno, esto ocurre gracias a la capacidad del cromo trivalente (Cr III); con coloración azul (Figura 1), de formar complejos de coordinación estables evitando la descomposición y otorgando un producto firme (**Barreto, 2006**).

Figura 1

Virutas de cuero



Nota. Las VC secadas a 70°C por 24 horas.

1.1.2.1. Generación de las virutas de cuero

Las virutas de cuero (VC) se generan en el proceso de rebajado (proceso mecánico post – curtición) del *wet blue* (Tabla 2), donde se busca una uniformidad al producto (**Ministerio del Ambiente, 2013**). Estas virutas de cromo presentan uno de los mayores problemas para el manejo de los residuos, debido a que el cromo, puede oxidarse por diversos factores y producir cromo hexavalente (Cr VI); y ocasionar alergias, irritación de la piel y ojos. Además, es considerado como un compuesto

cancerígeno por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (**Kim et al., 2018; Scopel et al., 2018**).

1.1.2.2. Manejo de los residuos de las virutas de cuero

Existen diferentes técnicas para tratar las virutas de *wet blue*, estas implican el uso directo como absorbente para la eliminación de colorantes orgánicos o metales pesados como el Cr (VI), o como material de relleno/refuerzo para polímeros compuestos (**Chabaane et al., 2011; Parisi et al., 2021; Piccin et al., 2016**). Por otro lado, también se pueden explotar las propiedades de estos residuos (cuero y colágeno) mediante tratamientos específicos para obtener nuevos productos (**Parisi et al., 2021**). A continuación, se presenta los principales tratamientos.

1.1.2.2.1. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico se emplea para la recuperación de energía y reducir el volumen de los residuos, siendo estos la combustión (o incineración), la pirólisis y la gasificación (**Chojnacka et al., 2021**). De los tres procesos térmicos se destaca la combustión, es la opción más fácil en la producción de energía. Sin embargo, esta libera óxidos de nitrógeno y Cr (VI) debido a la oxidación total, siendo la menos favorable en cuanto al medio ambiente (**Fathima et al., 2014**). Por otro lado, la pirólisis de las VC permiten obtener productos líquidos (bioaceite), gaseosos (NH_3 y HNCO) y residuos carbónicos (carbón activado o catalizador de la activación del persulfato para degradar antibióticos) que dependen de la temperatura y velocidad de calentamiento (**Famielec, 2020; Guo et al., 2021; Velusamy et al., 2020**). Finalmente, la gasificación convierte el material carbónico en gases ricos en hidrógeno que pueden ser empleados como combustibles (**Dudyński et al., 2021**).

1.1.2.2.2. Tratamientos químicos y/o enzimáticos

Es el proceso que permite separar y eliminar el cromo presente en las VC, es conocido como descromado y se puede realizar mediante la hidrólisis, tanto en medio ácido o

básico y/o por enzimas; en la Tabla 3 se observa algunos compuestos empleados (**Parisi et al., 2021**). Como resultado se obtiene el precipitado de cromo; que se puede reutilizar como una sal en la etapa de curtición por medio de una reacción con ácido sulfúrico, y el colágeno hidrolizado (HC) que se puede emplear en diversas aplicaciones (**Chojnacka et al., 2021; Kokkinos & Zouboulis, 2019**).

Tabla 3

Compuestos empleados en la hidrólisis de virutas cromadas

Hidrólisis	Compuestos	Referencia
Alcalina	Hidróxido de sodio	(X. Ding et al., 2020; Hinojosa & Saldaña, 2020; Khatoon et al., 2017; Pahlawan et al., 2019)
	Hidróxido de calcio	
	Óxido de magnesio	
	Óxido de calcio	
Ácida	Ácido sulfúrico	(W. Ding et al., 2015; Dwivedi & Saxena, 2020; Parisi et al., 2021; Pati et al., 2014)
	Ácido acético	
	Hykol-E [®]	
Enzimática	Enzima proteolítica	(Pecha et al., 2021)
	Alcalasa	

Nota. Hykol-E[®] producto comercial para hidrólisis compuesto de ácido fórmico, fosfórico y nítrico. Puede existir una combinación de los compuestos para obtener un mayor rendimiento del hidrolizado con menor presencia de cromo.

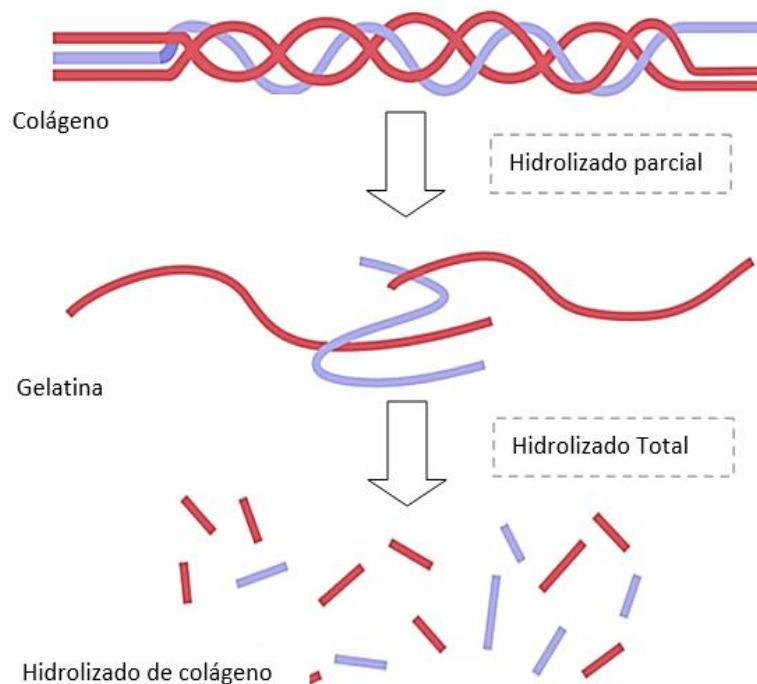
1.1.2.3. Hidrolizado de colágeno y sus aplicaciones.

El colágeno es una de las proteínas estructurales fibrosas más abundantes en todos los animales y está formado por tres cadenas α triples en hélice (1014 aminoácidos por cada cadena alfa) donde los aminoácidos que la constituyen son prolina, hidroxiprolina y glicina, ocupando este último el 33% de la estructura (**Muiznieks & Keeley, 2013**). De los 28 tipos de colágeno la más común es el tipo I y está presente en las pieles,

dientes, tendones, huesos, órganos, entre otros (**Kierszenbaum & Tres, 2020; Stryer et al., 2019**). Esta se obtiene principalmente de los bovinos y al someterlos en una hidrólisis da como resultado el colágeno hidrolizado (también llamado gelatina hidrolizada), cuya composición es de pequeños péptidos de 3 a 6 kDa (Figura 2) lo que impide la capacidad de gelificación de este (**León-López et al., 2019**).

Figura 2

Hidrolizado del colágeno



Nota. El hidrolizado parcial del colágeno produce la gelatina y el total el HC. Basado en: (**Koutsoumanis et al., 2020**).

El hidrolizado de colágeno posee una gran variedad de aplicaciones industriales, sin embargo, al utilizar las VC como materia prima estas se ven limitadas por la presencia de cromo, por ejemplo, en la industria alimentaria, biomédica y farmacéutica (el HC posee una alta biocompatibilidad, biodisponibilidad, actividad antimicrobiana y antioxidante, etc.) (**León-López et al., 2019**). Es por esta razón que se han explorado

otras alternativas destacando así la formulación de adhesivos, películas capaces de inhibir la luz UV, biofertilizantes con un gran contenido de nitrógeno, etc. (**Aftab et al., 2017; Ławińska, 2021; Ocak, 2018**).

1.1.3. Biopolímeros

Los biopolímeros (o biomoléculas poliméricas) son considerados materiales macromoleculares que poseen una cadena larga de unidades monoméricas enlazadas covalentemente (**MacGregor, 2003**). Los biopolímeros se pueden clasificar en naturales y sintéticos, siendo este último creado por una reacción de polimerización o una modificación química de uno natural (**Niaounakis, 2015**). Debido a la naturaleza biológica del polímero la palabra “bio” hace referencia a capacidad para degradarse de manera natural y/o producirse de forma natural, siendo esta razón una posible solución a los diversos problemas que ha creado el plástico (**Jayan et al., 2021**).

1.1.3.1. Bioplásticos

En la sociedad moderna el plástico representa una parte indispensable en la vida cotidiana ya que implica su uso en el hogar, embalaje, comercio e industrias. Tan solo en el año 2019 se estima que hubo desechos plásticos de 1,6 millones por día y que en el 2020 se produjo 367 millones de toneladas métricas de plástico; aumentando un 40% desde el año 2010, principalmente por el uso de insumos médicos y protección personal contra el COVID-19, implicando una acumulación problemática en el medio Ambiente por su baja tasa de degradación (**Benson et al., 2021; Tiseo, 2022**). Según el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP), la industria del plástico está valorada en 522 mil millones de USD (**UNEP, 2022**). A pesar de que la producción de este material sigue en aumento, de igual forma lo hace los bioplásticos, donde se proyecta que el mercado global de este biopolímero pasará de los 9,2 mil millones de USD del 2021 a 20 mil millones para el año 2026 (**GlobeNewswire, 2021**).

Los bioplásticos pueden elaborarse a partir de diversos recursos naturales, como almidones, aceites vegetales, de base proteica e incluso de microorganismos, implican significativamente a la sostenibilidad del medio ambiente, ya que no involucra el uso de combustibles fósiles. Pero no todos los bioplásticos son degradables (polietileno, polipropileno, etc.), incluso presentan características mecánicas poco favorables (almidón, gelatina, etc.) y con una baja resistencia al agua; limitando su comercialización (Ashter, 2016). De igual forma, esta “sostenibilidad” se ha visto criticada porque la materia prima (principalmente el almidón) para la elaboración del bioplástico compite con las tierras cultivables, el suministro alimentos y energía, entre otros (Nanda et al., 2022). A continuación, se presentan algunos componentes para la elaboración de un biopolímero.

- Almidón. – es un polímero natural que se encuentra en la mayoría de las plantas para el almacenamiento de energía, esta consta de uniones de D-glucosa que consiste en dos componentes polisacáridos: amilosa y amilopectina (McKeen, 2021). El almidón por sí solo no puede emplearse para la formación de un bioplástico debido a su alta sensibilidad al agua y a la temperatura, además de presentar malas propiedades mecánicas (se puede mejorar con modificaciones químicas) (Visakh & Yu, 2015). Específicamente el almidón de achira (AA) (*Canna indica*); cuya planta es nativa de América Latina y Asia, posee gránulos de 26 a 67 μm , y un contenido de amilosa de alrededor del 31% (Cabrera-Canales et al., 2021).
- Alcohol polivinílico (PVA). – es un polímero sintético biodegradable soluble en agua con una alta elasticidad y fuerza mecánica, está formado a partir de la hidrólisis alcalina de poli (acetato de vinilo), y dependiendo del grado de hidrolizado se clasifican en: alto (98% al 99.8%) o parcial (85% a 90%) (Bavya et al., 2019; Fan, 2008). Este grado de hidrolizado junto al grado de polimerización da como resultado las características termo-físicas del PVA, debido a los enlaces de hidrógeno producidos por los grupos hidroxilos (Singh et al., 2021; Wypych, 2015).

- Glicerina. – es un plastificante de bajo peso molecular que se agregan a los polímeros para hacerlos más flexibles y suaves, esto ocurre gracias al aumento del espacio intramolecular de las cadenas; formando enlaces de hidrógeno (**Atkins, 2007**). Gracias a estas características los plastificantes se utilizan en la industria de la cosmética, alimentación y alimentación, específicamente el glicerol (líquido viscoso higroscópico) se ha empleado en la formación de películas para evitar la fragilidad de estas, reduciendo la interacción molecular (**Callister & Rethwisch, 2019; Vieira et al., 2011**).

Los biopolímeros por separado presentan propiedades termo-físicas que no satisfacen la demanda para el reemplazo del plástico, es por ello por lo que las mezclas de estos han otorgado una mayor resistencia y tensión, una mayor temperatura de uso, entre otros (**Markovic & Visakh, 2017**). Siendo esta una razón y por todo lo mencionado con anterioridad se elaborará un bioplástico mediante el reciclaje de las virutas de cuero, otorgándole un valor agregado a los mismos.

1.2. Objetivo

1.2.1. Objetivo General

Reciclar las virutas residuales de wet-blue de una curtiembre de Ambato para la producción de un bioplástico.

1.2.2. Objetivos específicos

- Obtener hidrolizado de colágeno a partir de las virutas de cromo desechadas por una curtiembre mediante hidrólisis básica con NaOH.
- Elaborar biopolímeros a partir de mezclas que contengan gelatina obtenida de las virutas del wet-blue, almidón de amaranto, alcohol polivinílico y glicerina.
- Caracterizar cada bioplástico elaborado para la determinación de la mezcla óptima mediante pruebas mecánicas y fisicoquímicas.

1.3. Hipótesis

1.3.1. Hipótesis nula

Los residuos de la industria de la curtiembre pueden ser reutilizados para la obtención de un bioplástico.

1.3.2. Hipótesis alternativa

Los residuos de la industria de la curtiembre no pueden ser reutilizados para la obtención de un bioplástico.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1.2 Metodología

2.1.1. Recursos materiales

Tabla 4

Reactivos de laboratorio

Compuesto	Descripción	Cantidad
Hidróxido de sodio (NaOH)	98 %. RELIBQUIM, Ecuador	1 kg
Ácido clorhídrico (HCl)	37%. Merk KGaA, Alemania	100 mL
Ácido nítrico (HNO ₃)	65%. Merk KGaA, Alemania	100 mL
Peróxido de hidrogeno (H ₂ O ₂)	30 %. Novachen, Ecuador	100 mL
Hidróxido de amoniac (NH ₄ OH)	30%. JTBanker, Ecuador	100 mL
Alcohol polivinílico	88%. Ronas Chemicals IND. Laboratorios Cevallos, Ecuador.	1 kg
Glicerina líquida	Grado USP. CREMER. Laboratorios Cevallos, Ecuador.	1 L
Kit test HI 93723-01	Cr (VI). Hanna Instruments, Ecuador	1kit
Almidón de achira	Riobamba, Ecuador	1 kg
Hidrolizado de colágeno	Bovino	1 kg

Tabla 5*Equipos de laboratorio*

Equipo	Detalle	Cantidad
Balanza digital	OHAUS V71P30	1
Analizador DUMAS	VELP - NDA 702	1
Incubadora	Klab incubator IN-10	1
Mufla	BIOBASE MC10-12	1
Centrífuga	HERMLE	1
Texturómetro	Ct3	1
Plancha de calentamiento	VELP AM4	1
Balanza analítica	Radwag N1BM1F	1
pH-metro	ACCUMET AB200	1
Agitador vertical	THOMAS R010	1
Horno microondas	Ethos up	1
Estufa	Binder ED-400	1
EAA	INTRUMENTS AA500	1
Fotómetro	Hanna Instruments HI839800	1
Pie de rey	TRUPER CALDI-6MP	1
Sorbona	Frontier Junior	1
Bomba de vacío	-	1

Tabla 6*Insumos de laboratorio*

Detalle	Cantidad
Crisoles	6
Desecador	1
Probeta de 100 mL	1
Probeta de 10 mL	1
Pipetas de 5 mL	1
Micropipeta 1000 uL	1
Pera de succión	1
Pinza de crisol	1
Varillas de agitación magnéticas	2
Bandejas de aluminio	5
Vaso de precipitación 600 mL	2
Vaso de precipitación 200 mL	2
Vaso de precipitación 1 L	2
Balón de aforo 1 L	1
Termómetro	1
Vaso para centrífuga	3
Contenedores plásticos	18
Paquete de fundas Ziploc	1
Cajas Petri	3
Moldes de vidrio	4

Tabla 7*Formulaciones del polímero en partes por peso (PBW).*

Formulación	HC	PVA	Almidón	Glicerina	Peso Total
F1	75	5	0	24.98	104.98
F2	75	0	5	24.98	104.98
F3	50	30	0	24.98	104.98
F4	50	0	30	24.98	104.98
F5	25	55	0	24.98	104.98
F6	25	0	55	24.98	104.98

Nota. El volumen de la glicerina es de 20 mL y su densidad de 1.249 g/mL. Se Consideraron las formulaciones iniciales de **Prochon & Dzeikala, (2021)**.

Tabla 8*Formulaciones del polímero empleando la matriz PVA*

Formulación	Gelatina	PVA	Glicerina	Glicerina (mL)
F1	28.58	1.91	9.5	7.6
F3	19.05	11.43	9.5	7.6
F5	9.53	20.96	9.5	7.6

Nota. La formulación es para un peso final de 40 g en un volumen de agua destilada de 150 mL. El volumen de glicerina se obtuvo con la densidad.

Tabla 9

Formulaciones del polímero empleando la matriz AA

Formulación	Gelatina	PVA	Almidón	Glicerina	Glicerina (mL)
F2	12.97	21.62	0.00	5.4	4.3
F4	10.21	17.02	8.51	4.3	3.4
F6	8.42	14.04	14.04	3.5	2.8

Nota. La formulación es para un peso final de 10 g en un volumen de agua destilada de 100 mL. El volumen de glicerina se obtuvo con la densidad.

La presente investigación se realizó en dos fases. La primera fase abarca el objetivo de la obtención del hidrolizado de colágeno, y la segunda engloba la formulación y caracterización de los polímeros.

Fase 1.

2.1.2. Hidrolizado y caracterización de las muestras

2.1.2.1. Preparación de las muestras

Las muestras de virutas de cromo otorgadas por una empresa de curtiembre se sometieron a un proceso de secado (previo al hidrolizado) a 70°C en la estufa por 24 horas (Scopel et al., 2018). Luego se procedió a un proceso de corte y tamizado hasta obtener virutas no superiores a un largo, ancho y grosor de 10x6x0.50 mm (Anexo A), finalmente se etiquetó y guardó 50 gramos en fundas ziploc.

2.1.2.2. Determinación del porcentaje de humedad

Se determinó la humedad de la muestra recién tomada de la curtiembre por triplicado utilizando la Norma INEN 565. Para ello se pesó en crisoles de 2 a 5 gramos de residuos de wet-blue y se ubicó en la estufa a 102 °C hasta obtener un peso constante. Como

resultado el porcentaje de humedad se obtuvo a partir de los pesos obtenidos empleando la ecuación 1 (Ec. 1) (INEN, 1983).

$$P = \frac{G - G_1}{G} * 100\% \quad (Ec. 1)$$

Donde:

P = Humedad expresado en porcentaje.

G = Masa de la muestra en gramos antes del ensayo.

G₁ = Masa de la muestra en gramos después del ensayo.

2.1.2.3. Determinación de cromo en las virutas de cromo.

Para cuantificar el cromo presente en la muestra primero se digirió 0.5 gramos de la muestra seca en tubos con un medio que contenía 5 mL de HNO₃ y 1 mL de H₂O₂ (ambos al 30%) en el horno microondas por aproximadamente 1 hora. Y se emplearon dos métodos en la cuantificación: el método gravimétrico y la espectrofotometría de absorción atómica (EAA) (Anexo D). Cabe mencionar que en el caso del primer método fue necesario digerir un total de 3 gramos para obtener valores representativos.

El método gravimétrico que cuantifica solo el cromo (III) descrito por **DeltAcque, (2019)**, fue ejecutado con algunas modificaciones. Para ello se calentó la solución digerida de dos tubos con 20 mL de agua destilada en una plancha de calentamiento hasta el punto de ebullición, para luego adicionar hidróxido de amoníaco al 10% gota a gota (se observó un precipitado). Por medio del uso de una bomba al vacío y papel filtro se separó el precipitado de fase acuosa (se realizó lavados con el hidróxido de amoníaco y nuevamente se filtró), donde el papel con la muestra se secó en la estufa a 100°C por 24 horas, finalmente se ubicó en crisoles previamente secados con el fin de calcinarlos en la mufla a 800°C por 2-3 horas. La ceniza resultante fue pesada y se empleó la ecuación 2 para obtener el contenido en %p/p del óxido de cromo.

$$Cr_2O_3 = \frac{P}{M} * 100\% \text{ (Ec. 2)}$$

Donde:

P = Peso del óxido de cromo luego del calcinado

M = masa inicial de la muestra antes de digerirla

Cr = Cromo presente en la muestra en % peso

Por otro lado, en la espectrofotometría fue necesario configurar al equipo a una longitud de onda en específico para el metal cromo; en este caso fue de 357.9 nm. Las muestras digeridas fueron disueltas 1 en 10⁶ en agua destilada y se ubicaron en el equipo en viales de 2 a 3 mL. Se esperó un aproximado de 8 minutos por cada réplica hasta obtener los datos de absorbancia y concentración. Cabe mencionar que es necesario la preparación de un estándar para la curva de calibración del cromo total.

2.1.2.4. Hidrólisis alcalina con NaOH

Siguiendo la metodología descrita por **Hinojosa & Saldaña, (2020)** se obtuvo gelatina hidrolizada de las virutas del *wet blue*. Donde las virutas de cuero se hidrolizaron en la plancha con agitador magnético a 70°C y 300 rpm con diferentes concentraciones de NaOH, siendo estas 0.25, 0.36 y 0.47 Molar en un volumen de 500 mL de agua potable. Estas condiciones se mantuvieron por el tiempo establecido de 1:30, 2:00 y 2:30 horas. El hidrolizado de colágeno se obtuvo por medio de la centrifugación a 4000 rpm por 10 minutos, para un posterior secado en moldes de aluminio de la fase líquida en la estufa a 70 °C por 24 horas previa neutralización con HCl al 37% (Anexo B). Finalmente, con los datos obtenidos se procedió a realizar un análisis ANOVA y la optimización mediante un diseño de superficie, para la producción del hidrolizado de colágeno necesario en las formulaciones del bioplástico.

2.1.2.5. Determinación de cromo en el hidrolizado de colágeno.

El Cr (VI) presente en el hidrolizado de colágeno fue determinado por medio del fotómetro multiparamétrico empleando el kit HI93723-01, para ello fue necesario colocar las muestras (y el blanco) en los contenedores hasta la marca de 10 mL y ubicarlas en el equipo, se esperó alrededor de 6 minutos hasta obtener los valores del cromo hexavalente en ppm. Cabe mencionar que es necesario ajustar el rango y la resolución del equipo para leer este metal (**HANNA® Instruments Ecuador, 2022**). De igual forma a partir del hidrolizado óptimo se procedió a determinar el cromo total con el método de espectrofotometría anteriormente mencionado, sin embargo, solo fue necesario realizar una dilución 1 en 1000 en agua destilada (Anexo D).

2.1.2.6. Determinación de proteínas en las VC y en el HC.

Se empleó el método de Dumas para la determinación de proteínas, para lo cual fue necesario preparar 0.50 gramos de la muestra seca homogeneizada. La determinación se realizó por duplicado (Anexo D).

Fase 2.

2.1.3. Formulación y caracterización del polímero

2.1.3.1. Preparación del polímero

Se prepararon mezclas que contenían gelatina hidrolizada, almidón de achira y alcohol polivinílico, a las concentraciones mostradas en la Tabla 5. Para obtener los *films* que contenían PVA se siguió las metodologías descritas por **Sun et al., (2022)** y **Prochon & Dzeikala, (2021)** con algunas modificaciones. Se preparó una solución de alcohol polivinílico agradándolo poco a poco en agua destilada hasta alcanzar 90 °C por 30 minutos a una agitación constante de 1000 rpm empleando un agitador vertical. Una vez finalizado el tiempo requerido la temperatura se disminuyó a 70 °C, en los mismos rpm se añadieron el HC y el plastificante, y se dejó mezclar por 2 horas. Por otro lado, para las formulaciones que poseían AA se procedió con la metodología modificada

descrita por **Pico et al., (2022)**. Se gelatinizó la solución de almidón a 70 °C empleando un agitador vertical a 1000 rpm durante 10 minutos, luego se añadió el HC y la glicerina, y se dejó agitar a las mismas condiciones por otros 10 minutos. El contenido de estas formulaciones fue vaciado en moldes de vidrio y secadas a 60 °C por 24 horas (Anexo E), finalmente los polímeros fueron desmoldados y ubicados en un desecador durante dos días.

2.1.3.2. Pruebas mecánicas

Para las pruebas mecánicas las muestras fueron sometidas bajo una modificación de la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2635:2012 basada en la ASTM D882 “Método de ensayo para las propiedades de tracción de láminas plásticas delgadas”. Como primer paso, se ubicó un polímero de un tamaño de 1 x 8 cm en el texturómetro cuya separación de las abrazaderas (mordazas) fue de 15 mm. luego se estableció la velocidad de separación a 80 mm/s y una carga de activación específica para cada polímero. Finalmente, el ensayo se terminó cuando existió un punto de ruptura o deformación permanente (**INEN, 2012**). Cabe mencionar que la normativa pide al menos 5 ensayos, para ello se tomó una muestra compuesta de las 3 réplicas de los polímeros (Anexo F).

2.1.3.3. Prueba de absorción del agua

Para medir el porcentaje de absorción del agua se empleó la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-ISO 62:2013 basada en la ISO 62:2008 “Plásticos - Determinación de la Absorción de agua” con modificaciones, para ello se pesó las muestras compuestas de los polímeros secos en forma de cuadrado de 20x20 mm aproximadamente, las cuales fueron ubicadas en un recipiente a 25°C con agua destilada, sacándolas y pesándolas cada 15 minutos (Anexo F) (**Kasim, 2022**). Cabe mencionar que el exceso de agua de la superficie se limpió con papel seda para minimizar errores. Se empleó la ecuación 3 (Ec. 3) para determinar el porcentaje de absorción del agua (**INEN, 2013**).

$$A = \frac{W_f - W_i}{W_i} * 100\% \quad (Ec. 3)$$

Donde:

A = Porcentaje de absorción del agua.

W_i = Masa de la muestra inicial pesada.

W_f = Masa de la muestra final pesada.

2.1.3.4. Prueba de biodegradabilidad

Para la prueba de biodegradabilidad se siguió el método modificado de entierro en el suelo descrito por **Kaur et al., (2019)** y **Kasim, (2022)**. Para ello las muestras compuestas de los polímeros con un tamaño aproximado de 20x20 mm fueron pesadas y enterradas a temperatura ambiente por 30 días en recipientes que contenían tierra comercial. Luego de cada 7 días las muestras fueron retiradas, limpiadas con agua destilada, secadas a 55°C durante 24 horas y pesadas (Anexo F). Se determinó el tiempo estimado de biodegradación mediante la ecuación 5 (Ec. 5) (**Mantia et al., 2020**). Cabe mencionar que se humedeció la tierra con agua potable cada 24 horas

$$D = \frac{W_0 - W_1}{W_0} * 100\% \quad (Ec. 4)$$

Donde:

D = Porcentaje de pérdida de peso.

W_0 = Masa de la muestra inicial pesada.

W_1 = Masa de la muestra final pesada.

$$DE = \frac{100\%}{D} * tiempo de prueba \quad (Ec. 5)$$

DE = Estimación de degradación

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fase 1.

3.1. Hidrolizado y caracterización de las muestras

Caracterización del Wet-blue

Tabla 10

Contenido de cromo, proteínas y humedad en las virutas de cuero

Parámetro	Unidades	Contenido
Cromo	Cr Total (g/kg)	50.43 ± 4.15*
	Cr Total (% m/m)	5.04 ± 0.42
	Cr ₂ O ₃ (%m/m)	2.52 ± 0.37**
	Cr (VI)	-
Proteínas	%	81.23 ± 1.70
Humedad	%	55.45 ± 0.50

Nota. El resultado del contenido representa el valor medio ± la desviación estándar. El porcentaje del cromo total se obtuvo a partir del valor de 50.43 g/kg Cr. Método de EAA*, método gravimétrico**

Las características que posee el HC están dadas por las virutas de cuero, en especial por el cromo presente en la muestra, en este caso el Cr Total y el óxido de cromo están alrededor del 5.04 % y 2.52 % en peso, respectivamente, siendo valores altos, pero comparables con los descritos por **Fuck et al., (2011)** y **Parisi et al., (2021)**. Los autores mencionan que el *Wet blue* tiene una cantidad que puede ir desde 2 al 7 %, y que esta depende de la concentración de la sal cromada a la que se aplique el cuero (confiere la humedad mayor al 50%). Sin embargo, al solo curtir con sales de Cr (III) los valores mostrados en la Tabla 10 en teoría deberían ser similares, pero exponen discrepancias en los resultados (**Sundar et al., 2011**). Esto se puede explicar por las

diluciones hechas, la formación de complejos solubles de cromo aminoras o por la aparición de Cr (VI) en el proceso de digestión, siendo el Cr hexavalente casi indetectable (Davis et al., 2021; dos Santos et al., 2019).

Obtención del hidrolizado de colágeno

Tabla 11

Rendimiento obtenido del hidrolizado de colágeno

HC	Tiempo (min)	Concentración (Molar)	Rendimiento (%)
HC1-25	90	0.25	68.43 ± 0.81
HC1-36	90	0.36	82.05 ± 1.29
HC1-47	90	0.47	82.67 ± 0.84
HC2-25	120	0.25	71.33 ± 1.14
HC2-36	120	0.36	82.69 ± 0.66
HC2-47	120	0.47	84.14 ± 0.36
HC3-25	180	0.25	73.81 ± 1.32
HC3-36	180	0.36	88.01 ± 0.86
HC3-47	180	0.47	87.82 ± 0.96

Nota. El resultado del rendimiento representa el valor medio ± la desviación estándar. El rendimiento en peso seco se calculó a partir de 50 gramos de virutas de cuero.

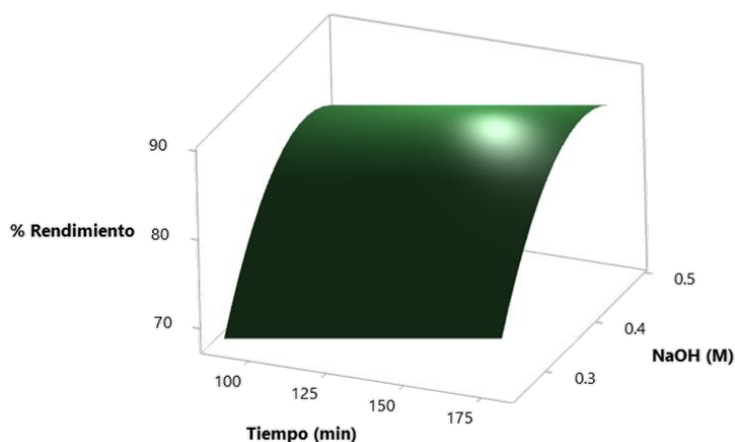
El hidrolizado de colágeno obtenido por medio de una hidrólisis alcalina de las virutas residuales de cromo resultó ser favorable respecto al rendimiento, alcanzando valores superiores al 80 % en concentraciones de 0.36 y 0.47 Molar de NaOH en un tiempo que va desde los 90 hasta los 180 minutos (Tabla 11). Esta alta recuperación se debe a que la sosa cáustica es una base fuerte y a diferencia de otras bases como el Mg(OH)₂, se disocia totalmente formando iones que interactúan directo con la solución acuosa del colágeno (C. M. L. da Silva et al., 2015). Cabe mencionar que no existe una

relación entre la cantidad de HC recuperado con el porcentaje de proteínas presentes en la muestra, así lo demuestra el estudio realizado por **Khatoon et al., (2017)** donde una alta concentración del compuesto y/o una elevada temperatura pueden llevar a una desnaturalización de las proteínas.

Optimización de la obtención del HC

Figura 3

Gráfica de superficie con un intervalo de confianza (IC) del 95%



Nota. El círculo brillante representa los valores óptimos. La gráfica se encontró por medio de la ecuación $R = -13.35 + 0.06018A + 436.1B - 518.5B^2$, donde A es el tiempo y B la concentración de NaOH (Anexo C).

Tabla 12

Valores optimizados del hidrolizado

Variable	Valor
Tiempo de Hidrolizado (min)	180
Concentración NaOH (M)	0.42
% Rendimiento de Hidrólisis	89.15

Nota. Los valores fueron obtenidos del diseño de superficie respuesta (Figura 3).

En las hidrólisis alcalinas controladas producen un alto contenido proteico con una baja concentración de cromo (Tabla 13 y Figura 4) (**Scopel et al., 2018**). Sin embargo, se debe considerar que los resultados obtenidos por cada lote suelen ser variados, esto ocurre ya que cuero es un material orgánico sujeto a cambios fisicoquímicos, además de que la industria de la curtiembre recicla gran parte de los componentes en el proceso, por lo que a partir de un solo lote se realizó la optimización (Tabla 12) (**Sivaram & Barik, 2019**). Como se observa en la Figura 3 gracias a la capacidad hidrolítica del NaOH en un determinado tiempo se logró obtener un mayor rendimiento. Esto se lo puede comprobar por medio de estudios donde se emplearon concentraciones altas (0.5 M NaOH) para obtener el HC en el menor tiempo posible (4 horas), o concentraciones bajas, pero con un mayor tiempo de hidrolizado (0.1 M NaOH por 24 horas) (**Selvaraj et al., 2021; Vidal et al., 2022**).

Caracterización del HC.

Figura 4

Hidrolizado de colágeno



Nota. Hidrolizado de colágeno obtenido a partir del óptimo

El HC posee varias aplicaciones principalmente en el ámbito de salud, por ejemplo, se emplea como suplemento alimenticio, biomateriales o hidrogeles, sin embargo, esta depende de la naturaleza de la materia prima y al proceso empleado para su extracción

(León-López et al., 2019). En el caso de las virutas de cuero, el cromo representa es un gran limitante para la funcionalidad de este, existiendo estudios que datan más de 20 años atrás en la fabricación de fertilizantes, adhesivos, alimentos para animales, etc., sin obtener resultados comercialmente adecuados, por lo que se opta su desecho (Chojnacka et al., 2021). Según el Ministerio del Ambiente registro N°387 establece que el Cr (VI) tiene un límite máximo de descarga del 0.50 mg/L en un cuerpo de agua dulce; no establece un máximo para al Cr (III), encontrando que el HC se encuentra en los parámetros (Tabla 13) (TULSMA, 2015).

Tabla 13

Contenido de cromo y proteínas en la gelatina hidrolizada

Parámetro	Unidades	Contenido
Cromo	Cr Total (mg/kg)	222.05 ± 8.99
	Cr Total (mg/L)	19.80 ± 0.80
	Cr VI (ug/L)	21.13 ± 1.31
Proteínas	%	73.20 ± 0.03

Nota. El resultado del contenido representa el valor medio ± la desviación estándar. Los análisis fueron realizados en muestras secadas a 70°C por 24 horas. El cromo total en mg/L se obtuvo a partir del porcentaje de rendimiento óptimo (Tabla 12).

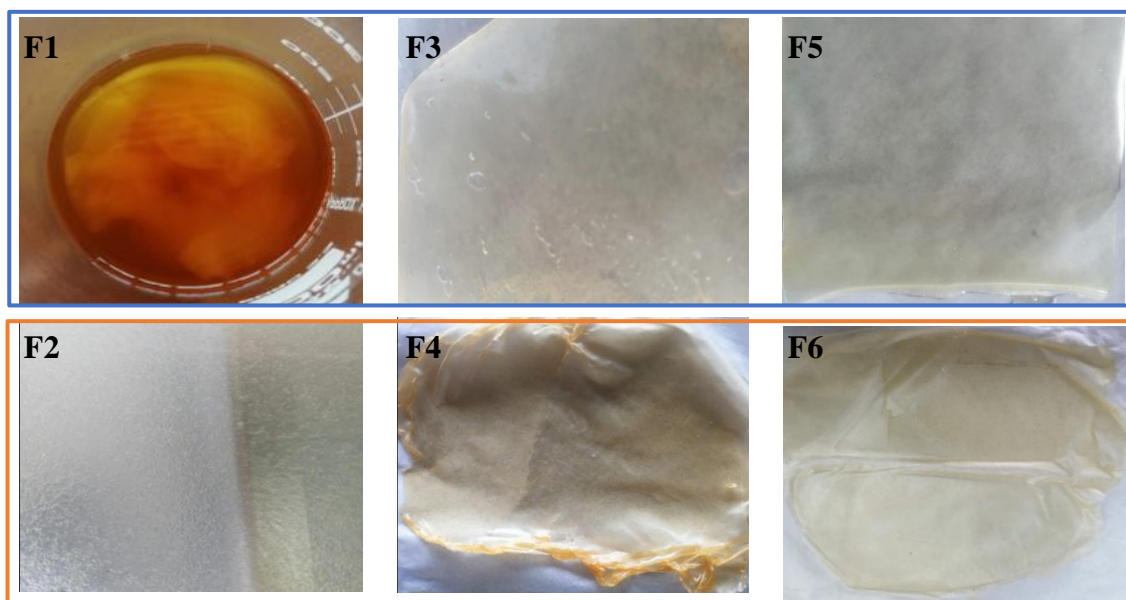
La importancia que tiene el hidrolizado de colágeno es debido a su gran contenido de proteínas, en el presente estudio se logró obtener el 73.30 % de los 81.23 % de las VC, siendo resultados similares al descrito por **Hinojosa & Saldaña, (2020)**. Quienes recuperaron el 86.39% de proteínas con valor de cromo de 32,90 mg/L en el hidrolizado; este estudio empleó 0.47 M de NaOH. De igual forma **Pahlawan et al., (2019)** con una concentración de 0,75 M resultó en una recuperación proteica baja del 6.64% y 47 mg/L de contenido de cromo. Resultados que muestran que una elevada concentración; mayor pH, produce que el cromo remanente no logre precipitarse en hidróxido de cromo (III) (**Nur-E-Alam et al., 2020**).

Fase 2

3.2. Formulación y caracterización del polímero

Figura 5

Formulaciones obtenidas para la elaboración del polímero



Nota. El cuadrado de color naranja muestra las formulaciones con HC y AA, el del color azul las de HC y PVA (Tabla 7). F1 indica dos fases.

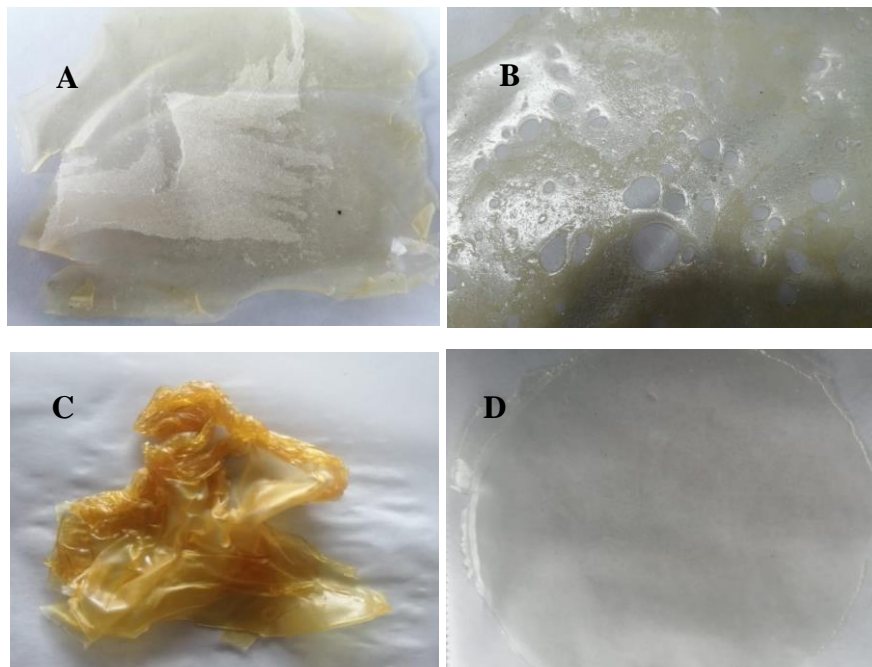
El hidrolizado de colágeno a diferencia del colágeno nativo no puede formar *films* por sí mismo, debido a que no posee capacidad de gelificación, siendo necesario combinarlos con otros compuestos (Pei et al., 2013; Ramadass et al., 2014). En este caso se emplearon PVA y AA como matrices poliméricas y glicerina como plastificante. Sin embargo, no se obtuvieron resultados favorables; de las seis formulaciones sólo dos fueron factibles. Esto se puede explicar por las propiedades del HC, al tratamiento empleado para su obtención y del tipo de matrices poliméricas como se observa en la Figura 5.

Debido a que el HC posee cadenas cortas peptídicas, compuestas principalmente de glicina (33%), prolina (también en su forma hidroxilada) (22%) y entre otros

aminoácidos apolares y polares, produce una interacción parcial con el grupo funcional hidroxilo del PVA (León-López et al., 2019). En concentraciones altas de HC el PVA forma dos fases, obteniendo como resultado la casi nula incorporación en la formulación F1, en menor medida la F3 y una integración total en la F5. De igual forma la viscosidad resulta relevante a la hora de obtener polímeros delgados, puesto que se forman regiones agujereadas (Figura 6 B). Esto puede ser explicado porque el hidrolizado de proteínas debido a su baja viscosidad respecto al PVA es atrapado en este, lo que es más susceptible a fracturas (García-Hernández et al., 2022; Yang et al., 2020).

Figura 6

Problemas y otras formulaciones del bioplástico



Nota. (A) Adherencia de la F6 en el papel antiadherente. (B) Secciones agujereadas en la F3 con un espesor medio de 20 mm. (C) Adherencia en la F4. (D) Formulación compuesta solo con AA.

Por otro lado, a diferencia de las formulaciones con PVA, las películas compuestas AA logran integrar en su totalidad los componentes, esto ocurre gracias a la presencia de los diferentes grupos hidroxilos que logran generar enlaces de hidrógeno con el HC. Estudios publicados por **Marangoni Júnior et al., (2021)** y **Ocak, (2021)** emplean matrices de polisacáridos para la elaboración de biomateriales. A pesar de que se logra obtener una película en las formulaciones F4 y F6, estas muestras características adherentes (Figura 6 A y C). Varias investigaciones describen que esta es una propiedad intrínseca del almidón (**Gu et al., 2019; H. Li et al., 2017**). Según **Hassanien & Sitothy, (2020)** menciona que los grupos fosfatos presentes en los almidones (además de -OH) ocasionan una mejor adherencia y se encuentran de forma natural en las moléculas de amilopectina, hallando que el AA y el almidón de tapioca (una de las más empleadas) poseen 0.008% y 0.007%, respectivamente (**Ebnesajjad & Landrock, 2015; Mendez-Montevalvo et al., 2022**).

Para identificar que la alta adhesividad se debe a la introducción de HC, se realizó un *film* que solo cuente con el AA y la glicerina (Figura 6 D) y como era de esperar se obtuvo un bioplástico adecuado, lo que demuestra que el HC posee características adherentes. A pesar de que estas características resultan ser relativamente bajas son lo suficiente para generar los resultados mostrados en la F4 y F6, incluso empleando papel antiadherente compuesta de silicona (**Zhou et al., 2017**). Para evitar esta problemática diversos autores han incorporado reactivos de silicio en la formulación, como el dióxido de silicio coloidal (**Marangoni Júnior et al., 2022**).

Otra de las características que presenta las formulaciones con el AA es su rugosidad, **Castro et al., (2022)** describe que la rugosidad que presenta las películas de almidón involucra la concentración del hidrolizado parcial de colágeno; mientras mayor sea la concentración mayor será esta estructura. Esto se puede observar en la F2, F4 y F6, que a medida que disminuye la cantidad de hidrolizado produce un polímero más firme y liso. A pesar de que al menorar la concentración de HC genera un mejor resultado,

existe la posibilidad de la formación de cristales, como lo ocurrido en la F6 al momento del secado.

La formación de cristales puede ocurrir por la temperatura de transición vítrea (T_g) del almidón de achira, la cual está alrededor de 47.10°C , donde a medida que el polímero se enfrió, generó una película más maleable (**Canales et al., 2020**). La T_g es la temperatura a la cual un material pasa de un estado vítreo a uno flexible o viceversa, y en mezclas ocasionan una reducción o ampliación de dicha temperatura. Según **Langmaier et al., (2010)** pueden ser mayores a 90°C en formulaciones que presentan HC, lo que posiblemente haya evitado la cristianización en la F4. Cabe mencionar que el plastificante ayuda a evitar esta propiedad, siendo el glicerol el de mayor uso comercial (**Wang et al., 2022**).

De igual forma la cristalinidad formada puede ser provocada por la alta concentración de la sal NaCl, como producto de la neutralización que se llevó a cabo en la formulación polímero (Anexo B), especialmente en la F1 (**León-López et al., 2019**). Esta neutralización fue realizada al considerar que la formación de fibras del colágeno se da a un pH de 6.6 a 8, donde ocurre una mejor interacción electrostática, además de que para la caracterización de los polímeros en su biodegradación es necesario mantener un pH inocuo, ya que según la Agencia de Protección Ambiental (EPA) la mayoría de los organismos vivos, especialmente los acuáticos se desarrollan en un pH óptimo de 6.5 a 8.5 (**EPA, 2022; Y. Li et al., 2009**).

Caracterización mecánica de los polímeros funcionales

Tabla 14

Resultados obtenidos de las pruebas mecánicas realizadas en las formulaciones

Formulación	Espesor (mm)	Tensión de rotura (MPa)	Elongación de rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
F3	0.38 ± 0.03 ^a	10.64 ± 2.78 ^b	616.77 ± 32.62 ^a	5.25 ± 1.12 ^b
F5	0.19 ± 0.01 ^b	19.48 ± 1.66 ^a	551.71 ± 20.89 ^b	5.44 ± 0.62 ^b
FPVA	0.07 ± 0.01 ^c	16.70 ± 1.86 ^a	347.56 ± 42.40 ^c	16.82 ± 1.19 ^a

Nota. Los resultados representan el valor medio ± la desviación estándar. En columna se muestra las diferencias significativas en letras (a, b, c) con un 95% IC. Se empleó para las pruebas una carga de activación de 500g. La FPVA como control cuya composición está dada solo con PVA y glicerina.

En la Tabla 5 se puede observar que la formulación FPVA posee el espesor más bajo (0.07) y a medida que aumenta la concentración del HC el área transversal es cada vez mayor (0.038), lo que se atribuye a que en la matriz polimérica contiene una mayor cantidad de sólidos (**Marangoni Júnior et al., 2021**). Evidentemente, las fuerzas mecánicas están ligadas al área transversal del polímero (Anexo J), lo que ocasiona que la tensión de rotura (punto de rotura o deformación permanente) y el módulo de Young (rigidez) aumentan a medida que este disminuya (Tabla 14). Al comparar los datos obtenidos con los descritos por la NTE INEN 2635:2012, especialmente en los materiales enfocados a la elaboración de fundas como polietileno de baja densidad (LDPE), muestran valores inferiores en el módulo de Young y tensión de rotura con 0.37 MPa y 10.27 MPa, respectivamente, por lo que se puede afirmar que las mezclas obtenidas presentan características mecánicas adecuadas de un plástico (**INEN, 2012**).

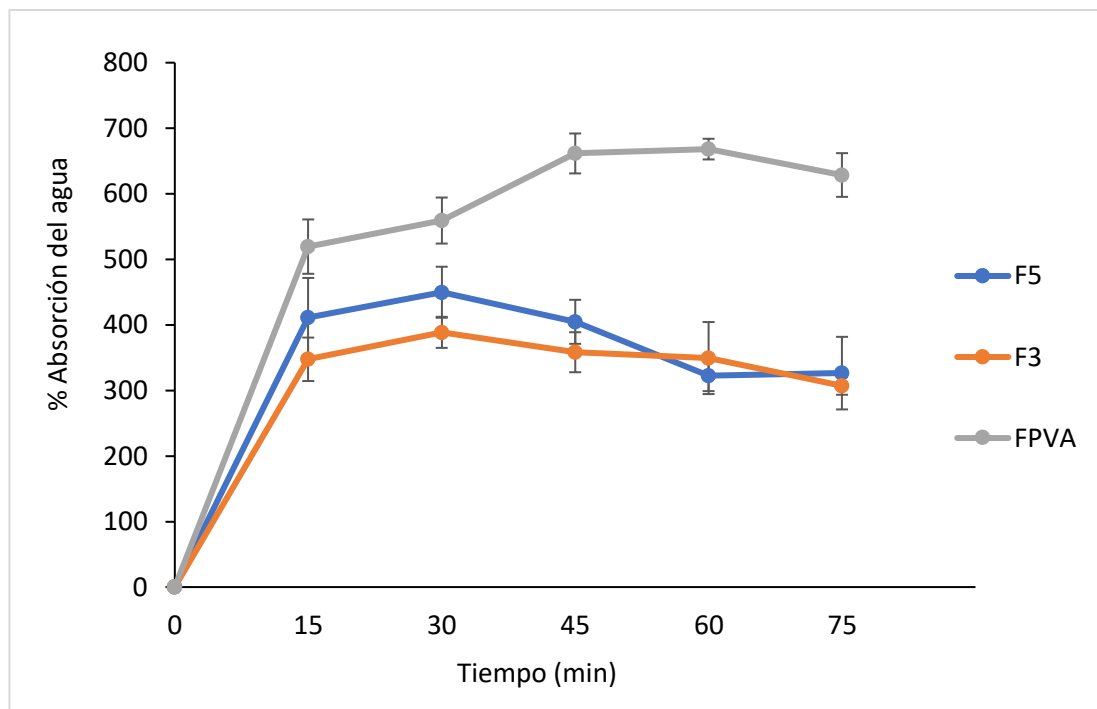
Los resultados en la Tabla 14 indican un aumento de 10.64 a 19.48 MPa en la tensión de rotura y de 5.25 a 5.44 MPa en el módulo de Young entre las formulaciones F3 y F5 respectivamente, sin embargo, en lo que respecta a la rigidez no hay diferencia

significativa. El estudio realizado por **Hubner et al., (2021)** mostró este comportamiento cuando la concentración del hidrolizado de colágeno parcial disminuyó; y cuyos resultados son comparables al de **Seggiani et al., (2021)**. Este último autor también halló que el límite elástico es similar al control (no existe diferencia significativa) y que existe un aumento en la elongación, como producto de la naturaleza del hidrolizado alcalino del colágeno; en este caso aumento de 551.71 a 616.77 %.

Caracterización en la degradación por agua.

Figura 7

Prueba de absorción del agua de los polímeros



Nota. Las muestras para la prueba tuvieron un peso entre 100 a 150 mg aproximadamente. El punto máximo de absorción en F5 y F3 se da a los 30 minutos.

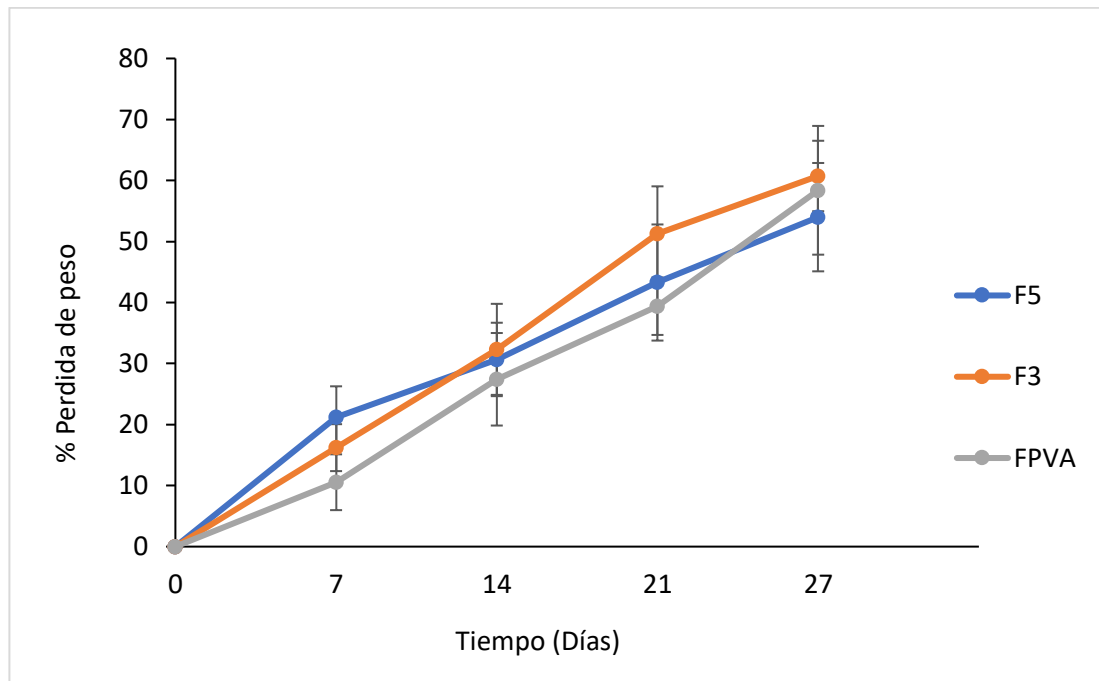
El PVA y el HC son altamente hidrofílicos, por los grupos hidroxilos (solo en PVA) y aminos que poseen, esto se lo puede apreciar en la Figura 7 donde muestran que las

formulaciones F5 y F3 llegan a un punto máximo de absorción de agua a los 30 minutos con resultados de 449.80% y 388.58% respectivamente; un valor menor en comparación de la FPVA que fácilmente supera los 600 % (Anexo G). Esta diferencia se lo puede atribuir a la formación de puentes de hidrógeno que genera la interacción de los componentes, evitando que los grupos hidrofílicos interactúen con el agua directamente, así lo menciona **Sun et al., (2022)** que al reducir los sitios reactivos produce un menor hinchamiento (retención de compuestos líquidos) del biomaterial. Es por esta razón que se puede explicar porque la formulación F3, la cual estaba saturada completamente con el HC, presenta un menor grado de absorción. Por otro lado, luego de los 30 minutos, se observó una clara solubilización del bioplástico (Anexo F), lo cual es comparable con la degradación esperada (**Oyeoka et al., 2021**).

Caracterización de la degradación por entierro en el suelo

Figura 8

Degradación de polímeros mediante el método entierro en el suelo



Nota. Las muestras para la prueba tuvieron un peso mayor a 100 mg. Se empleó tierra comercial (Anexo K).

Según la Normalización Española (UNE) EN 13432 para la compostabilidad, un kilogramo de biopolímero no debe superar los 50 mg de cromo, sin embargo, en las formulaciones se encontró valores superiores, con 111.03 y 55.51 mg Cr/Kg en la F3 y F5, respectivamente (Anexo J) (UNE, 2001). A pesar de estos resultados elevados, el Cr (III) es relativamente inocuo para los microorganismos, incluso, algunos pueden reducir el Cr (VI) a Cr (III) (Rahman & Thomas, 2021). Los resultados obtenidos de la degradación por el método de entierro en el suelo se pueden observar en la Figura 8, la cual muestra que las formulaciones del polímero se degradaron más del 50% luego de 27 días, y por medio de la estimación de degradación en teoría lograría degradarse al 100% a partir de los 44 días (Anexo J).

Diversos estudios que han desarrollado esta prueba indican que existe una rápida degradación en el primer mes (Oyeoka et al., 2021). Por ejemplo Kaur et al., (2019) y Sen & Das, (2018) muestran que las formulaciones con PVA logran degradarse entre el 30% a más 95%, respectivamente, y que va acorde a la concentración que está presente en los mismos. Sin embargo, es indispensable conocer que este método posee limitaciones, como la adherencia que se produce con la tierra aumentando el peso (producto de una alta humedad), o la pérdida de peso por el desprendimiento del polímero en el suelo, además de que la degradación va a depender de las características del suelo (Ostadi et al., 2020). Como consecuencia en la presente investigación la desviación estándar se mostró elevada, alejándose de resultados confiables (Anexo H).

3.3. Verificación de la hipótesis

Se acepta hipótesis nula, lo que demuestra que los residuos de la industria de la curtiembre pueden ser reutilizados para la obtención de un biopolímero, sin embargo, se debe considerar los parámetros del contenido de cromo presente en cada formulación y los componentes necesarios para la elaboración de esta.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

Se obtuvo hidrolizado de colágeno en un rendimiento en peso seco mayor al 80% en las concentraciones de 0.36 y 0.47 M de NaOH, y tras el diseño de superficie se encontró los valores óptimos de 0.42 M en un tiempo de 150 minutos, los cuales fueron empleados para obtener HC. Los resultados muestran que cumple con los parámetros respecto al registro de Medio Ambiente de desechos en cuerpos de agua siendo menor a 0.50 mg/L Cr (VI) (21.13 ug/L), con una alta recuperación proteica (73,20%).

Se formuló polímeros a partir de la gelatina hidrolizada con resultados desfavorables en las matrices de almidón, a pesar de que lograban integrar todo el hidrolizado de colágeno estas presentaban características adhesivas, ya sea por la falta de componentes que ayuden molecularmente a evitar este problema, por la naturaleza o el proceso empleado en la formulación (gran cantidad de sales). Por otro lado, empleando matrices de PVA se obtuvieron resultados favorables, sin embargo, muestra una baja integración en concentraciones altas de HC, lo que indican una baja afinidad molecular o viscosidades distintas.

Se caracterizó las propiedades mecánicas de los bioplásticos resultantes, donde se comprobó que la formulación F5 es la adecuada, ya que al comparar con otros los *films* elaborados en esta tesis y de uso comercial (LDPE), presenta una mejor tensión de rotura (19.48 MPa) y rigidez (5.44 MPa). De igual forma se observó las propiedades de absorción del agua del HC reduce el poder de hinchamiento; a menos de 450% respecto al 650% del control; con una tendencia a la disolución, y para la biodegradación mediante el método entierro del suelo se observó una degradabilidad acelerada superando el 50% en los 27 días de prueba.

Se recicló las virutas residuales de wet-blue para la elaboración de *films* biodegradables con resultados desfavorables, pero no irrelevantes, ya que por medio de la presente investigación se logró establecer parámetros que podrían ayudar a futuros estudios, para lograr una correcta formulación o proceso de elaboración de un bioplástico a partir del hidrolizado de colágeno.

4.2. Recomendaciones

Realizar análisis térmicos ya que estos polímeros están categorizados como termoplástico.

Añadir reactivos que permitan reducir la adherencia en las formulaciones de los polímeros.

Emplear el almidón como agente reticulante en las formulaciones con PVA, evitando la formación de las dos fases.

Utilizar otros compuestos para la hidrólisis que generen un bajo contenido de cromo y un hidrolizado capaz de formar películas por sí mismo.

MATERIALES DE REFERENCIA

- Aftab, M., Shaikh, A., Deb, A., Akter, E., Ferdous, T., Abu, M., & Mia, S. (2017). Resource addition to leather industry: Adhesive from chrome shaving dust. *Journal of Scientific and Innovative Research*. 10.31254/jsir.2017.6405
- Ashter, S. A. (2016). New Developments. *Introduction to Bioplastics Engineering*, 251–274. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39396-6.00010-5>
- Atkins, P. (2007). *Las moléculas de Atkins*. Ediciones Akal. <https://books.google.com.ec/books?id=wrZ8I0udlSIC>
- Barreto, S. (2006). *Diseño de calzado urbano*. nobuko.
- Bavya, M. C., George, L., Srivastava, R., & Vimal Rohan, K. (2019). Natural and Synthetic Materials in Regenerative Medicine: Progress Over the Past Five Years: Hydrogels: An Insight. *Encyclopedia of Smart Materials*, 113–144. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11361-X>
- Benson, N. U., Bassey, D. E., & Palanisami, T. (2021). COVID pollution: impact of COVID-19 pandemic on global plastic waste footprint. *Heliyon*, 7(2). <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2021.E06343>
- Cabrera-Canales, Z. E., Velazquez, G., Rodríguez-Marín, M. L., Méndez-Montevalvo, G., Hernández-Ávila, J., Morales-Sánchez, E., & Gómez-Aldapa, C. A. (2021). Dual modification of achira (*Canna indica L*) starch and the effect on its physicochemical properties for possible food applications. *Journal of Food Science and Technology*, 58(3), 952. <https://doi.org/10.1007/S13197-020-04609-W>
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2019). *Ciencia e ingeniería de materiales*. Reverte. <https://books.google.com.ec/books?id=WYfyDwAAQBAJ>
- Canales, Z., Rodriguez, M., Gomez-Aldapa, C., Mendez-Montevalvo, G., Gutiérrez, M., & Velazquez, G. (2020). Effect of dual chemical modification on the properties

- of biodegradable films from achira starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 137. <https://doi.org/10.1002/app.49411>
- Castro, J. I., Navia-Porras, D. P., Cortés, J. A. A., Hernández, J. H. M., & Grande-Tovar, C. D. (2022). Synthesis, Characterization, and Optimization Studies of Starch/Chicken Gelatin Composites for FoodPackaging Applications. *Molecules*, 27(7). <https://doi.org/10.3390/molecules27072264>
- Chabaane, L., Tahiri, S., Albizane, A., Krati, M. el, Cervera, M. L., & de la Guardia, M. (2011). Immobilization of vegetable tannins on tannery chrome shavings and their use for the removal of hexavalent chromium from contaminated water. *Chemical Engineering Journal*, 174(1), 310–317. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.09.037>
- Chojnacka, K., Skrzypczak, D., Mikula, K., Witek-Krowiak, A., Izydorczyk, G., Kuligowski, K., Bandrów, P., & Kułazyński, M. (2021). Progress in sustainable technologies of leather wastes valorization as solutions for the circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 313, 127902. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.127902>
- da Silva, C. M. L., Spinelli, E., & Rodrigues, S. V. (2015). Fast and sensitive collagen quantification by alkaline hydrolysis/hydroxyproline assay. *Food Chemistry*, 173, 619–623. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2014.10.073>
- Davis, S., Wise, W., Recchia, S., Spinazzé, A., & Masi, M. (2021). The Evaluation of the Detection of Cr(VI) in Leather. *Analytica*, 3. <https://doi.org/10.3390/analytica3010001>
- DeltAcque. (2019). *Metodología gravimétrica para la determinación del cromo*. <https://www.english.deltacque.net/?swlsw=1>
- Ding, W., Xuepin, L., Zhang, W., & Shi, B. (2015). Dechroming of Chromium-containing Leather Waste with Low Hydrolysis Degree of Collagen. *Journal-Society of Leather Technologists and Chemists*, 99, 129–133.

- Ding, X., Shan, Z., Long, Z., & Chen, Z. (2020). Utilization of collagen protein extracted from chrome leather scraps as a set retarders in gypsum. *Construction and Building Materials*, 237, 117584. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.117584>
- dos Santos, V., de Jesus, B. G. L., de Oliveira, V. G., Constantino, V. R. L., Izumi, C. M. S., Tronto, J., & Pinto, F. G. (2019). Determination of chromium (VI) by dispersive solid-phase extraction using dissolvable Zn-Al layered double hydroxide intercalated with l-Alanine as adsorbent. *Microchemical Journal*, 146, 650–657. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2019.01.063>
- Dowlath, M. J. H., Karuppanan, S. K., Rajan, P., Mohamed Khalith, S. B., Rajadesingu, S., & Arunachalam, K. D. (2021). Application of advanced technologies in managing wastes produced by leather industries—An approach toward zero waste technology. In *Concepts of Advanced Zero Waste Tools: Present and Emerging Waste Management Practices*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822183-9.00007-6>
- Dudyński, M., Dudyński, K., Kluska, J., Ochnio, M., Kazimierski, P., & Kardaś, D. (2021). Gasification of leather waste for energy production: Laboratory scale and industrial tests. *International Journal of Energy Research*, 45(13), 18540–18553. <https://doi.org/10.1002/ER.6966>
- Dwivedi, S. P., & Saxena, A. (2020). Extraction of collagen powder from chrome containing leather waste and its composites with alumina employing different casting techniques. *Materials Chemistry and Physics*, 253, 123274. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123274>
- Ebnesajjad, S., & Landrock, A. H. (2015). Characteristics of Adhesive Materials. In *Adhesives Technology Handbook*. William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35595-7.00005-X>
- EPA. (2022). *Indicadores: Acidificación | EPA de EE. UU.* <https://www.epa.gov/national-aquatic-resource-surveys/indicators-acidification>

- European Commission. (2019). *The EU leather industry*. https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/fashion/leather-industry/eu-leather-industry_en
- Famielec, S. (2020). Chromium Concentrate Recovery from Solid Tannery Waste in a Thermal Process. *Materials*, *13*(7). <https://doi.org/10.3390/MA13071533>
- Fan, Q. (2008). Fabric chemical testing. In *Fabric Testing*. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845695064.125>
- FAO. (2016). *World statistical compendium for raw hides and skins, leather and leather footwear 1999-2015*. <https://www.fao.org/3/i5599e/i5599e.pdf>
- Fathima, N. N., Rao, J. R., & Nair, B. U. (2014). Effective Utilization of Solid Waste from Leather Industry. In *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63283-8.00023-5>
- Fuck, W., Mariliz, G., Marcilio, N., & Bordingnon, S. (2011). The influence of chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation of Cr (VI) in leather. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *28*, 221–228. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000200006>
- García-Hernández, A. B., Morales-Sánchez, E., Berdeja-Martínez, B. M., Escamilla-García, M., Salgado-Cruz, M. P., Rentería-Ortega, M., Farrera-Rebollo, R. R., Vega-Cuellar, M. A., & Calderón-Domínguez, G. (2022). PVA-Based Electrospun Biomembranes with Hydrolyzed Collagen and Ethanolic Extract of *Hypericum perforatum* for Potential Use as Wound Dressing: Fabrication and Characterization. *Polymers*, *14*(10). <https://doi.org/10.3390/polym14101981>
- GlobeNewswire. (2021, March 30). *Bioplastics Market Size Expected to Reach USD 19.93 Billion*. <https://www.globenewswire.com/news-release/2021/03/30/2201786/0/en/Bioplastics-Market-Size-Expected-to-Rach-USD-19-93-Billion-by-2026-Fortune-Business-Insights.html>
- Gu, Y., Cheng, L., Gu, Z., Hong, Y., Li, Z., & Li, C. (2019). Preparation, characterization and properties of starch-based adhesive for wood-based panels.

- International Journal of Biological Macromolecules*, 134, 247–254.
<https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.04.088>
- Guo, L., Zhao, J., Zhao, L., Tang, Y., Zhou, J., & Shi, B. (2021). Persulfate activation by Cr₂O₃/BC derived from chrome shavings for antibiotics degradation. *Chemical Engineering Journal*, 420, 127698.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.127698>
- HANNA® Instruments Ecuador. (2022). *Reactivos de alto rango de cromo VI (100 pruebas)* . <https://hannainst.ec/productos/reactivos/reactivos-de-alto-rango-de-cromo-vi-100-pruebas/>
- Hassanien, M., & Sitohy, M. (2020). Phosphorylated Starches: Preparation, Properties, Functionality, and Techno-Applications. *Starch - Starke*, 72.
<https://doi.org/10.1002/star.201900302>
- Hinojosa, J. B., & Saldaña, L. M. (2020). Optimization Of Alkaline Hydrolysis Of Chrome Shavings To Recover Collagen Hydrolysate And Chromium Hydroxide. *Leather and Footwear Journal*, 20, 15–28. 10.24264/lfj.20.1.2
- INEN. (1983). *Determinación de Humedad del Cuero INEN 565*.
<https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/565.pdf>
- INEN. (2012). *Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2635:2012. Método de ensayo para las propiedades de tracción de láminas plásticas delgadas*.
- INEN. (2013). *Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-ISO 62:2013. Plásticos - Determinación de la Absorción de agua*.
- Jayan, J. S., Deeraj, B. D. S., Saritha, A., & Joseph, K. (2021). Biopolymer-derived carbonaceous composites and their potential applications. In *Hybrid Natural Fiber Composites: Material Formulations, Processing, Characterization, Properties, and Engineering Applications*. Woodhead Publishing.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819900-8.00005-2>

- Kasim, A. (2022). Improvement on The Bioplastic Properties of Polyvinyl Alcohol (PVA) with The Sago Starch Nanoparticle Addition. *Sylwan*, 166(1), 130. <https://www.researchgate.net/publication/358276195>
- Kaur, K., Jindal, R., Maiti, M., & Mahajan, S. (2019). Studies on the properties and biodegradability of PVA/Trapa natans starch (N-st) composite films and PVA/N-st-g-poly (EMA) composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 826–836. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.134>
- Khatoon, M., Kashif, S., Saad, S., Umer, Z., & Rasheed, A. (2017). Extraction of amino acids and proteins from chrome leather waste. *Journal of Waste Recycling*, 2(2), 6. <https://www.imedpub.com/articles/extraction-of-amino-acids-and-proteins-from-chrome-leather-waste.pdf>
- Kierszenbaum, A. L., & Tres, L. (2020). *Histología y biología celular: Introducción a la anatomía patológica*. Elsevier Health Sciences. <https://books.google.com.ec/books?id=y2XnDwAAQBAJ>
- Kim, J., Seo, S., Kim, Y., & Kim, D. H. (2018). Review of carcinogenicity of hexavalent chrome and proposal of revising approval standards for an occupational cancers in Korea. *Annals of Occupational and Environmental Medicine*, 30(1). <https://doi.org/10.1186/s40557-018-0215-2>
- Kokkinos, E., & Zouboulis, A. (2019). A Step by Step Investigation of Cr(III) Recovery from Tannery Waste. *Proceedings 2020, Vol. 48, Page 1*, 48(1), 1. <https://doi.org/10.3390/ECWS-4-06436>
- Koutsoumanis, K., Allende, A., Bolton, D. J., Bover-Cid, S., Chemaly, M., Davies, R., de Cesare, A., Herman, L. M., Hilbert, F., Lindqvist, R., Nauta, M., Peixe, L., Ru, G., Simmons, M., Skandamis, P., Suffredini, E., Andreoletti, O., Griffin, J., Spiropoulos, J., ... Alvarez-Ordóñez, A. (2020). Potential BSE risk posed by the use of ruminant collagen and gelatine in feed for non-ruminant farmed animals. *EFSA Journal*, 18(10), e06267. <https://doi.org/10.2903/J.EFSA.2020.6267>

- Langmaier, F., Mokrejs, P., & Mladek, M. (2010). Heat-treated biodegradable films and foils of collagen hydrolysate crosslinked with dialdehyde starch. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 102(1), 37–42. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0525-2>
- Ławińska, K. (2021). Production of Agglomerates, Composite Materials, and Seed Coatings from Tannery Waste as New Methods for Its Management. *Materials* 2021, Vol. 14, Page 6695, 14(21), 6695. <https://doi.org/10.3390/MA14216695>
- León-López, A., Morales-Peñaloza, A., Martínez-Juárez, V. M., Vargas-Torres, A., Zeugolis, D. I., & Aguirre-Álvarez, G. (2019). Hydrolyzed Collagen—Sources and Applications. *Molecules*, 24(22). <https://doi.org/10.3390/MOLECULES24224031>
- Li, H., Fitzgerald, M., Prakash, S., & Nicholson, T. (2017). The molecular structural features controlling stickiness in cooked rice, a major palatability determinant. *Scientific Reports*, 7, 43713. <https://doi.org/10.1038/srep43713>
- Li, Y., Asadi, A., Monroe, M. R., & Douglas, E. P. (2009). pH effects on collagen fibrillogenesis in vitro: Electrostatic interactions and phosphate binding. *Materials Science and Engineering: C*, 29(5), 1643–1649. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2009.01.001>
- MacGregor, E. A. (2003). Biopolymers. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00064-8>
- Mantia, F. P. L., Ascione, L., Mistretta, M. C., Rapisarda, M., & Rizzarelli, P. (2020). Comparative Investigation on the Soil Burial Degradation Behaviour of Polymer Films for Agriculture before and after Photo-Oxidation. *Polymers*, 12(4). <https://doi.org/10.3390/POLYM12040753>
- Marangoni Júnior, L., Rodrigues, P. R., da Silva, R. G., Vieira, R. P., & Alves, R. M. V. (2021). Sustainable Packaging Films Composed of Sodium Alginate and Hydrolyzed Collagen: Preparation and Characterization. *Food and Bioprocess Technology*, 14(12), 2336–2346. <https://doi.org/10.1007/s11947-021-02727-7>

- Marangoni Júnior, L., Rodrigues, P. R., Silva, R. G. da, Vieira, R. P., & Alves, R. M. V. (2022). Improving the mechanical properties and thermal stability of sodium alginate/hydrolyzed collagen films through the incorporation of SiO₂. *Current Research in Food Science*, 5, 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.12.012>
- Markovic, G., & Visakh, P. M. (2017). Polymer blends: State of art. In *Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends: Preparation and Characterisation*. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100408-1.00001-7>
- McKeen, L. (2021). The effect of heat aging on the properties of sustainable polymers. In *The Effect of Long Term Thermal Exposure on Plastics and Elastomers*. William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85436-8.00001-1>
- Mendez-Montevalvo, G., Velazquez, G., Fonseca-Florido, H. A., Morales-Sanchez, E., & Soler, A. (2022). Insights on the acid hydrolysis of achira (*Canna edulis*) starch: Crystalline and double-helical structure changes impacting functionality. *LWT*, 153, 112509. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2021.112509>
- Ministerio del Ambiente. (2013). *Estudio de Potenciales Impactos ambientales y vulnerabilidades*. <https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/03/PART2.pdf>
- Moktadir, M. A., Ahmadi, H. B., Sultana, R., Zohra, F. T., Liou, J. J. H., & Rezaei, J. (2020). Circular economy practices in the leather industry: A practical step towards sustainable development. *Journal of Cleaner Production*, 251, 119737. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.119737>
- Muiznieks, L. D., & Keeley, F. W. (2013). Molecular assembly and mechanical properties of the extracellular matrix: A fibrous protein perspective. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1832(7), 866–875. <https://doi.org/10.1016/J.BBADIS.2012.11.022>

- Muralidharan, V., Arokianathan, M. S., Balaraman, M., & Palanivel, S. (2020). Tannery trimming waste based biodegradable bioplastic: Facile synthesis and characterization of properties. *Polymer Testing*, 81. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2019.106250>
- Nanda, S., Patra, B. R., Patel, R., Bakos, J., & Dalai, A. K. (2022). Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(1), 379. <https://doi.org/10.1007/S10311-021-01334-4>
- Niaounakis, M. (2015). Biopolymers - Introduction. In M. Niaounakis (Ed.), *Biopolymers: Processing and Products* (pp. 1–77). William Andrew Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26698-7.00001-5>
- Nur-E-Alam, Md., Mia, Md. A. S., Ahmad, F., & Rahman, Md. M. (2020). An overview of chromium removal techniques from tannery effluent. *Applied Water Science*, 10(9), 205. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01286-0>
- Ocak, B. (2018). Film-forming ability of collagen hydrolysate extracted from leather solid wastes with chitosan. *Environmental Science and Pollution Research International*, 25(5), 4643–4655. <https://doi.org/10.1007/S11356-017-0843-Z>
- Ocak, B. (2021). Development of novel collagen hydrolysate bio-nanocomposite films extracted from hide trimming wastes reinforced with chitosan nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13306-w/Published>
- ONU. (2018). *La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible: una oportunidad para América Latina y el Caribe*. Naciones Unidas. https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/40155/24/S1801141_es.pdf
- Ostadi, H., Hakimabadi, S., Nabavi, F., Vossoughi, M., & Alemzadeh, I. (2020). Enzymatic and soil burial degradation of corn starch/glycerol/sodium montmorillonite nanocomposites. *Polymers from Renewable Resources*, 11, 204124792095264. <https://doi.org/10.1177/2041247920952649>

- Oyeoka, H. C., Ewulonu, C. M., Nwuzor, I. C., Obele, C. M., & Nwabanne, J. T. (2021). Packaging and degradability properties of polyvinyl alcohol/gelatin nanocomposite films filled water hyacinth cellulose nanocrystals. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6(2), 168–185. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.02.009>
- Pahlawan, I. F., Sutyasmi, S., & Griyanitasari, G. (2019). Hydrolysis of leather shavings waste for protein binder. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 230(1), 012083. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/230/1/012083>
- Parisi, M., Nanni, A., & Colonna, M. (2021). Recycling of chrome-tanned leather and its utilization as polymeric materials and in polymer-based composites: A review. *Polymers*, 13(3), 1–23. <https://doi.org/10.3390/polym13030429>
- Pati, A., Chaudhary, R., & Subramani, S. (2014). A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues. *Environmental Science and Pollution Research International*, 21(19), 11266–11282. <https://doi.org/10.1007/S11356-014-3055-9>
- Pecha, J., Barinova, M., Kolomaznik, K., Nguyen, T. N., Dao, A. T., & Le, V. T. (2021). Technological-economic optimization of enzymatic hydrolysis used for the processing of chrome-tanned leather waste. *Process Safety and Environmental Protection*, 152, 220–229. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2021.06.009>
- Pei, Y., Yang, J., Liu, P., Xu, M., Zhang, X., & Zhang, L. (2013). Fabrication, properties and bioapplications of cellulose/collagen hydrolysate composite films. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 1752–1760. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2012.11.029>
- Piccin, J. S., Gomes, C. S., Mella, B., & Gutterres, M. (2016). Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1061–1067. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2016.01.010>

- Pico, C., de la Vega, J., Tubón, I., Arancibia, M., & Casado, S. (2022). Nanoscopic Characterization of Starch Biofilms Extracted from the Andean Tubers *Ullucus tuberosus*, *Tropaeolum tuberosum*, *Oxalis tuberosa*, and *Solanum tuberosum*. *Polymers*, *14*(19). <https://doi.org/10.3390/polym14194116>
- Prochon, M., & Dzeikala, O. (2021). Biopolymer Composites as an Alternative to Materials for the Production of Ecological Packaging. *Polymers* *2021*, *Vol. 13*, Page 592, *13*(4), 592. <https://doi.org/10.3390/POLYM13040592>
- Rahman, Z. U., & Thomas, L. (2021). Chemical-Assisted Microbially Mediated Chromium (Cr) (VI) Reduction Under the Influence of Various Electron Donors, Redox Mediators, and Other Additives: An Outlook on Enhanced Cr(VI) Removal. *Frontiers in Microbiology*, *11*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.619766>
- Ramadass, satiesh kumar, Perumal, S., Gopinath, A., Nisal, A., Subramanian, S., & Madhan, B. (2014). Sol-Gel Assisted Fabrication of Collagen Hydrolysate Composite Scaffold: A Novel Therapeutic Alternative to the Traditional Collagen Scaffold. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *6*. <https://doi.org/10.1021/am502948g>
- Sathish, M., Madhan, B., Sreeram, K. J., Raghava Rao, J., & Nair, B. U. (2016). Alternative carrier medium for sustainable leather manufacturing – a review and perspective. *Journal of Cleaner Production*, *112*, 49–58. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.06.118>
- Scopel, B. S., Baldasso, C., Dettmer, A., & Santana, R. (2018). Hydrolysis of Chromium Tanned Leather Waste: Turning Waste into Valuable Materials-A Review. In *JALCA* (Vol. 113).
- Seggiani, M., Altieri, R., Cinelli, P., Esposito, A., & Lazzeri, A. (2021). Thermoplastic Blends Based on Poly(Butylene Succinate-co-Adipate) and Different Collagen Hydrolysates from Tanning Industry: I—Processing and Thermo-mechanical Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, *29*(2), 392–403. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01880-y>

- Selvaraj, S., Ramalingam, S., Parida, S., Rao, J. R., & Nishter, N. F. (2021). Chromium containing leather trimmings valorization: Sustainable sound absorber from collagen hydrolysate intercalated electrospun nanofibers. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124231. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124231>
- Sen, C., & Das, M. (2018). Biodegradability of Starch Based Self-Supporting Antimicrobial Film and Its Effect on Soil Quality. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(12), 4331–4337. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1304-6>
- Silva, M. J., & Salinas, D. (2022). La contaminación proveniente de la industria curtiembre, una aproximación a la realidad ecuatoriana. *Revista Científica UISRAEL*, 9(1), 69–80. <https://doi.org/10.35290/rcui.v9n1.2022.427>
- Singh, R., Kumar, N., Mehrotra, T., Bisaria, K., & Sinha, S. (2021). Environmental hazards and biodegradation of plastic waste: challenges and future prospects. In *Bioremediation for Environmental Sustainability: Toxicity, Mechanisms of Contaminants Degradation, Detoxification and Challenges* (pp. 193–214). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820524-2.00009-2>
- Sivaram, N. M., & Barik, D. (2019). Toxic Waste From Leather Industries. In D. Barik (Ed.), *Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation* (pp. 55–67). Woodhead Publishing. <https://doi.org/doi.org/10.1016/B978-0-08-102528-4.00005-5>
- Stryer, L. L., Berg, J. M., & Tymoczko, J. L. (2019). *Bioquímica. Curso básico*. Reverte. <https://books.google.com.ec/books?id=YYfyDwAAQBAJ>
- Sun, M., Wang, Y., Yao, L., Li, Y., Weng, Y., & Qiu, D. (2022). Fabrication and Characterization of Gelatin/Polyvinyl Alcohol Composite Scaffold. *Polymers*, 14(7). <https://doi.org/10.3390/polym14071400>
- Sundar, V. J., Raghavarao, J., Muralidharan, C., & Mandal, A. B. (2011). Recovery and Utilization of Chromium-Tanned Proteinous Wastes of Leather Making: A

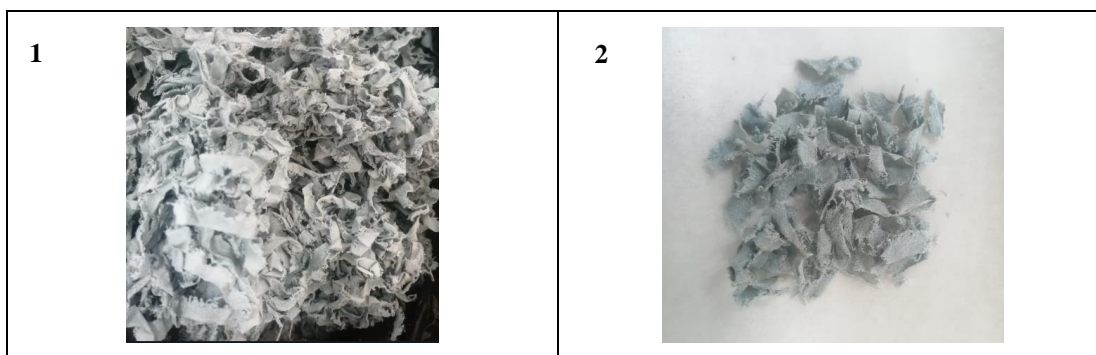
- Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(22), 2048–2075. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.497434>
- Tiseo, I. (2022, June 27). *Plastic production worldwide 2020 Statista*. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/#statisticContainer>
- TULSMA. (2015). *Edición Especial III-Nº 387 Acuerdo: 083-B y 097-A*.
- UNE. (2001, March 26). *UNE-EN 13432:2001 Envases y embalajes. Gestión ambiental*. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0024465>
- UNEP. (2022, March 2). *El mundo se une contra el plástico | Noticias ONU*. <https://news.un.org/es/story/2022/03/1504922>
- Velusamy, M., Chakali, B., Ganesan, S., Tinwala, F., & Shanmugham Venkatachalam, S. (2020). Investigation on pyrolysis and incineration of chrome-tanned solid waste from tanneries for effective treatment and disposal: an experimental study. *Environmental Science and Pollution Research International*, 27(24), 29778–29790. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-07025-6>
- Vidal, A. R., Cansian, R. L., de Oliveira Mello, R., Demiate, I. M., Kempka, A. P., Dornelles, R. C. P., Rodriguez, J. M. L., & Campagnol, P. C. B. (2022). Production of Collagens and Protein Hydrolysates with Antimicrobial and Antioxidant Activity from Sheep Slaughter By-Products. *Antioxidants*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/antiox11061173>
- Vieira, M. G. A., da Silva, M. A., dos Santos, L. O., & Beppu, M. M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 47(3), 254–263. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2010.12.011>
- Visakh, P., & Yu, L. (2015). *Starch-based Blends, Composites and Nanocomposites*. Royal Society of Chemistry. <https://books.google.com.ec/books?id=7XQoDwAAQBAJ>

- Wang, B., Xu, X., Fang, Y., Yan, S., & Cui, B. (2022). Effect of Different Ratios of Glycerol and Erythritol on Properties of Corn Starch-Based Films. *Frontiers in Nutrition*, 9, 882682. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.882682>
- Wypych, G. (2015). Principal of Thermal Degradation. In *PVC Degradation and Stabilization*. ChemTec Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-85-0.50006-6>
- Yang, L., Zhang, J., Wu, J., & Chen, W. (2020). Influence of collagen hydrolysate components on fabrication of collagen/PVA composite fiber. *Textile Research Journal*, 90(9–10), 1141–1148. <https://doi.org/10.1177/0040517519885020>
- Zhou, J., Xu, T., Wang, X., Liu, C., Liao, X., Huang, X., & Shi, B. (2017). A low-cost and water resistant biomass adhesive derived from the hydrolysate of leather waste. *RSC Adv.*, 7, 4024–4029. <https://doi.org/10.1039/C6RA27132D>

ANEXOS

Anexo A

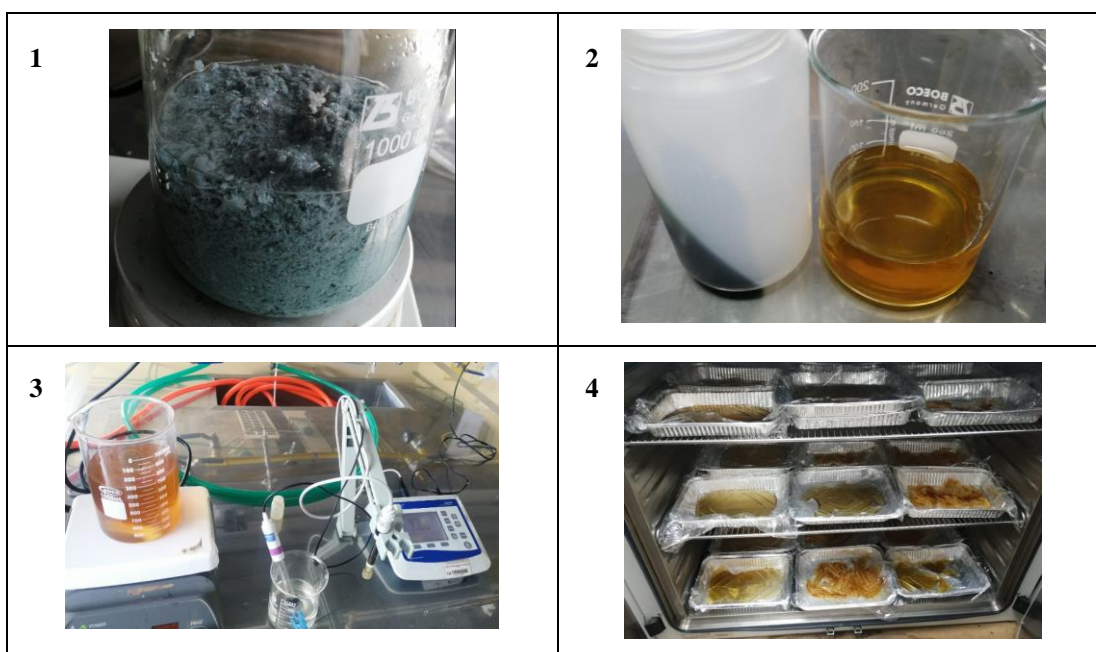
Virutas de cuero procesadas



Nota. (1) Virutas de cromo luego del secado. (2) VC luego del procesado.

Anexo B

Proceso de hidrolizado



Nota. (1) VC en medio alcalino. (2) HC y la torta de cromo (precipitado). (3) neutralización del HC. (4) secado del HC

Anexo C

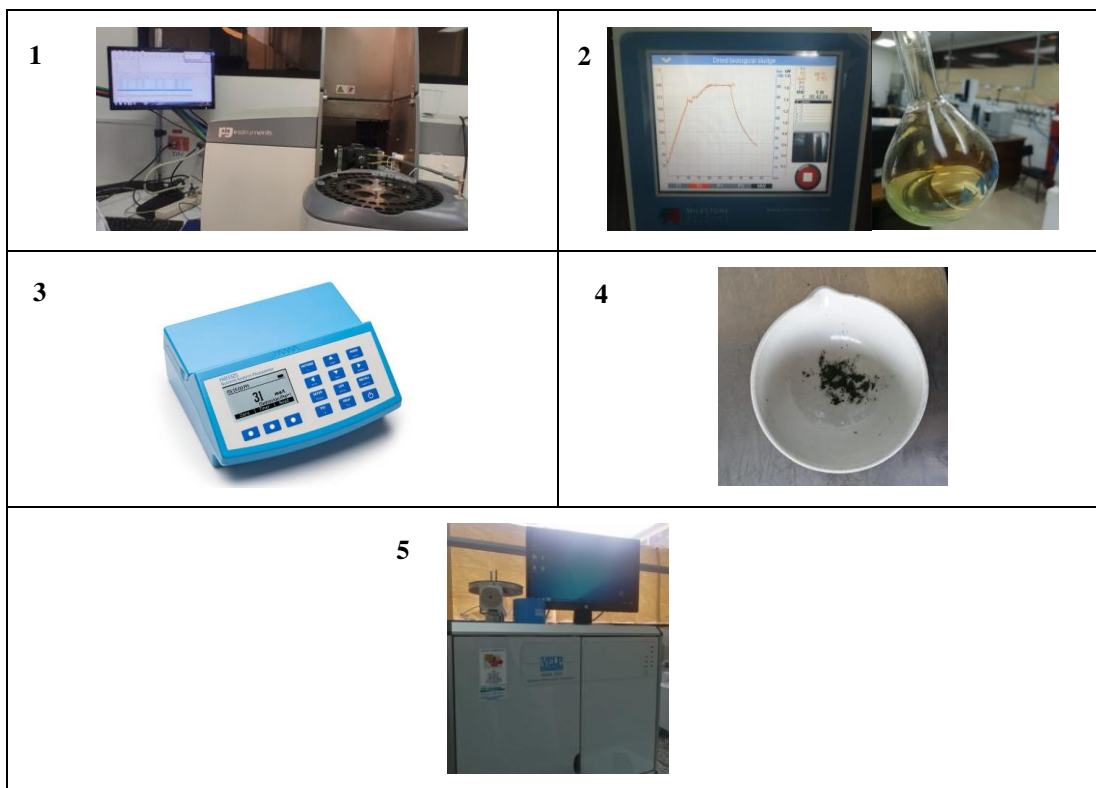
Análisis de varianza del proceso de hidrolizado

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	1229.75	245.951	209.73	0.000
Lineal	2	974.92	487.459	415.67	0.000
Tiempo (min)	1	130.73	130.734	111.48	0.000
NaOH [M]	1	844.18	844.184	719.87	0.000
Cuadrado	2	236.30	118.149	100.75	0.000
Tiempo (min)*Tiempo (min)	1	0.09	0.086	0.07	0.789
NaOH [M]*NaOH [M]	1	236.21	236.212	201.43	0.000
Interacción de 2 factores	1	0.13	0.131	0.11	0.742
Tiempo (min)*NaOH [M]	1	0.13	0.131	0.11	0.742
Error	21	24.63	1.173		
Falta de ajuste	3	8.01	2.669	2.89	0.064
Error puro	18	16.62	0.923		
Total	26	1254.38			

Nota. Modelo lineal y cuadrático obtenido mediante el programa Minitab.

Anexo D

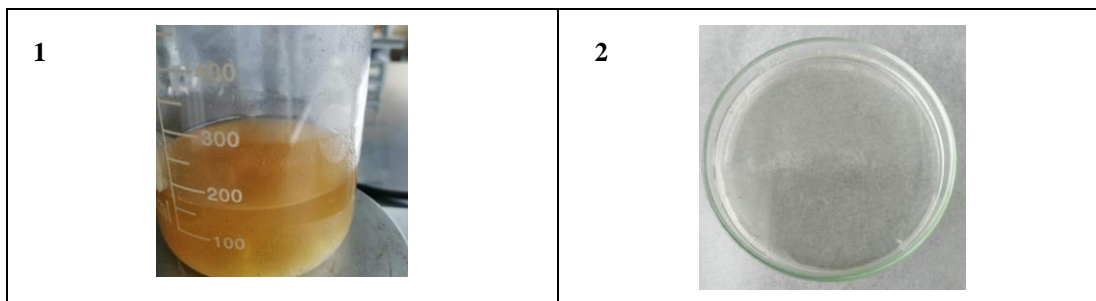
Caracterización de las VC y el HC.



Nota. (1) Espectrofotometría de absorción atómica con absorbancia ajustada a 357.87nm. (2) Digestión de las muestras. (3) Determinación de Cr (VI) mediante el espectrofotómetro a 525 nm. (4) Resultado del método gravimétrico. (5) Determinación de proteínas por medio del equipo Dumas.

Anexo E

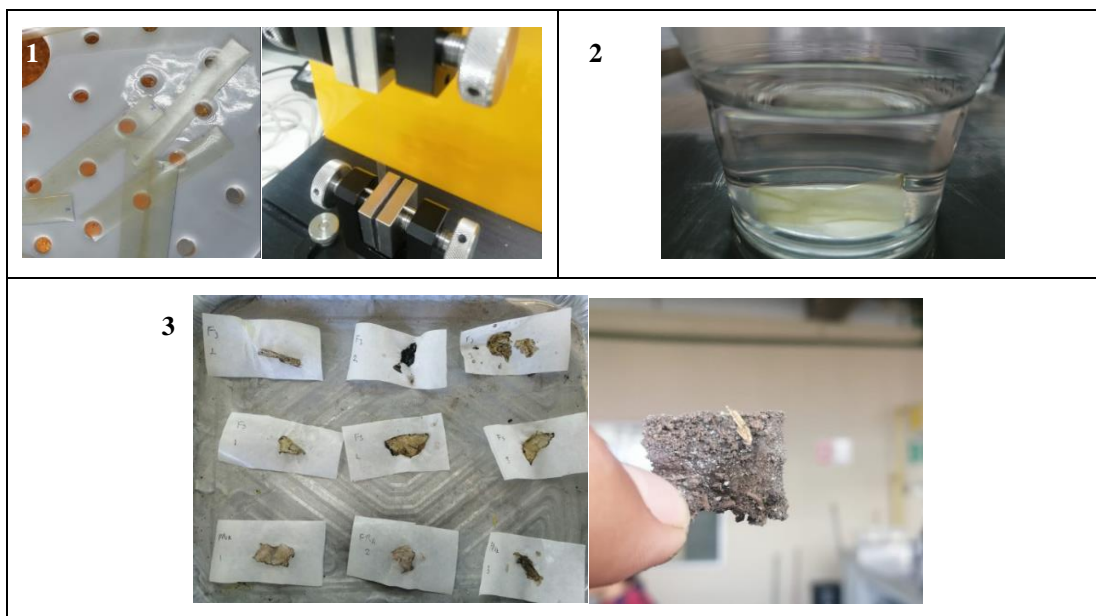
Preparación de los polímeros



Nota. (1) Preparación del polímero. (2) Ubicación del contenido en cajas Petri.

Anexo F

Caracterización del polímero



Nota. (1) Caracterización mecánica. (2) Absorción del agua. (3) Degradación del polímero por entierro en el suelo.

Anexo G

Resultados obtenidos de la prueba de absorción del agua

Formulación	Tiempo (min)				
	15	30	45	60	75
F5	411.30 ±	449.79 ±	404.66 ±	322.55 ±	326.40 ±
	60.31	38.91	33.57	23.64	55.37
F3	347.49 ±	388.58 ±	358.27 ±	349.39 ±	306.83 ±
	33.12	23.67	30.52	54.93	13.41
FPVA	519.41 ±	559.15 ±	661.52 ±	668.15 ±	628.61 ±
	41.47	35.11	30.47	15.79	33.35

Nota. El resultado del contenido representa el valor medio ± la desviación estándar.

Anexo H

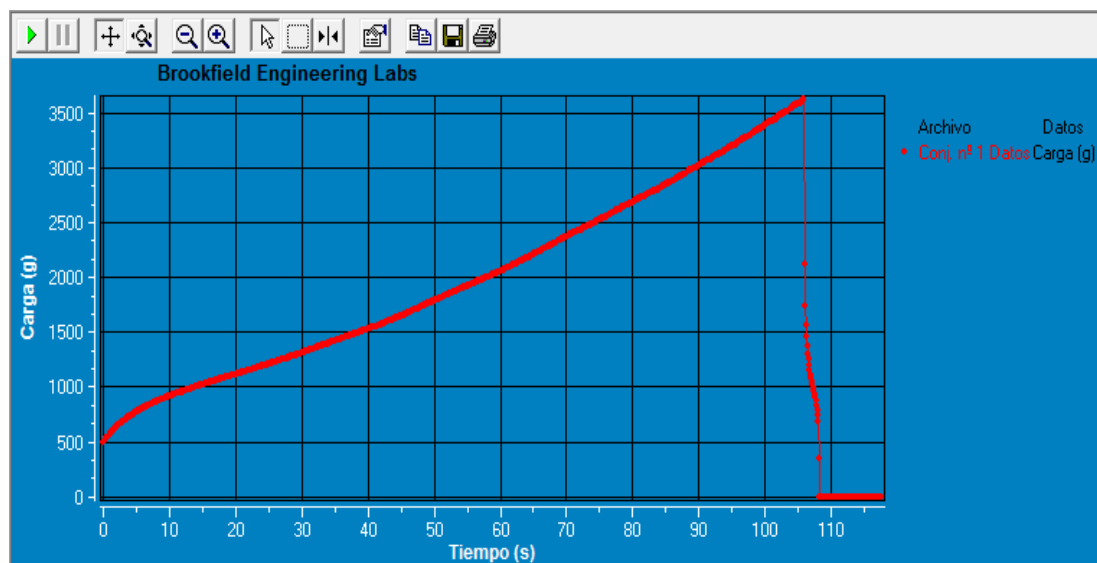
Resultados obtenidos de la degradación en el suelo

Formulación	Tiempo (días)			
	7	14	21	27
F5	21.19 ± 5.09	30.67 ± 6.02	43.28 ± 9.52	54.00 ± 8.88
F3	16.22 ± 3.85	32.33 ± 7.46	51.31 ± 7.74	60.74 ± 5.77
FPVA	10.55 ± 4.57	27.42 ± 7.58	39.41 ± 4.71	58.40 ± 10.55

Nota. El resultado del contenido representa el valor medio ± la desviación estándar.

Anexo I

Ejemplo de las pruebas mecánicas en las formulaciones



Nota. Gráfica de una réplica de la F5 obtenida en el texturómetro.

Anexo J

Formulas y cálculos realizados

Descripción	Desarrollo
Pruebas mecánicas	$\text{Tensión de rotura (MPa)} = \frac{\text{Fuerza (N)}}{\text{Área (mm}^2\text{)}}$ $\% \text{ Elongación de rotura} = \frac{\text{Distancia máx (mm)}}{\text{Distancia inicial (mm)}} * 100\%$ $\text{Módulo de Young (MPa)} = \frac{\text{Fuerza (N)/Área (mm}^2\text{)}}{\Delta L/L}$
Contenido de cromo en las formulaciones*	$F3: \frac{222.05 \text{ mg Cr}}{\text{Kg de HC}} * \frac{0.50 \text{ kg de HC}}{1.00 \text{ kg de Pol}} = \frac{111.03 \text{ mg de Cr}}{1.00 \text{ kg de Pol}}$ $F5: \frac{222.05 \text{ mg Cr}}{\text{Kg de HC}} * \frac{0.25 \text{ kg de HC}}{1.00 \text{ kg de Pol}} = \frac{55.51 \text{ mg de Cr}}{1.00 \text{ kg de Pol}}$
Estimación de biodegradación	$F3: \frac{100.00\%}{54.00\%} * 27 \text{ días} = 50 \text{ días}$ $F5: \frac{100.00\%}{60.74\%} * 27 \text{ días} = 44 \text{ días}$ $FPVA: \frac{100.00\%}{58.40\%} * 27 \text{ días} = 46 \text{ días}$

Nota. L en las pruebas mecánicas representa la longitud a la que el polímero logra su deformación. Se consideró la formulación inicial en PBW para estimar el contenido de cromo*.

Anexo K

Tierra comercial empleada en el proceso de biodegradación



Nota. Tierra comercial marca Pumamaqui.

Anexo L

Licencia del software estadístico

The screenshot shows the Minitab subscription management page. It is titled "Administrar suscripción" and includes a "Resumen de la suscripción" section with details such as company name, renewal date, and user quota. Below this is a section for "Minitab® Statistical Software Aplicación de escritorio" showing the version and implementation preferences. The bottom section, "Administrar usuarios", features a search bar and a list of users, with one user, Nelly Esther Flores Tapia, currently visible.

Resumen de la suscripción			Preferencias de suscripción
Nombre de empresa OnTheHub	Dirección de la aplicación web https://app.minitab.com	Último acceso 8/2/2023	
Fecha de renovación 25/1/2024	Cuota de usuarios 1	Contacto de facturación Nelly Esther Flores Tapia	
ID de suscripción 08602c626e254fc1a6864587ee99555f	Modelo de la licencia Usuario especificado		

Minitab® Statistical Software Aplicación de escritorio	
Minitab® Statistical Software 21.3.1.0	Preferencias de implementación Automático Editar preferencias

Administrar usuarios				Opciones masivas
<input type="button" value="Agregar usuarios"/>	Todos los usuarios	Opciones	<input type="text"/>	
<input type="checkbox"/>	ne.flores@uta.edu.ec	Nelly Esther Flores Tapia	<input type="button" value="Opciones"/>	

Nota. Licencia del programa Minitab.