



Utilización del residuo sólido del proceso de acabado de la industria de curtiembre al cromo como base de un proceso de biorrefinería para el mejoramiento de las propiedades mecánicas del quitosano

Fustillos Suntasig, Alvaro Sebastián

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Trabajo de Unidad de Integración Curricular, previo a la obtención del título de Petroquímico

Dr. Rodríguez Maecker, Román Nicolay

03 de febrero de 2023

Latacunga – Ecuador












Reporte de verificación de contenidos



Document Information

Analyzed document	Tesis - Alvaro Fustillos - ESPEL.pdf (D157764258)
Submitted	2/3/2023 4:47:00 PM
Submitted by	Arancibia Mirari
Submitter email	marancibias@uta.edu.ec
Similarity	3%
Analysis address	marancibias.uta@analysis.orkund.com

Sources included in the report

W	URL: https://doi.org/10.29333/jcei/11268 Fetched: 2/3/2023 4:51:00 PM	 2
SA	UNIVERSIDAD TECNICA DE AMBATO / Tesis - Baque-Espinal - ESPEL.pdf Document Tesis - Baque-Espinal - ESPEL.pdf (D157764259) Submitted by: marancibias@uta.edu.ec Receiver: marancibias.uta@analysis.orkund.com	 3
W	URL: https://core.ac.uk/download/pdf/52477285.pdf Fetched: 6/19/2021 11:25:31 AM	 2
W	URL: https://doi.org/10.3390/nano10101903 Fetched: 2/3/2023 4:49:00 PM	 1
SA	IZAGUIRRE JEAN 26 ENERO 2022.docx Document IZAGUIRRE JEAN 26 ENERO 2022.docx (D126702982)	 1
SA	Análisis microbiológico para mejorar la conservación de carne bovina con adición de quitosano obtenido del exo.docx Document Análisis microbiológico para mejorar la conservación de carne bovina con adición de quitosano obtenido del exo.docx (D141551690)	 1
SA	tesis Johanna 21-06-19.docx Document tesis Johanna 21-06-19.docx (D54215907)	 1
W	URL: https://doi.org/10.35290/rcui.v9n1.2022.427 Fetched: 2/3/2023 4:51:00 PM	 2
W	URL: http://www.fao.org/3/i9183ES/i9183es.pdf Fetched: 2/3/2023 4:50:00 PM	 1
W	URL: https://doi.org/10.24188/recia.v9.n2.2017.607 Fetched: 2/3/2023 4:50:00 PM	 1
W	URL: https://doi.org/10.18273/revion.v32n1-2019005 Fetched: 2/3/2023 4:51:00 PM	 1



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera De Petroquímica

Certificación

Certifico que el trabajo de integración curricular: **“Utilización del residuo sólido del proceso de acabado de la industria de curtiembre al cromo como base de un proceso de biorrefinería para el mejoramiento de las propiedades mecánicas del quitosano”** fue realizado por el señor **Fustillos Suntasig, Alvaro Sebastián**, el mismo que cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, además fue revisado y analizada en su totalidad por la herramienta de prevención y/o verificación de similitud de contenidos; razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que se lo sustente públicamente.

Latacunga, 03 de febrero de 2023



ROMÁN NICOLAY
RODRÍGUEZ MAECKER

Dr. Román Nicolay, Rodríguez Maecker

C.C: 1712082120



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera De Petroquímica

Responsabilidad de Autoría

Yo, **Fustillos Suntasig, Alvaro Sebastián** con cédula de ciudadanía n° 1727624890, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo integración curricular: **Utilización del residuo sólido del proceso de acabado de la industria de curtiembre al cromo como base de un proceso de biorrefinería para el mejoramiento de las propiedades mecánicas del quitosano** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 03 de febrero de 2023

Fustillos Suntasig, Alvaro Sebastián

C.C: 1727624890



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera De Petroquímica

Autorización de publicación

Yo, **Fustillos Suntasig, Alvaro Sebastián**, con cedula de ciudadanía N° 1727624890, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de integración curricular: **“Utilización del residuo sólido del proceso de acabado de la industria de curtiembre al cromo como base de un proceso de biorrefinería para el mejoramiento de las propiedades mecánicas del quitosano”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 03 de febrero de 2023



Fustillos Suntasig, Alvaro Sebastián

C.C: 1727624890

Dedicatoria

A mis padres Antonio y Gerty, por ser el pilar de mi vida y haberme apoyado a lo largo de los años. Han sacrificado su tiempo y esfuerzo para asegurarse de que yo tenga las mejores oportunidades y alcanzar mis metas. Han absorbido los problemas y compartido su amor incondicional, haciéndome sentir protegido y seguro desde el día que nací. Gracias a su amor y dedicación, he logrado alcanzar mis sueños y estoy seguro de que continuaré haciéndolo en el futuro.

A mi hermana Candy, eres mi luz en la oscuridad y mi razón de ser. Tu amor y apoyo me ha inspirado y motivado a ser la mejor versión de mí mismo. Me has enseñado a ser fuerte y valiente, a nunca rendirme y a seguir luchando por mis sueños. Eres mi roca y mi amiga, y estoy eternamente agradecido por tenerte en mi vida.

Estas son las personas que me han guiado en mi camino hacia el éxito y les dedico esta tesis con todo mi amor y gratitud.

Agradecimiento

A mi familia, les agradezco por su amor y dedicación incansable en hacer de mí una persona de bien. Han estado a mi lado en todo momento, compartiendo los altibajos de la vida y fortaleciéndome en el camino. Gracias por brindarme su apoyo incondicional y por enseñarme la importancia de la confianza en las relaciones familiares.

Los docentes de mi universidad han sido un pilar fundamental en mi formación académica.

Específicamente, agradezco el apoyo constante de Dr. Román Rodríguez, quien siempre ha estado dispuesto a brindarme sus sabios consejos y orientarme en mi camino profesional. Además, quiero agradecer a los ingenieros Javi, Jess y Mauri, quienes han estado ahí para ayudarme en todo momento y brindar su colaboración incansable. También quiero mencionar a Santi y Dra. Mirari Arancibia, quienes han sido clave en el éxito de mi tesis en la Universidad Técnica de Ambato.

Para mis queridos amigos Mishu, Ricky, Steff y Pacheco por ser una parte importante de mi vida y estar siempre a mi lado en los buenos y malos momentos. Mishu, por ser mi mejor amiga y apoyarme incondicionalmente en cada momento, su inteligencia y determinación son una fuente constante de inspiración. Ricky, por ser un gran amigo que siempre vela por los demás, brindando una mano amiga en los momentos más difíciles. Steff, por su constante motivación y apoyo moral. Y Pacheco, por ser como un hermano más, con su carisma siempre creando un ambiente lleno de risas y diversión durante toda mi carrera universitaria. Se que algún día, la promesa de “quien tenga éxito acogerá al otro en su sótano”, se cumplirá.

Juntos, han sido una fuente constante de apoyo y amor en mi vida.

ÍNDICE DE CONTENIDOS	
Carátula.....	1
Reporte de verificación de contenidos.....	2
Certificación	3
Responsabilidad de Autoría.....	4
Autorización de publicación	5
Dedicatoria.....	6
Agradecimiento	7
Índice de tablas.....	12
Índice de figuras.....	13
Índice de ecuaciones	15
Índice de abreviaturas.....	16
Resumen	17
Abstract.....	18
Capítulo I: Generalidades	19
Introducción.....	19
Planteamiento del problema	20
Justificación e importancia	21
Alcance	22
Objetivos	22
<i>Objetivo General</i>	22
<i>Objetivos Específicos.....</i>	22
Hipótesis.....	23
Variables de investigación	23
<i>Variables independientes.....</i>	23
<i>Variables dependientes.....</i>	23
Capítulo II: Marco teórico.....	24
Curtiembre de Pieles.	24
Proceso del curtido de pieles	25
Área de rivera	26
<i>Salado en pieles.....</i>	26
<i>Pelambrado.....</i>	26

<i>Descarnado</i>	27
<i>Dividido</i>	27
Proceso de curtido	27
<i>Desencalado</i>	27
<i>Piquelado</i>	28
<i>Proceso de Rebajado</i>	28
Proceso de Acabado	28
<i>Recurtido, Teñido</i>	28
<i>Secado</i>	29
<i>Lijado</i>	29
<i>Polvo de Cuero</i>	29
Composición del cuero	31
<i>Colágeno y Queratina</i>	31
<i>Contenido de cromo</i>	33
<i>Contenido de tintes</i>	34
Tratamiento del Polvo de cuero con <i>CaOH₂</i>	34
Lavado del polvo de cuero con ácido clorhídrico (HCl)	35
Lavado del polvo de cuero con carbón activado	35
Quitosano	36
Análisis de varianza (ANOVA)	37
Capítulo III: Metodología.....	38
Materiales y métodos.....	38
<i>Equipos</i>	38
<i>Materia prima</i>	38
<i>Materiales</i>	39
<i>Reactivos</i>	39
Proceso para el lavado del polvo de cuero (PC)	40
<i>Obtención de Polvo de Cuero (PC)</i>	40
Remoción de Cromo	41
<i>Lavado con agua destilada</i>	41
<i>Secado</i>	41
<i>Degradación Alcalina</i>	42

<i>Acidificación</i>	42
<i>Regulación de pH</i>	43
<i>Purificación de la solución degradada</i>	43
<i>Regulación de pH con HCl</i>	44
Proceso para el desarrollo de quitosano	44
<i>Obtención de las cáscaras de camarón</i>	45
Obtención de quitina.....	46
<i>Lavado</i>	46
<i>Cocción</i>	46
<i>Secado</i>	47
<i>Molienda y tamizado</i>	48
<i>Despigmentación</i>	49
<i>Desmineralización</i>	50
<i>Desproteínización</i>	51
Obtención del quitosano	52
<i>Desacetilización</i>	52
Grado de desacetilación (DD) por Espectroscopia Infrarroja	53
<i>Grado de desacetilación de quitina (DDQi)</i>	53
<i>Grado de desacetilación de y quitosano (DDQo)</i>	54
Diseño experimental	54
Preparación de películas.....	56
Pruebas fisicoquímicas	57
<i>Solubilidad</i>	57
<i>Humedad</i>	57
<i>Determinación de cenizas</i>	58
Ensayos Mecánicos.....	58
<i>Resistencia a la tracción</i>	58
Técnicas de análisis térmico.....	59
<i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	59
Composición Estructural	61
<i>Espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)</i>	61
<i>Ensayo de germinación por crecimiento de raíces</i>	61

Capítulo IV: Resultados y Discusión	63
Caracterización del polvo de cuero lavado (PCL).....	63
Espectroscopía FT-IR del polvo de cuero lavado (PCL).....	63
Microscopía EVOS del polvo de cuero lavado (PCL).....	65
Análisis termogravimétrico (TGA) del polvo de cuero lavado (PCL).....	66
Caracterización del quitosano	67
<i>Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) de la quitina y quitosano.....</i>	<i>68</i>
Determinación del grado de desacetilación (DD) por Espectroscopia Infrarroja	70
<i>Grado de desacetilación de quitina (DDQi)</i>	<i>70</i>
<i>Grado de desacetilación de quitosano (DDQo).....</i>	<i>71</i>
Formación de Películas	73
Análisis de diseño experimental	75
ANOVA – Pico Carga	76
ANOVA – Deformación.....	79
ANOVA – Solubilidad	81
Resultado para la configuración óptima (TGA) por barrido	84
Análisis TGA entre la muestra PCL y composites PCLQG	84
Análisis Termogravimétrico (TGA) entre las películas PCLQG obtenidas	86
Análisis microscopía EVOS de las películas formadas	87
Pruebas de germinación a corto plazo en plantas de acelga	88
Capítulo V: Conclusiones y Recomendaciones	90
Conclusiones	90
Recomendaciones	92
Bibliografía	93
Anexos	98

Índice de tablas

Tabla 1 <i>Contenido en aminoácidos del colágeno y la queratina: residuos por 1000</i>	33
Tabla 2 <i>Diseño de Factores y niveles de estudio</i>	55
Tabla 3 <i>Diseño de factores y niveles de estudio utilizados</i>	55
Tabla 4 <i>Resultados de pruebas fisicoquímicas del polvo de cuero lavado</i>	63
Tabla 5 <i>Números de onda obtenidos en el espectro FT-IR del polvo de cuero</i>	65
Tabla 6 <i>Resultados de pruebas fisicoquímicas del quitosano</i>	67
Tabla 7 <i>Números de onda obtenidos en el espectro FT-IR de la quitina y quitosano</i>	69
Tabla 8 <i>Resultados de desacetilización de quitina (DDQi) y quitosano (DDQo)</i>	72
Tabla 9 <i>Ensayos preliminares para la selección de la metodología en la incorporación de películas</i>	73
Tabla 10 <i>Análisis de varianza ANOVA – Pico Carga</i>	76
Tabla 11 <i>Estadísticas de ajuste – Pico Carga</i>	77
Tabla 12 <i>Análisis de varianza ANOVA – Deformación</i>	79
Tabla 13 <i>Estadísticas de ajuste – Deformación</i>	80
Tabla 14 <i>Análisis de varianza ANOVA – Solubilidad</i>	81
Tabla 15 <i>Estadísticas de ajuste – Solubilidad</i>	82
Tabla 16 <i>Resultados de temperatura de degradación (TD)</i>	87
Tabla 17 <i>Resultados de rendimiento de materiales como sustratos</i>	89

Índice de figuras

Figura 1 <i>Diagrama de flujo del cuero curtido al cromo.</i>	25
Figura 2 <i>Polvo de Cuero</i>	30
Figura 3 <i>Estructuras de aminoácidos</i>	31
Figura 4 <i>Composición química de los principales tintes ácidos</i>	34
Figura 5 <i>Estructura química de la quitina y el quitosano</i>	37
Figura 6 <i>Diagrama de flujo para la remoción de contaminantes del polvo de cuero.</i>	40
Figura 7 <i>Recolección de la muestra de la CURTIEMBRE TUNGURAHUA S.A.</i>	41
Figura 8 <i>Diagrama de flujo para la extracción de quitina y quitosano</i>	45
Figura 9 <i>Cáscaras de camarón recolectadas</i>	46
Figura 10 <i>Cáscaras de camarón cocinadas</i>	47
Figura 11 <i>Estufa de secado y colocación de muestras</i>	48
Figura 12 <i>Producto de la molienda y tamizado</i>	49
Figura 13 <i>Despigmentación de la muestra y filtración de Astaxantina</i>	50
Figura 14 <i>Producto de la desmineralización del material</i>	51
Figura 15 <i>Producto de la desproteización del material</i>	52
Figura 16 <i>Quitosano obtenido al final del proceso de desacetilización y lavado</i>	53
Figura 17 <i>Analizador de Texturas CT3</i>	59
Figura 18 <i>Equipo para análisis termogravimétrico TGA- PerkinElmer</i>	60
Figura 19 <i>FTIR del polvo de cuero lavado (PCL).</i>	64
Figura 20 <i>Microscopia EVOS 400 μm del polvo de cuero lavado (PCL)</i>	66
Figura 21 <i>Análisis termogravimétrico TGA – Muestra de Polvo de cuero lavado</i>	67
Figura 22 <i>FT-IR de la quitina y quitosano</i>	69
Figura 23 <i>Selección de valores de absorbancia en el IR de la quitina obtenida</i>	71

Figura 24 Selección de valores de absorbancia en el IR del quitosano obtenido	72
Figura 25 Homogeinización de las muestras con Ultra Turrax.	75
Figura 26 Gráfico de Pareto – Pico Carga	78
Figura 27 Gráfico de Pareto - Deformación	80
Figura 28 Gráfico de Pareto - Solubilidad	82
Figura 29 Gráficos de Contorno	83
Figura 30 Análisis termogravimétrico TGA – Composición PCLQG y PCL.....	85
Figura 31 TGA de las películas PCLQG1, PCLQG2, PCLQG3 y PCLQG4	86
Figura 32 Resultados capturados de Microscopia EVOS.....	88

Índice de ecuaciones

Ecuación 1. <i>Enlace amida contenido en el colágeno.</i>	32
Ecuación 2. <i>Sales de cromo (III)</i>	33
Ecuación 3. <i>Extracción del Cr mediante tratamiento básico.</i>	35
Ecuación 4. <i>Extracción del Cr por precipitación del hidróxido.</i>	42
Ecuación 5. <i>Extracción del Cr + 3 por disolución en cloruros.</i>	43
Ecuación 6. <i>Grado de desacetilización por Kasaai</i>	54
Ecuación 7. <i>Grado de desacetilización por Domszy & Roberts</i>	54
Ecuación 8. <i>Grado de desacetilización por Lima & Airoidi</i>	54
Ecuación 9. <i>Grado de desacetilización por Baxter</i>	54
Ecuación 10. <i>Porcentaje de solubilidad (Wu et al., 2013).</i>	57
Ecuación 11. <i>Porcentaje de humedad (Jordán, 2011).</i>	58
Ecuación 12. <i>Porcentaje de cenizas (Jordán, 2011).</i>	58

Índice de abreviaturas

DBCA. Diseño en bloques completos al azar.

FTIR. Espectroscopía infrarroja con transferencia de Fourier.

PC. Polvo de Cuero.

PCL. Polvo de Cuero Lavado.

PCLQG. Polvo de cuero lavado con quitosano y glicerina.

PCLQG-R. Polvo de cuero lavado con quitosano y glicerina en forma de recubrimiento.

MS. Muestra Seca.

DD. Grados de desacetilización.

DDQi. Grados de desacetilización de la quitina.

DDQo. Grados de desacetilización del quitosano.

Qtin. Quitina.

Qtan. Quitosano.

GLY. Glicerina.

Resumen

En este trabajo, se evaluaron las proporciones óptimas para el desarrollo de un composite a partir del residuo sólido resultante del proceso de lijado del cuero curtido, generado en la industria del curtido al cromo. El proceso incluyó un lavado inicial con $Ca(OH)_2$ y posterior lavado con HCl para obtener un compuesto degradado libre de contaminantes. Se realizó un análisis ANOVA de dos factores con el objetivo de determinar la proporción óptima del composite. Este análisis se basó en la matriz polimérica que presentaba el mayor pico de soporte, la menor deformación y la solubilidad. Los resultados indicaron que la proporción óptima para el composite era quitosano: polvo de cuero lavado: glicerina en una relación de [1:2:2]. Se llevaron a cabo caracterizaciones de los composites obtenidos a través del análisis de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), indicando la presencia de estructuras con grupos funcionales similares a los del colágeno y una concentración reducida de cromo. En cuanto al uso del composite como material para el proceso de germinación de semillas a corto plazo, se obtuvieron resultados significativos en términos de proliferación de raíces y crecimiento de las plantas. Estos hallazgos sugieren la posible aplicación de los residuos sólidos obtenidos en la industria del curtido al cromo como materia prima para la elaboración de composites útiles en la agricultura.

Palabras clave: curtiembre, composite, polvo de cuero, quitosano, sustrato para germinación.

Abstract

In this work, the optimum proportions for the development of a composite from the solid residue resulting from the sanding process of tanned leather, generated in the chrome tanning industry, were evaluated. The process included an initial washing with $Ca(OH)_2$ and subsequent washing with HCl to obtain a degraded composite free of contaminants. A two-factor ANOVA analysis was performed in order to determine the optimum ratio of the composite. This analysis was based on the polymer matrix having the highest peak support, lowest deformation and solubility. The results indicated that the optimum ratio for the composite was chitosan: washed leather powder: glycerin at a ratio of [1:2:2]. Characterizations of the composites obtained were carried out through Fourier transform infrared (FTIR) analysis, indicating the presence of structures with collagen-like functional groups and a reduced concentration of chromium. Regarding the use of the composite as a material for the short-term seed germination process, significant results were obtained in terms of root proliferation and plant growth. These findings suggest the possible application of solid wastes obtained in the chrome tanning industry as raw material for the elaboration of composites useful in agriculture.

Keywords: tannery, composite, leather powder, chitosan, germination substrate.

Capítulo I

Generalidades

Introducción

El avance tecnológico y la producción eficiente tienen una incidencia negativa en el medio ambiente, alterando la naturaleza y afectando la salud humana y el entorno en el que vivimos. Los procesos industriales y las actividades humanas en general generan residuos específicos compuestos por diversas sustancias que, dependiendo de su composición, pueden ser dañinas para el medio ambiente y la salud humana. Frente a esta situación, las industrias han adoptado una postura proactiva, reconociendo que una gestión ambiental adecuada puede mejorar la imagen de la empresa, aumentar sus beneficios y competitividad, así como evitar problemas futuros de contaminación por residuos industriales que requerirían grandes inversiones para su descontaminación (Huerta & García, 2009).

La relevancia económica de la industria del curtido, unida a su potencial contaminante, ha venido estimulando, especialmente en las últimas décadas, la realización de investigaciones que redunden en un mayor conocimiento sobre las posibles alternativas de eliminación o reutilización de estos residuos. Una de estas alternativas se refiere a la viabilidad del uso del polvo de cuero como integrante para el incremento del rendimiento en las propiedades mecánicas de distintos materiales (Velásquez Restrepo et al., 2015).

Un área de investigación todavía no explorada se refiere a los posibles cambios en las propiedades mecánicas del quitosano al ser tratado en consorcio con residuos de la industria del curtido, y su incorporación en un material resistente y biodegradable junto con glicerina. El composite formado por polvo de cuero, quitosano y glicerina tiene la capacidad de mejorar las características físicas del quitosano. Además, debido a su naturaleza biodegradable, puede actuar como una fuente de agua y nutrientes para compensar la falta de elementos minerales en el suelo.

El estudio actual tiene como objetivo crear un material polimérico novedoso mediante la incorporación interfacial de polvo de cuero lavado, quitosano y glicerina. Se espera que esta combinación contribuya al aumento de la resistencia y durabilidad del material, así como a su sostenibilidad ambiental.

Se busca evaluar la viabilidad de este tipo de composite en términos ambientales, analizando su capacidad de degradación y su impacto en el suelo y agua. Además, se investigará su posible aplicación en campos como la agricultura, la construcción y la fabricación de productos de uso cotidiano (Velásquez Restrepo et al., 2015).

Planteamiento del problema

Entre los diferentes tipos de residuos generados, se encuentran los producidos por actividades industriales, como la transformación de pieles de vacuno. En la última década, el sacrificio de bovinos ha crecido a un ritmo acelerado, y las industrias del curtido han aprovechado esta oportunidad para expandirse debido a la gran cantidad de pieles y cueros generados por la industria alimentaria de productos cárnicos. En la industria del curtido, la piel se transforma en cuero mediante una serie de operaciones fisicoquímicas y mecánicas, esto produce una gran cantidad de desechos sólidos y líquidos que tienen una incidencia negativa en el entorno (Silva & Salinas Morales, 2022).

Este problema se agrava especialmente cuando se observa que, en muchas industrias de curtido, los residuos/efluentes producidos se desechan de manera incorrecta o se acumulan en "vertederos", vertederos sanitarios o vertederos industriales (ubicados en la propia propiedad de la industria), lo que presenta un alto riesgo de contaminación ambiental debido a la acumulación y concentración de material potencialmente tóxico. Los lodos de las tenerías, incluso después de ser tratados en una planta depuradora, contienen cargas orgánicas e inorgánicas significativas, como ácidos,

fenoles, sulfatos, sulfuros y elementos tóxicos como el cromo, utilizado durante el proceso de curtición (Natalia Rodríguez Eugenio; et al., 2019; Toro et al., 2016).

En este contexto, los residuos sólidos generados por la industria del cuero se pueden clasificar en términos generales en colágeno sin curtir, colágeno curtido y desechos no proteicos. Entre los residuos colagenosos curtidos, el resultante de la operación de rebajado se denomina polvo de cuero (PC) aserrín de cuero o esmerilado de cuero, las cuales son denotadas como partículas sólidas microfinas impregnadas con cromo, grasa sintética, aceite, agentes curtientes y colorantes químicos (Swarnalatha et al., 2008). El aserrín de cuero curtido al cromo, especialmente de la operación de afeitado, se considera el desecho más problemático considerando la cantidad generada (4–8 kg/cuero) (Curtiduría Tungurahua S.A, 2022).

Justificación e importancia

El sector curtiembre parece tener un impacto negativo en la calidad del agua y suelo en el Ecuador, según los resultados de una investigación que examinó los efectos potenciales y la vulnerabilidad asociados con la utilización de sustancias químicas y el tratamiento de desechos peligrosos en la industria productiva del país (Ministerio del Ambiente de Ecuador, 2020).

Este estudio se concentrará en examinar uno de los residuos sólidos que se producen a partir de las actividades de la industria del curtido, específicamente el "Polvo de Cuero" o "Esmerilado de cuero", el cual se obtiene durante el proceso de rebajado de la curtiembre, representando una producción de 4-8 kg/cuero en esta industria. Al estar compuesto por partículas sólidas microfinas impregnadas con cromo, grasa sintética, aceite, agentes curtientes y colorantes químicos (Swarnalatha et al., 2008). Se plantea la posibilidad de incorporarlo en composites de biopolímeros de baja resistencia como una metodología óptima para su tratamiento. La idea es explorar nuevas alternativas para la gestión de

estos residuos, con el objetivo de minimizar su impacto ambiental y aprovechar sus posibles propiedades beneficiosas (Swarnalatha et al., 2008).

Alcance

El presente trabajo tiene como objetivo principal aprovechar los residuos generados en el proceso de lijado de la industria del curtido, conocido como "polvo de cuero", como un componente en la elaboración de un composite con quitosano. El objetivo es mejorar las propiedades físicas del biopolímero, como la resistencia, torsión, elasticidad, entre otras, y al mismo tiempo promover su posible aplicación en campos como la agricultura, la construcción y la fabricación de productos de uso cotidiano. Se buscará la mejor proporción de polvo de cuero para optimizar las propiedades de tensión del composite, lo que permitiría su aplicación en los campos preestablecidos.

Además, se tendrá en cuenta la reducción del impacto ambiental a través del uso de residuos de la curtiembre, ya que esto permitiría la reutilización de estos residuos, evitando su disposición inadecuada y la posibilidad de contaminación ambiental. El alcance conceptual se enfocará en el campo de la ingeniería de materiales y la agricultura. La metodología utilizada incluirá la remoción de contaminantes del polvo de cuero mediante técnicas de tratamiento, la elaboración de composites con quitosano en distintas proporciones de polvo de cuero mediante técnicas de mezclado.

Objetivos

Objetivo General

- Elaborar un composite con quitosano, glicerina y polvo de cuero.

Objetivos Específicos

- Eliminar la mayor cantidad de partículas sólidas microfinas impregnadas con cromo, grasa sintética, aceite, agentes curtientes y colorantes químicos del polvo de cuero.

- Optimizar la interacción interfacial entre las partículas de polvo de cuero lavado y quitosano para lograr una adherencia óptima y mejorar las propiedades mecánicas del composite resultante.
- Evaluar las propiedades de las películas con el fin de determinar su viabilidad para su uso en aplicaciones específicas.
- Analizar el efecto de la adición del composite obtenido en la germinación de especies vegetales.

Hipótesis

El composite conformado por polvo de cuero, quitosano y glicerina puede mejorar las propiedades físicas del quitosano, y a su vez, debido a su biodegradabilidad, puede actuar como una fuente de agua y nutrientes para compensar la escasez de elementos minerales en el suelo.

Variables de investigación

Variables independientes

- Proporción de polvo de cuero.
- Proporción de glicerina.
- Proporción de quitosano.

Variables dependientes

- Pico Carga
- Deformación
- Solubilidad.

Capítulo II

Marco teórico

Curtiembre de Pieles.

La curtiembre es un proceso industrial que transforma la piel cruda en cuero mediante una serie de operaciones químicas y mecánicas. El proceso de curtición se divide en procesos seccionados en una etapa de rivera y dos etapas principales: curtido y acabado (Figura 1). Durante la primera etapa, se procede con el tratamiento de la materia prima antes de su proceso de curtición. En la segunda etapa se aplican agentes curtientes, como el cromo, para eliminar la queratina y otros componentes no deseados de la piel y prepararla para su uso en productos finales. De manera análoga se utilizan cepillos y otros utensilios para eliminar los restos de agentes curtientes y mejorar la apariencia y la textura del cuero. Finalmente, en la etapa de acabado, se aplican productos químicos y se somete el cuero a un proceso de tintura para mejorar su apariencia y protegerlo de la humedad y los rayos UV (Proaño Estrella, 2015).

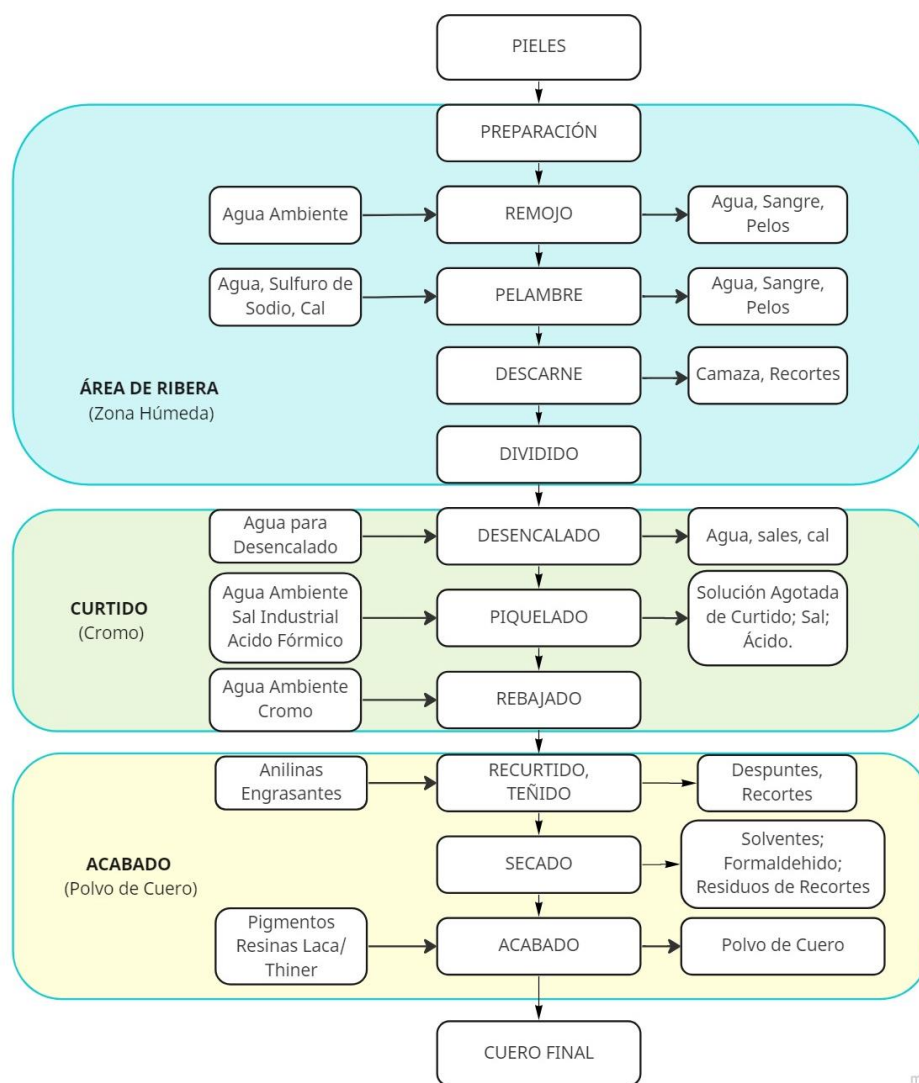
El sector de la elaboración de cuero genera una gran cantidad de materiales residuales, tanto sólidos como líquidos, con un impacto negativo en el medio ambiente (Silva & Salinas Morales, 2022). Los residuos sólidos incluyen colágeno sin curtir, colágeno curtido y desechos no proteicos. Entre los residuos colagenosos curtidos, el resultante de la operación de acabado se denomina polvo de cuero (PC) aserrín de cuero o esmerilado de cuero, las cuales son denotadas como partículas sólidas microfinas impregnadas con cromo, grasa sintética, aceite, agentes curtientes y colorantes químicos (Swarnalatha et al., 2008). Sin embargo, estos residuos también pueden ser valorizados y reutilizados en diferentes aplicaciones, como la elaboración de materiales compuestos con quitosano, un biopolímero con propiedades mecánicas interesantes y biodegradabilidad (Lárez Velásquez, 2006). La biorrefinería es una alternativa atractiva para la valorización de estos residuos. La incorporación de residuos cromados de curtiembre en composites con quitosano puede mejorar las propiedades mecánicas del biopolímero y al

mismo tiempo contribuir a la reducción del impacto ambiental al reutilizar los residuos (Silva & Salinas Morales, 2022).

Proceso del curtido de pieles

Figura 1

Diagrama de flujo del cuero curtido al cromo.



Nota. El diagrama representa el proceso de las pieles curtidas al cromo dentro de sus etapas principales.

Tomado de Balance de masa en el Área de Ribera (zona húmeda) Curtiduría Tungurahua S.A (p.3), por Proaño Estrella, 2015, UCE.

Área de rivera

La curtiembre de pieles es un proceso complejo que comprende diferentes etapas, comenzando con la recepción de la materia prima, las pieles, las cuales pueden ser frescas o secas. Según su estado, las pieles requieren diferentes tratamientos para su conservación y preparación para el proceso de curtición. Las pieles frescas requieren un pronto tratamiento, ya sea mediante la aplicación de salmuera para su conservación o mediante un proceso de curtición inmediato, con el fin de evitar posibles procesos de putrefacción. Por otro lado, las pieles secas requieren previamente un proceso de lavado para reducir la sal restante y otros compuestos presentes en la piel antes de proceder a la curtición. Estos tratamientos son esenciales para garantizar la calidad final del producto y minimizar posibles riesgos en la producción (Proaño Estrella, 2015).

Salado en pieles

El proceso de salado consiste en la inmersión de las pieles en una solución de sal para deshidratarlas y prevenir la proliferación de microorganismos. El salado es esencial para garantizar una adecuada conservación de las pieles y su calidad. En promedio, el proceso de salado permite eliminar entre un 60-70% del contenido de agua de las pieles, lo que contribuye a la disminución en la carga microbiana y aumenta la resistencia mecánica de las pieles. Es importante mencionar que el proceso de deshidratación con cal también permite una eliminación de entre un 30-40% de agua, y esto es crucial en la eliminación de bacterias y hongos que podría afectar la calidad de la piel (Sampathkumar & Viswanathan, 2001).

Pelambrado

El proceso de pelambre permite la eliminación de los tejidos no deseados y la preparación de la piel para el proceso de curtición. Este proceso se lleva a cabo mediante el uso de una solución de pelambre, compuesta por una combinación de productos químicos, como la cal hidratada y el sulfuro de sodio, que actúan para remover los tejidos no deseados y deshidratar la piel. Esto ayuda a reducir la

actividad microbiana y mejorar la eficiencia del proceso de curtición. Se estima que el proceso de pelambre permite la eliminación de entre el 40 al 50% del peso de la piel en agua junto con el pelo removido, lo que contribuye a la mejora de la producción del curtido, dado que el consumo de agua disminuye en un 32% (Fúquene et al., 2018).

Descarnado

El descarnado permite la eliminación de los restos de tejido no deseados y prepara la piel para el proceso de curtición. Esta etapa es esencial en la industria del curtido, dado que influye en la reducción de la actividad microbiana y aumentar la eficiencia del proceso de curtición, lo que contribuye a la mejora de la calidad final del producto y a la eficiencia del proceso productivo. Se estima que el proceso de descarnado permite la eliminación de entre el 60-70% del peso de la piel en cebo junto con los restos de tejido no deseados, mejorando satisfactoriamente la calidad de la piel curtida (Proaño Estrella, 2015).

Dividido

El dividido se define como la separación de la piel en distintas capas, con el objetivo de obtener diferentes productos. La piel es dividida en tres capas: la capa superior, conocida como flor; la capa intermedia, conocida como cuerda; y la capa inferior, conocida como parte baja. El dividido se realiza utilizando una máquina conocida como divididera (Proaño Estrella, 2015).

Proceso de curtido

Desencalado

El proceso de desencalado se lleva a cabo después del proceso de curtición. Consiste en eliminar el exceso de sales y calcio presentes en la piel mediante el uso de ácidos y alcalinos. El objetivo es reducir la rigidez y dureza de la piel, lo que facilita el proceso de lijado y mejora la flexibilidad final del cuero. El desencalado se lleva a cabo en tambos giratorios, donde se agrega una solución ácida o alcalina para remover el calcio y las sales. La eficacia del proceso se mide a través del nivel de acidez y

conductividad de la solución de descalcado. La eliminación de calcio y sales puede variar entre el 50-70% dependiendo del tipo de piel y la solución utilizada (Proaño Estrella, 2015).

Piquelado

El proceso utiliza ácido sulfúrico (H_2SO_4) y sales de cromo para remover la capa córnea de la piel, mejorando su flexibilidad y suavidad. El pH de la solución de piquelado se encuentra entre 2 y 3. Es importante controlar cuidadosamente el tiempo de exposición y la concentración de la solución para evitar dañar la piel o afectar su calidad final. El proceso de piquelado también ayuda a disminuir el grosor de la piel y a aumentar su suavidad y flexibilidad (Proaño Estrella, 2015).

Proceso de Rebajado

En el proceso de rebajado, se utiliza una solución de cromo, también conocida como "cromo alcalino", que se compone principalmente de cromo III y sales alcalinas. Este proceso es esencial para la curtiduría, pues posibilita la adherencia del cromo a la estructura cutánea, lo que le da su característica resistencia y durabilidad. Además, el uso de tambos giratorios en este proceso permite una mejor distribución del cromo en la piel, logrando un curtido más uniforme. Sin embargo, esto también conduce a una enorme cantidad de desechos cromados que necesitan ser tratados adecuadamente para evitar impactos ambientales negativos (Proaño Estrella, 2015).

Proceso de Acabado

Recurtido, Teñido

El proceso de recurtido implica volver a procesar la piel ya curtida con el objetivo de mejorar su apariencia y aumentar su resistencia. Esto se logra mediante la aplicación de una solución de curtición adicional, que contiene productos químicos específicos, como taninos y cromo. El tiempo de exposición a esta solución y la concentración de los productos químicos utilizados pueden variar dependiendo del tipo de piel y el resultado deseado (Peñates F et al., 2017).

Por otro lado, el proceso de teñido involucra dar color a la piel ya curtida mediante la aplicación de tintes específicos. Estos tintes pueden ser orgánicos o inorgánicos, y pueden aplicarse mediante diferentes técnicas, como la inmersión en una solución tintórea o el rociado con una solución de tinte. El proceso de teñido también puede incluir pasos adicionales, como la neutralización y el enjuague, para asegurar una adherencia óptima del tinte y un acabado uniforme (Proaño Estrella, 2015).

Secado

El proceso de secado es un paso crucial en la industria del curtido, ya que tiene como objetivo reducir la humedad de la piel curtida al máximo posible y prepararla para su almacenamiento y/o posterior procesamiento. El proceso se efectúa por la exposición de la piel a un ambiente controlado con una combinación de temperatura, humedad y ventilación. El tiempo de secado varía dependiendo de la especie de piel y de las condiciones específicas del proceso, pero generalmente dura entre 24 y 48 horas. Durante el secado, la piel experimenta un proceso de encogimiento y endurecimiento, lo que contribuye a mejorar su resistencia y durabilidad (Proaño Estrella, 2015).

Lijado

El proceso de lijado o acabado es la última etapa en el proceso de curtiembre y se encarga de darle una apariencia y calidad final al producto. Consiste en la aplicación de productos químicos y mecánicos para lograr una mayor suavidad, brillo y resistencia a las pieles curtidas. Uno de los productos resultantes en este procedimiento es el polvo de cuero, el cual se produce a partir del lijado y pulido de las pieles (Li et al., 2021).

Polvo de Cuero

El polvo de cuero es un residuo sólido generado en la industria del curtido, específicamente en el proceso de lijado o abrillantado, donde se utilizan maquinarias especializadas para darle un acabado suave y uniforme a la piel curtida (Figura 2). Este residuo está compuesto principalmente por partículas

de cuero microfinas, pero también puede contener restos de cromo, grasa sintética, aceite, agentes curtientes y colorantes químicos, los cuales son contaminantes potenciales para el medio ambiente.

El polvo de cuero es considerado un desecho peligroso debido a su alto nivel de cromo, una sustancia química empleada como curtiente en la fabricación del cuero. El cromo puede ser tóxico para los seres vivos y puede causar problemas ambientales y de salud si no se maneja adecuadamente. Por esta razón, es necesario tratar el polvo de cuero antes de su eliminación o reutilización (Li et al., 2021).

No obstante, el polvo de cuero también posee una considerable capacidad como material útil. Se encuentra rico en proteínas y puede ser empleado como complemento nutricional para animales, como ingrediente para fortalecer las características mecánicas de otros materiales o como abono en la agricultura.

Figura 2

Polvo de Cuero



Nota. Recolección del polvo de cuero al final del proceso de acabado en la industria de la Curtiduría Tungurahua S.A.

Composición del cuero

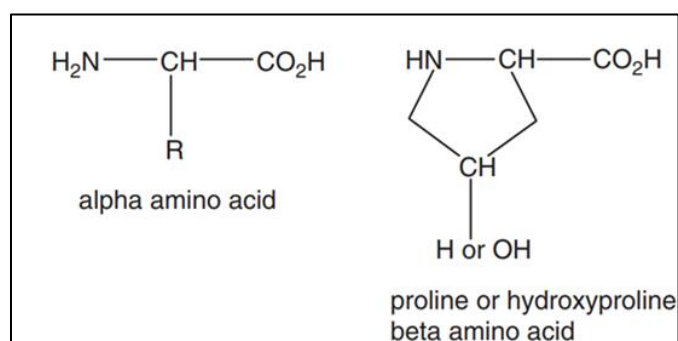
Colágeno y Queratina

La piel está compuesta principalmente por la proteína colágeno, ofreciendo al curtidor la oportunidad de crear un producto deseable a partir de un material inicial poco atractivo debido a las propiedades y posibilidades de modificación química de esta proteína. El colágeno es un término genérico para un grupo de al menos 28 tipos diferentes, cada uno con funciones específicas en los animales, principalmente como tejido conectivo.

El colágeno tipo I es la proteína principal en la piel. Los colágenos son compuestos por aminoácidos, con extremos amino y carboxilo que participan en enlaces peptídicos y tienen cadenas laterales conectadas a la molécula de grupo metileno. La cantidad y disposición de estas cadenas laterales determinan las propiedades de la proteína, especialmente en el colágeno que definen su reactividad y capacidad para ser modificado durante el proceso de curtido debido a sus aminoácidos principales (Figura 3). Además, los enlaces peptídicos ofrecen diferentes puntos de reacción que pueden ser utilizados en los procesos de curtido. (Covington, 2009).

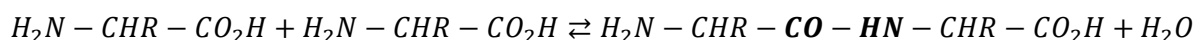
Figura 3

Estructuras de aminoácidos



Nota. La figura presenta las estructuras comunes de los aminoácidos del colágeno. Tomado de The Science of Leather (p. 2) por Covington, A. D, 2009, The Royal Society of Chemistry.

El colágeno, que es el componente proteico principal en la piel., es compuesto por una variedad de aminoácidos. Entre ellos, la hidroxiprolina es un aminoácido que se encuentra principalmente en el colágeno y que se utiliza como medida para determinar el contenido de colágeno en cualquier piel o derivado de la piel. Sin embargo, el triptófano es un aminoácido que no se encuentra en el colágeno, lo que lo hace poco adecuado como alimento. En el proceso de fabricación de pieles, algunos aminoácidos son más importantes que otros debido a sus funciones específicas en la creación de la estructura fibrosa o en las reacciones de transformación para la modificación de las proteínas. Otros aminoácidos, aunque importantes en la definición de las propiedades del colágeno, tienen un papel menos definido en los procesos de fabricación del cuero (Covington, 2009). Los aminoácidos se unen para crear macromoléculas, como el colágeno, mediante un proceso de condensación, el enlace amida o péptido está en negrita en la Ecuación 1:



Ecuación 1. Enlace amida contenido en el colágeno.

La hidrólisis es el proceso opuesto a la condensación en el cual se descompone una molécula mediante la adición de agua. En el caso del colágeno, esta reacción es catalizada por ácidos y bases generales, como H⁺ y OH⁻, lo que es fundamental en la producción del cuero. Sin embargo, esta reacción no puede ser demasiado rápida; ya que, si lo fuera, la proteína colágena sería inestable e inútil como base para la vida, para ello se deben identificar los tipos de aminoácidos antes de un proceso de biorrefinería para su extracción y procesamiento (Tabla 1). Es importante mencionar que la hidrólisis es una reacción controlada en el proceso de curtición para lograr un producto deseado (Covington, 2009).

Tabla 1

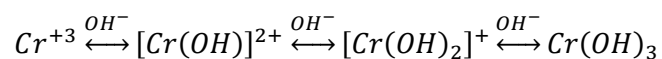
Contenido en aminoácidos del colágeno y la queratina: residuos por 1000

Tipo de aminoácido	Colágeno	Queratina
No polar	500	279
Ácido	120	181
Básico	95	114
Hidróxido	57	209
Cistina	0	112
Prolina+hidroxiprolina	219	75

Nota. La presente tabla indica el contenido de colágeno y queratina en base residual 1000. Tomado de The Science of Leather (p. 31) por Covington, A. D, 2009, The Royal Society of Chemistry.

Contenido de cromo

La base de la reacción de curtido al cromo es la adecuación de la reactividad de la sal de cromo (III) con la reactividad del colágeno. La disponibilidad de carboxilos ionizados varía en el intervalo de pH 2-6. Este es el intervalo de reactividad del colágeno, ya que la sal metálica sólo reacciona con los carboxilos ionizados: la velocidad de reacción entre el cromo (III) y los carboxilos unidos es tan lenta que puede despreciarse. Las sales de cromo (III) son estables en el intervalo de pH 2-4, donde cambia la basicidad, pero a valores más altos precipitarán. (Vallejo Rodríguez et al., 2019). Esto se puede modelizar de la siguiente manera siguiente manera, utilizando fórmulas empíricas de la ecuación 2:



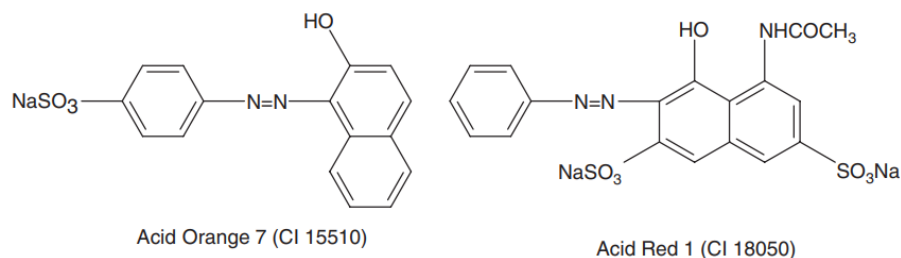
Ecuación 2. Sales de cromo (III)

Contenido de tintes

Una de las muchas ventajas del curtido al cromo es la mínima alteración de la estructura del colágeno, sobre todo en lo que respecta a la ocupación de las cadenas laterales y a la falta de inhibición de las reacciones consiguientes. Existe cierto grado de carácter catiónico, que resulta útil para fijar los colorantes ácidos (Figura 4). Además, el color conferido al cuero es pálido, por lo que hay poco color de fondo que interfiera con el color alcanzado por los tintes. La única área en la que el cromo tiene un gran impacto en el teñido es cuando hay demasiada reacción superficial.

Figura 4

Composición química de los principales tintes ácidos

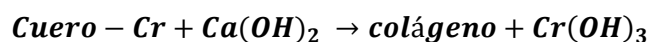


Nota. Tintes ácidos empleados en procesos de curtiembre. Tomado de The Science of Leather (p. 373) por Covington, A. D, 2009, The Royal Society of Chemistry.

Tratamiento del Polvo de cuero con $Ca(OH)_2$

El tratamiento de polvo de cuero con $Ca(OH)_2$, también conocido como cal hidratada, se emplea para despojar el polvo de cuero de cromo. El cromo es un agente de curtición comúnmente utilizado en la industria del curtido, pero también es conocido por su toxicidad y su impacto ambiental. El tratamiento con cal hidratada se realiza mediante la adición de cal a una solución acuosa de polvo de cuero, lo que provoca la precipitación del cromo como un hidróxido insoluble. El polvo de cuero tratado se tamiza y se limpia para retirar la cal y el cromo precipitado (Ecuación 3). Este tratamiento se

considera eficaz para la eliminación del cromo del polvo de cuero, con tasas de eliminación del cromo que pueden superar el 90% (Ding et al., 2022).



Ecuación 3. Extracción del Cr mediante tratamiento básico.

Lavado del polvo de cuero con ácido clorhídrico (HCl)

La formación de cloruros de cromo mediante el uso de ácido clorhídrico (HCl) con el objetivo de eliminar el cromo precipitado en el polvo de cuero. Este proceso se lleva a cabo mediante la adición de HCl al polvo de cuero previamente tratado con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El HCl reacciona con el cromo precipitado en el polvo de cuero para formar cloruros de cromo, que son solubles en agua y pueden ser eliminados mediante filtración. Este tratamiento es esencial para reducir la cantidad de cromo en el polvo de cuero y reducir así su impacto ambiental. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el tratamiento con HCl debe llevarse a cabo con precaución ya que este ácido es corrosivo y puede ser peligroso si no se maneja adecuadamente (Ding et al., 2022).

Lavado del polvo de cuero con carbón activado

El lavado del polvo de cuero con agua y carbón activado se utiliza para eliminar grasas y tintes residuales que pueden quedar después de los procesos de degradación alcalina. El carbón activado es un material altamente permeable con una amplia superficie activa., lo que le permite adsorber (adsorber es un proceso físico en el que una sustancia se adhiere a la superficie de un material) las sustancias orgánicas presentes en el polvo de cuero, como grasas y tintes. El agua se utiliza para ayudar a transportar estas sustancias adsorbidas hacia el carbón activado, donde son retenidas y eliminadas del polvo de cuero. Es importante mencionar que este proceso puede ser acompañado de una etapa previa de tratamiento con ácido clorhídrico (HCl) para remover cloruros y sales que puedan estar presentes en el polvo de cuero (Ding et al., 2022).

Quitosano

El quitosano es un polisacárido no celulósico obtenido a partir de la quitina (Figura 5), que se encuentra en la capa externa de los crustáceos y en las conchas de los moluscos. Es un polímero lineal compuesto por unidades de N-acetilglucosamina y N-acetilglucosa (Lárez Velásquez, 2006).

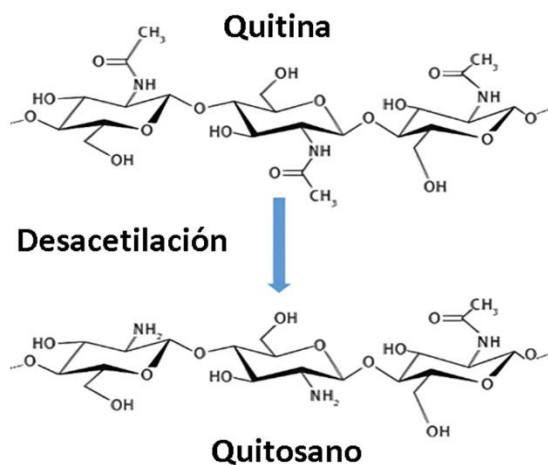
En la agricultura, el quitosano se ha utilizado como un biopolímero con propiedades fungicidas, bactericidas y nematocidas (Reshad et al., 2021). Además, el quitosano ha sido estudiado por su capacidad para mejorar la germinación de semillas, aumentar la absorción de nutrientes y fortalecer la resiliencia de las plantas ante condiciones ambientales adversas (Dutta et al., 2004).

En cuanto a los grupos funcionales químicos, el quitosano presenta grupos amina, carboxilo y glucosa, los cuales son responsables de sus propiedades antimicrobianas, antioxidantes y de promover la absorción de nutrientes. Además, el quitosano también ha sido estudiado por su capacidad para formar complejos con metales como el hierro y zinc, lo cual podría ayudar en la nutrición de las plantas (Bandara et al., 2020).

En síntesis, el quitosano es un biopolímero con un gran potencial en la agricultura debido a sus propiedades fungicidas, bactericidas, nematocidas y nutrientes para las plantas. Además, la presencia de grupos funcionales como amina, carboxilo y glucosa son responsables de sus propiedades beneficiosas (Reshad et al., 2021).

Figura 5

Estructura química de la quitina y el quitosano



Nota. La gráfica muestra el proceso de desacetilización de la quitina a quitosano. Tomado de Chitosan and its Broad Applications: A Brief Review (p. 2) por Reshad et al., 2021, Journal of Clinical and Experimental Investigations.

Análisis de varianza (ANOVA)

El análisis de varianza de dos factores con diseño de bloques completos al azar es una herramienta estadística que permite comparar las medias de más de dos grupos y evaluar el impacto de dos o más variables independientes en una variable dependiente. Además, controla la variabilidad no experimentada relacionada con un factor en particular. En este diseño, se asigna al azar los tratamientos a los bloques, donde el factor de bloque se utiliza para controlar la variabilidad no experimental asociada con el bloque y el factor de tratamientos se utiliza para evaluar el efecto de los diferentes tratamientos en la variable dependiente. El error aleatorio se refiere a la variabilidad no explicada por los factores experimentales. Suponiendo un caso experimental donde k tratamientos y b bloques. Se puede realizar el diseño preliminar para el arreglo de datos, donde se considera una repetición en cada combinación de tratamiento (Salazar & Gutiérrez, 2008).

Capítulo III

Metodología

Materiales y métodos

En este trabajo se utilizarán los recursos disponibles en el laboratorio de Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, así como los equipos del Laboratorio de la Facultad de Alimentos de la Universidad Técnica de Ambato UTA, para llevar a cabo el estudio. Se detallarán a continuación los materiales, equipos y reactivos más relevantes utilizados en el proceso:

Equipos

- Balanza analítica digital AAA 250LE – Compañía de instrumentos Denver.
- Estufa de secado 115 L – ESCO Isotherm.
- Mufla Thermo Scientific.
- pH-metro digital.
- Manta de Calentamiento – Boeco – Serie KM-M.
- Analizador termogravimétrico (TGA) – PerkinElmer, modelo Pyris 1.
- Agitador magnético con calefacción - BOECO.
- Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier FTIR – PerkinElmer
- Homogeneizador Ultra Turrax IKA T25
- Bomba de vacío.
- Microscopio EVOS® XL Core
- Analizador Textura Brookfield CT3

Materia prima

- Polvo de cuero procedente de la CURTIEMBRE TUNGURAHUA S.A.
- Cascaras de camarón procedente de la pescadería Don Pato - Latacunga.

Material

- Vasos de precipitación de (10, 100 y 250 mL).
- Matraz con fondo redondo – (500 mL).
- Matraz Kitasato (500 mL).
- Matraces aforados (100 y 250 mL).
- Papel filtro.
- Condensador de bolas.
- Pipetas graduadas de 1mL, 5mL y 20 mL.
- Mortero
- Papel aluminio.
- Imán de agitación.
- Varilla de vidrio.
- Embudo de vidrio.
- Soporte universal.
- Crisoles 10 mL.
- Placas de Petri.

Reactivos

- Hidróxido de Sodio.
- Hidróxido de Calcio.
- Ácido Clorhídrico.
- Ácido Acético.
- Etanol 85%.
- Glicerina comercial.

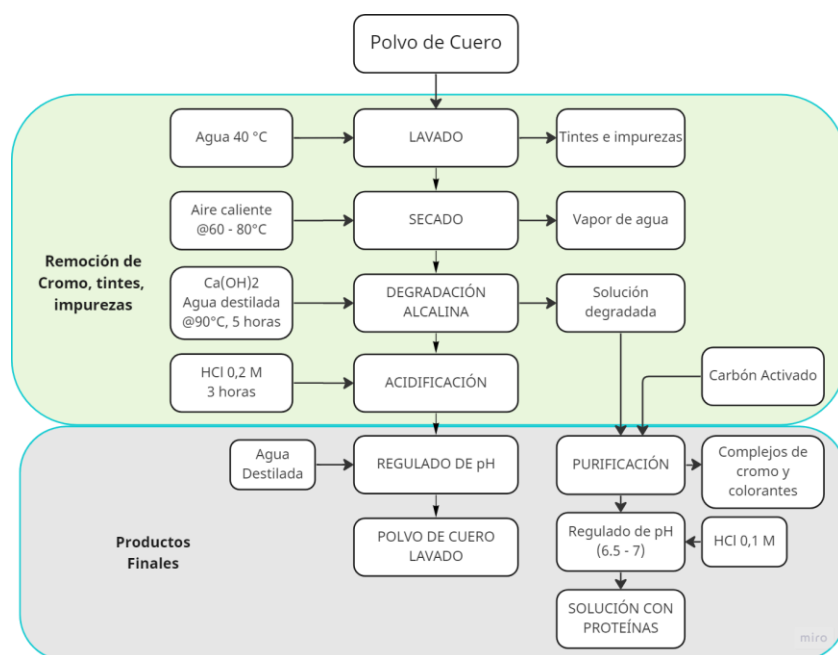
- Agua destilada.

Proceso para el lavado del polvo de cuero (PC)

El proceso de purificación del PC se basa en la reducción de los metales pesados presentes en su estructura, específicamente el cromo. Para ello, se utiliza una solución alcalina para formar hidróxidos y precipitar los tintes y el cromo. Luego, se acidifica la solución para formar cloruros del cromo, los cuales son eliminados mediante lavados continuos con agua y regulación del pH. Este proceso permite obtener un polvo de cuero purificado y libre de contaminantes (Figura 6).

Figura 6

Diagrama de flujo para la remoción de contaminantes del polvo de cuero.



Nota. Síntesis de los procesos utilizados para el tratamiento del polvo de cuero.

Obtención de Polvo de Cuero (PC)

El polvo de cuero (PC) se obtuvo de manera manual en el área de almacenamiento de residuos de acabado en la empresa Curtiembres Tungurahua S.A (Figura 7).

Figura 7

Recolección de la muestra de la CURTIEMBRE TUNGURAHUA S.A



Nota. Recolección de la muestra de polvo de cuero como residuo del proceso de acabado.

Remoción de Cromo***Lavado con agua destilada.***

El proceso de lavado se llevó a cabo para remover cualquier impureza, cloruro y tintes que pudieran estar presentes en el polvo de cuero. Se utilizó un volumen de 10 L de agua destilada para llevar a cabo 10 ciclos de lavado con un tiempo de agitación de 20 minutos en cada ciclo para garantizar una limpieza adecuada del polvo de cuero.

Secado.

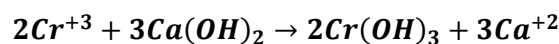
El proceso de secado es esencial para la remoción de agua y para la toma de datos del peso de la materia prima inicial. Se utilizó una estufa de secado 115 L – ESCO Isotherm, configurada entre 60 °C -

80 °C, con el objetivo de mantener un control preciso de la temperatura y garantizar una eliminación adecuada del agua.

Degradación Alcalina

Para el desarrollo del composite con la incorporación del polvo de cuero, resulta factible proceder con la degradación para eliminar las impurezas, cromo residual y tintes que forman parte de la composición de la materia prima. Para ello, se utilizó una técnica de degradación alcalina como la indicada en la ecuación 4, usando un matraz de fondo redondo con volumen de 500 mL, donde se incorporan 3 g de hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) y 300 mL de agua destilada. El proceso utiliza la destilación con reflujo utilizando un condensador de bolas y una manta de calentamiento a una temperatura de 90 °C durante 5 horas para lograr una adecuada limpieza de la muestra.

El desarrollo de la reacción se detalla como



Ecuación 4. Extracción del Cr por precipitación del hidróxido.

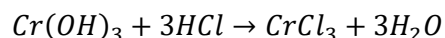
La reacción química que ocurre dentro del matraz es una hidrólisis de las proteínas y fibras del polvo de cuero, permitiendo la separación de impurezas y tintes. Además, el cromo residual presente en el polvo de cuero reacciona con el hidróxido de calcio para precipitar el hidróxido de cromo III ($Cr(OH)_3$) formado, el cual se puede eliminar fácilmente mediante decantación o filtración.

Acidificación

Una vez que el polvo de cuero ha sido secado y lavado hasta alcanzar un pH neutro, se procedió a realizar un lavado adicional con una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 0.2 M. Esta etapa es esencial, ya que el ácido clorhídrico es capaz de remover en forma de sales disueltas, cualquier impureza o iones metálicos residuales que puedan estar presentes en la muestra. El proceso se ejecuta a temperatura

ambiente y manteniendo agitación a velocidad media por 3 horas, utilizando un volumen de 250 mL de solución.

El desarrollo de la reacción se detalla como:



Ecuación 5. Extracción del Cr^{+3} por disolución en cloruros.

En el proceso de lavado con HCl 0.2 M, los hidróxidos de cromo residuales presentes en el polvo seco de cuero se convierten en cloruros mediante la reacción con el ácido clorhídrico. Estos cloruros son solubles en la solución, lo que permite su eliminación mediante filtración al vacío. De esta manera, se logra remover de manera eficiente los residuos de cromo presentes en el polvo de cuero y mejorar su calidad para su uso en la fabricación de compuestos orgánicos amigables con el ambiente.

Regulación de pH

Para regular el pH del polvo de cuero, se llevó a cabo un proceso de lavado con agua destilada, agitando la mezcla durante un tiempo determinado, con el objetivo de disolver las impurezas y sales presentes en el polvo. El proceso se repite varias veces, cambiando el agua destilada cada vez, hasta que el pH de la muestra alcance un valor neutro. Este proceso es importante para asegurar que el polvo de cuero esté libre de impurezas y tenga un pH adecuado para su procesamiento posterior.

Purificación de la solución degradada

Con el fin de maximizar el aprovechamiento de los residuos, se propuso un proceso adicional para recuperar las proteínas presentes en la solución degradada, utilizando la metodología Ding et al., (2022), el cual adiciona procesos de purificación con carbón activado y regulación de pH con HCl para obtener una solución rica en polipéptidos de distinta distribución de pesos moleculares.

El carbón activado es un adsorbente altamente efectivo para atraer y retener compuestos orgánicos, y en este caso, los tintes presentes en la solución se adherirán al carbón activado permitiendo su eliminación eficaz. Es importante destacar que el carbón activado tiene una acción específica de adsorción, lo que permite la remoción selectiva de compuestos orgánicos y reduce la cantidad de compuestos no deseados en la solución final.

Regulación de pH con HCl

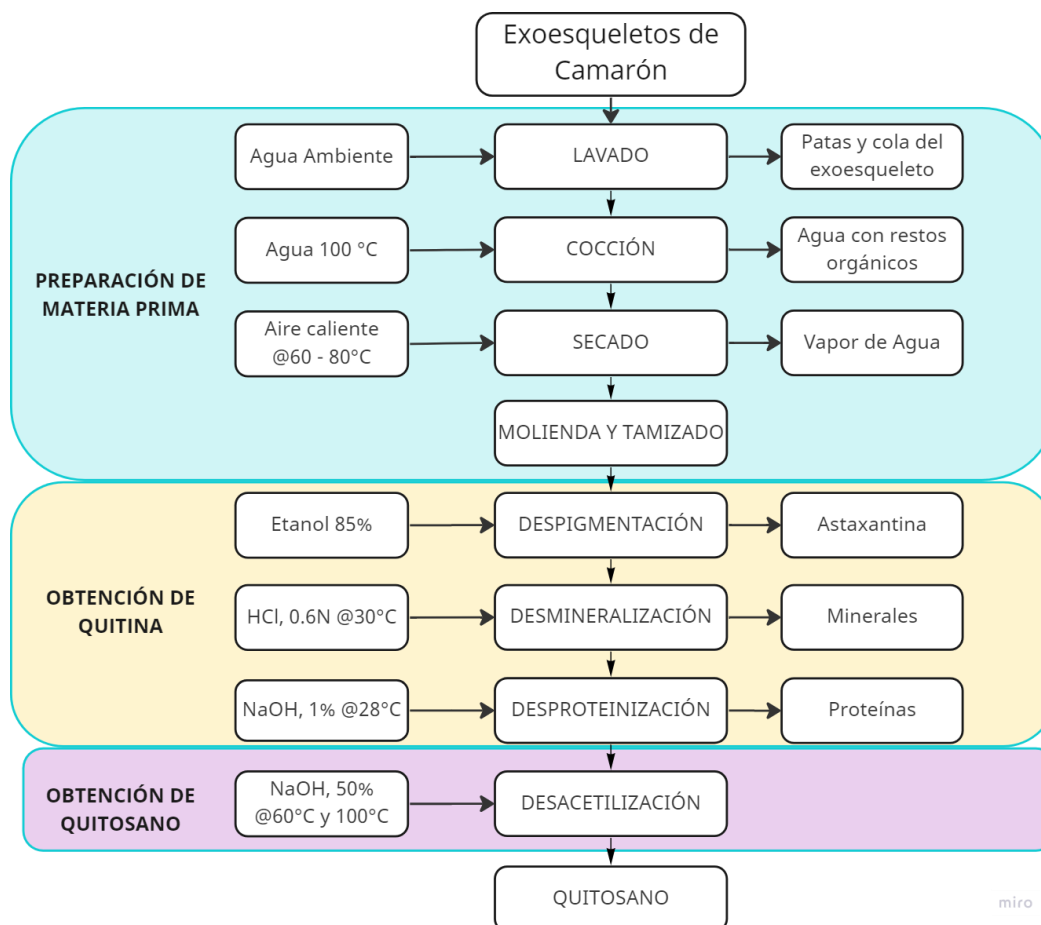
Para regular el pH a un rango óptimo cercano al valor neutro, se agregará HCl al 0.1 M en una proporción suficiente para alcanzar el pH deseado. Es importante realizar ajustes graduales de pH y medir constantemente con un medidor de pH digital para evitar un cambio brusco en el pH de la solución. El proceso de ajuste de pH se llevará a cabo a condiciones normales y con agitación para garantizar una mejor distribución del ácido en la solución.

Proceso para el desarrollo de quitosano

Los exoesqueletos de camarón son sometidos a un proceso de extracción para adquirir quitina y quitosano. En primer lugar, se realiza un lavado para eliminar impurezas. Luego, se cocinan y secan para facilitar la reducción del tamaño de las partículas. La siguiente etapa consiste en la despigmentación con etanol y la desmineralización con HCl 0,6 N. La desproteización se realiza mediante la adición de NaOH 1%, lo que permite obtener quitina. Por último, se lleva a cabo la desacetilación con NaOH 50% para obtener quitosano. Este proceso permite obtener compuestos valiosos a partir de los exoesqueletos de camarón.

Figura 8

Diagrama de flujo para la extracción de quitina y quitosano



Nota. Resumen de los procesos involucrados para la extracción de quitina y quitosano. Adaptado de Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón (p. 57-60) por H Hernández et al., 2009, Superficies y Vacío.

Obtención de las cáscaras de camarón

La recolección de cáscaras de camarón son de la especie *Litopenaeus vannamei*, procedentes de una fuente específica, la pescadería Don Pato, ubicada en la ciudad de Latacunga. La selección de esta especie y fuente se debió a su alto rendimiento en la industria pesquera y su disponibilidad en la zona, lo que permitió obtener una muestra representativa y de calidad para los procesos de la investigación.

Además, la pescadería Don Pato cuenta con un sistema adecuado para la conservación de recursos marinos, lo que garantiza la recolección de cascaras de camarón de calidad.

Figura 9

Cascaras de camarón recolectadas



Nota. La figura representa las cascaras de camarón recolectas y secas en un mortero.

Obtención de quitina

Lavado

El proceso de lavado de las cáscaras de camarón recolectado se plantea con el objetivo de eliminar cualquier impureza o residuo que pudiera interferir en el proceso posterior. Para esto, se utilizó agua corriente para limpiar cuidadosamente los caparazones, asegurando una separación adecuada de las patas, cola y cualquier residuo de carne presente. Este paso es crucial para garantizar una limpieza adecuada de las cáscaras y evitar cualquier interferencia en el proceso siguiente.

Cocción

La cocción de las cáscaras de camarón es una técnica comúnmente utilizada en la industria alimentaria para conservar y prolongar la vida útil del producto. Además, el proceso de cocción también

ayuda a eliminar cualquier residuo proteico presente en las cáscaras, lo que puede interferir en el proceso final de obtención de productos derivados de las cáscaras de camarón, como el quitosano. La cocción se realiza mediante la inmersión de las cáscaras en agua hirviendo durante un periodo de tiempo determinado, lo que ayuda a desnaturalizar las proteínas y a eliminar cualquier microorganismo presente en las cáscaras, mejorando así la manipulación de la materia prima.

Figura 10

Cáscaras de camarón cocinadas



Nota. La figura muestra las cascaras de camarón cocinadas y secas.

Secado

El proceso de secado se llevó a cabo en una "Estufa de secado 115 L – ESCO Isotherm" con el objetivo de remover el agua y tomar datos precisos del peso de la materia prima inicial. El rango de temperatura utilizado fue entre 60 - 80 °C y se mantuvo hasta que la muestra alcanzara un peso constante (Figura 11).

Figura 11

Estufa de secado y colocación de muestras



Nota. La figura muestra el equipo de Estufa de secado 115 L – ESCO Isotherm y las muestras de cáscaras de camarón en su interior.

Molienda y tamizado

La molienda se lleva a cabo mediante el uso de un triturador de alimentos, para reducir el tamaño de las partículas de las cáscaras de camarón. El tamizado se lleva a cabo mediante el uso de un tamiz malla 18 específicas para separar las partículas de diferentes tamaños. Estos procesos son esenciales para mejorar la incorporación de las cáscaras de camarón en los materiales compuestos y para garantizar una distribución homogénea de las partículas en la matriz del compuesto (Figura 12).

Figura 12

Producto de la molienda y tamizado



Nota. La figura muestra las cascaras de camarón molidas, tamizadas y secas.

Despigmentación

La despigmentación con etanol al 85% es un proceso utilizado para eliminar el pigmento de Astaxantina de la materia prima principal. Este proceso utilizó una solución de etanol al 85% en proporción 1:10 en relación con la materia prima. El etanol es un solvente polar debido al grupo hidroxilo que presenta, lo que permite una mayor afinidad con los compuestos polar de la Astaxantina. La solución se somete a agitación constante en condiciones de temperatura ambiente sobre una plancha de calentamiento, durante un periodo de 5 horas. Esto permite una mejor eficiencia en la remoción del pigmento y una mayor pureza en la materia prima (Figura 13).

Figura 13

Despigmentación de la muestra y filtración de Astaxantina



Nota. La figura denota el proceso de despigmentado de la muestra, y la astaxantina extraída por filtración en el matraz Erlenmeyer.

Desmineralización

La desmineralización del material utilizó una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 0.6 N en una relación 1:11 sólido-líquido, se colocó en un matraz y se mantuvo a una temperatura de 30 °C durante 3 horas. Con esta técnica se buscó la eliminación de los iones inorgánicos presentes en la materia prima, con el objetivo de garantizar la calidad y pureza del producto final. Además, el uso de HCl debido a su polaridad y capacidad de protonar las moléculas presentes en la materia prima, contribuye a la eficiencia en la desmineralización (Figura 14).

Figura 14

Producto de la desmineralización del material



Nota. Resultado de la desmineralización de la muestra.

Desproteínización

La desproteínización utilizó una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 1% como agente desproteínizante. La solución se calentó a 28 °C y se agitó constantemente durante 5 horas para garantizar una completa eliminación de las proteínas presentes en la muestra. El producto de este proceso se denomina quitina (Figura 15).

Figura 15

Producto de la desproteínización del material



Nota. La figura indica el resultado de la desproteínización de la muestra para obtener quitina.

Obtención del quitosano

Desacetilización

El siguiente paso en el procesamiento de la quitina obtenida es la desacetilación, un proceso mediante el cual se convierte en quitosano. Para llevar a cabo este proceso, se toma una cantidad precisa de quitina y se sumerge en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 50%, en una proporción de quitina-NaOH [1:4]. Esta solución se calienta a una temperatura de 60 °C durante 2 horas, luego se aumenta la temperatura a 100 °C por un período adicional de 2 horas, con el objetivo de asegurar una completa desacetilación. El producto final obtenido es el quitosano (Figura 16).

Figura 16

Quitosano obtenido al final del proceso de desacetilización y lavado.



Nota. La figura muestra el quitosano obtenido.

Cabe mencionar que, en cada etapa del proceso de extracción, se llevó a cabo una limpieza exhaustiva del producto final utilizando agua destilada con el objetivo de alcanzar un pH neutral. Esto garantizó la eliminación de cualquier impureza o residuo presente en el producto, mejorando su calidad y pureza final.

Grado de desacetilación (DD) por Espectroscopia Infrarroja

Grado de desacetilación de quitina (DDQi)

El grado de desacetilación de la quitina, se obtuvo siguiendo la metodología de Kasaai, (2008) (Ecuación 6) el cual utiliza los datos de banda de absorción alrededor de 1320 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} para estudios que presenten grados de desacetilación bajos (menores al 70%). Los valores fueron obtenidos con un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier Perkin Elmer.

$$\%DDQi = \frac{\left(\frac{A_{1320}}{A_{1420}} - 0.3822\right)}{0.03133} * 100$$

Ecuación 6. Grado de desacetilización por Kasaai.

Grado de desacetilación de y quitosano (DDQo)

Se evaluó la tasa de desacetilación alcalina de quitina para determinar el porcentaje de N-acetilación en las muestras de quitosano, se midió la absorción en 1650, 1655 y 3450 cm^{-1} con un espectrofotómetro de infrarrojos con transformada de Fourier Perkin Elmer. Se utilizaron las ecuaciones descritas por los investigadores Domszy & Roberts, (1985), Lima & Airoidi, (2004) y Baxter et al., (1992) como referencia para las Ecuaciones 7, 8 y 9 de cálculo.

$$\%DD_1 = 100 - \left(\frac{A_{1650}}{A_{3450}} * \frac{100}{1.33}\right)$$

Ecuación 7. Grado de desacetilización por Domszy & Roberts.

$$\%DD_2 = 97.67 * \left(26.486 - \frac{A_{1655}}{A_{3450}}\right)$$

Ecuación 8. Grado de desacetilización por Lima & Airoidi.

$$\%DD_3 = 100 - \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} * 115\right)$$

Ecuación 9. Grado de desacetilización por Baxter.

Diseño experimental

Para analizar el efecto de la carga de soporte y deformación de las películas formadas, se decidió utilizar un diseño experimental multifactorial con dos factores (Tabla 2). Se mantuvo constante la temperatura y el porcentaje de quitosano en un 2% en base al ácido acético (98 %) mientras se variaba la cantidad de polvo de cuero y glicerina añadida.

Tabla 2*Diseño de Factores y niveles de estudio*

Factores	Niveles de estudio
Glicerina (GLY)	1 g
	2 g
Polvo de cuero lavado (PCL)	0.5 g
	1 g

Nota. La presente tabla muestra el diseño preliminar para la preparación del composite estudiado variando la proporción de glicerina y polvo de cuero lavado en función de la proporción constante de quitosano y ácido acético.

La Tabla 4 muestra el diseño experimental implementado en el estudio. Se realizaron ensayos con diferentes proporciones con 6 repeticiones para evaluar la capacidad máxima de carga y deformación, debido a la limitada cantidad de material requerido para estas evaluaciones.

Tabla 3*Diseño de factores y niveles de estudio utilizados*

Tratamientos	Cod.	PCL (g)	Glicerina (g)	Pico Carga (g)	Deformación (mm)	Solubilidad (%)
1	PCLQG1	1	1	-	-	-
2	PCLQG2	0.5	1	-	-	-
3	PCLQG3	1	2	-	-	-
4	PCLQG4	0.5	2	-	-	-

Nota. La tabla denota los tratamientos y códigos designados para las proporciones de los materiales utilizados en el diseño experimental.

Para analizar y evaluar los resultados ilustrados en el estudio, se utilizó el programa Design-Expert. Este software fue empleado para llevar a cabo pruebas estadísticas y para determinar las diferencias significativas entre las propiedades más importantes de las películas mediante el análisis de varianza ANOVA y diagrama de Pareto.

Preparación de películas

Para elaborar películas poliméricas, se preparó una solución combinando quitosano y ácido acético en una proporción de 1:8 (en términos de peso). La cantidad de glicerina utilizada como agente plastificante varió según el diseño experimental, con relaciones de quitosano: polvo de cuero: glicerina de [1:2:2] y [1:2:4].

Para una mejor incorporación de los materiales, se utilizó una plancha de calentamiento a 40 °C con agitación constante por 10 minutos, para posteriormente homogeneizar la mezcla con un Ultra Turrax T 25 a 13000 rpm.

La etapa final del proceso de fabricación de las películas biodegradables consiste en eliminar la mayor cantidad de humedad posible mediante el proceso de secado. Para ello, se utiliza un desecador por convección con una temperatura de 60 °C durante un periodo de 5 horas. Este proceso de secado permite obtener una mayor estabilidad y resistencia en las películas, ya que se reduce la cantidad de humedad en la mezcla. Además, se colocan en un desecador para enfriar las películas antes de ser almacenadas o utilizadas. Esta etapa es esencial para asegurar que las películas cumplan con las especificaciones requeridas y tengan una durabilidad adecuada.

Pruebas fisicoquímicas

Solubilidad

Para evaluar la capacidad de solubilidad de las películas en agua, se utilizó una metodología modificada de Wu et al., (2013) que consistió en medir la diferencia de peso (ΔP) entre la muestra antes y después de ser sumergida en agua destilada a 25 °C durante 5 minutos. Se utilizaron muestras de película de 1 x 1 cm², previamente secadas en un horno a 50 °C durante 30 minutos, y se midió su peso inicial (P_i). Luego se sumergieron en 5 mL de agua destilada a 25 °C y se agitaron a 50 rpm durante 5 minutos. Una vez retiradas cuidadosamente de la solución, las películas se secaron en un desecador de vacío a 100 °C hasta alcanzar un peso constante (P_f) y calcular la solubilidad del agua (SA) ecuación 10.

$$SA(\%) = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100$$

Ecuación 10. Porcentaje de solubilidad (Wu et al., 2013).

Humedad

Para el cálculo del porcentaje de humedad se empleó el método gravimétrico sugerido por Jordán, (2011) que consiste en desecar la muestra en una estufa de aire caliente para eliminar el agua. El proceso implica pesar cuidadosamente la muestra y registrar su masa inicial (P_1). Luego, se coloca en un crisol previamente pesado (P) y se somete a un proceso de secado a una temperatura controlada (37 °C) por un período determinado. Finalmente, se vuelve a pesar la muestra y se registra la masa final (P_2). La diferencia entre estas dos masas proporciona una medición precisa del contenido de humedad en la muestra original en función de la ecuación 11.

$$MS(\%) = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_1 - P} \right) * 100\%$$

$$\text{Humedad}(\%) = 100 - \text{MS}(\%)$$

Ecuación 11. Porcentaje de humedad (Jordán, 2011).

Determinación de cenizas

La metodología gravimétrica de incineración en mufla descrita por Jordán, (2011) consiste en registrar primero el peso del crisol (P), para posteriormente añadir 10 g de muestra en un vidrio reloj, y pesarlo nuevamente, anotando el resultado de peso como P1.

La metodología de investigación se fundamenta en la investigación de Jordán, (2011). La muestra previamente pesada como P1 se secó en una estufa a una temperatura de 103 °C durante 3 horas para evaporar el agua presente. Luego, la muestra es colocada en un crisol (P) en el rango de temperatura de 500 – 550 °C por 2 – 3 horas para lograr la incineración completa, obteniendo cenizas sin residuos carbonosos. Finalmente, las muestras se dejan enfriar en un desecador y se registra su peso final (P2). Este proceso gravimétrico permite determinar la cantidad de ceniza en la muestra con la ecuación 12.

$$C(\%) = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_1 - P} \right) * 100\%$$

Ecuación 12. Porcentaje de cenizas (Jordán, 2011).

Ensayos Mecánicos

Resistencia a la tracción

Para evaluar la resistencia mecánica de las películas, se llevaron a cabo pruebas de tracción según la normativa ASTM D-882, (2017) utilizando un Analizador de Texturas CT3 (figura 17). Las películas se cortaron previamente en tiras de 50 mm x 20 mm antes de la prueba, se estableció una distancia entre las barras de 83.7 mm y se aplicó una carga de activación de 7 g a una velocidad de 0.5

mm/s con un objetivo final de 26 mm. Las mediciones se realizaron en triplicado y se obtuvo el valor medio.

Figura 17

Analizador de Texturas CT3.



Nota. La imagen presenta un Analizador de Texturas CT3 en operación.

Técnicas de análisis térmico

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se empleó mediante un equipo de la marca PerkinElmer, modelo Pyris 1 TGA. Se estableció un método de evaluación según la norma ASTM E 1131- 20, (2020) que incluye un flujo de gas nitrógeno de 50 ml/min, con una velocidad de calentamiento de 30°C/min

desde 50°C hasta 975°C y un cambio de gas a aire a 50 ml/min al llegar a 975°C, manteniendo las condiciones constantes durante 2 minutos (ASTM E1131, 2014).

Figura 18

Equipo para análisis termogravimétrico TGA- PerkinElmer



Nota. La imagen presenta un equipo para análisis termogravimétrico TGA – PerkinElmer.

Para llevar a cabo el análisis termogravimétrico, se utilizó una microbalanza integrada en el equipo PerkinElmer modelo Pyris 1 TGA, en la cual se colocó una muestra de entre 9-12 mg de peso, previamente encapsulada en una cápsula metálica. Una vez colocada en el gancho del equipo, se procedió a ejecutar el ensayo según el método establecido previamente, cumpliendo con las normas ASTM E1131.

Los estudios referenciales no denotan una matriz polimérica similar a la obtenida; por ende, para el estudio se plantea un barrido completo de cada una de las muestras en el equipo de TGA, a fin de obtener variables de respuesta en función de la temperatura. Los gráficos obtenidos para los barridos se denotan en el anexo 1.

Composición Estructural

Espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

Para este análisis, se utilizó un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) PerkinElmer Frontier, con el objetivo de corroborar los procesos de lavado del polvo de cuero, caracterizar el quitosano y reconocer los espectros obtenidos. Todos los espectros se registraron con una resolución similar, utilizando un barrido combinado con una velocidad de 0,2 en un rango de 4000 a 550 cm^{-1} . Este enfoque permitió obtener una alta precisión en la identificación de los comportamientos térmicos de las muestras.

Ensayo de germinación por crecimiento de raíces

El estudio de germinación por crecimiento de las raíces de las plantas es una técnica utilizada para evaluar la viabilidad del material como sustrato para las especies vegetales, en este caso se evalúa el método de Fiskesjő, (1993) modificado para plantas de acelga. El proceso incluyó los siguientes pasos:

- Preparación de la solución o sustrato: Se prepara una solución o se mezcla el material con un sustrato estándar y se ajusta la concentración para las pruebas.
- Siembra de las semillas: Se siembran las semillas de la especie vegetal deseada en un medio de cultivo controlado.
- Exposición a la solución o sustrato: Se agrega la solución o el sustrato preparado al medio de cultivo del semillero.
- Control: Se incluye un grupo control con semillas expuestas a un medio estándar o solución de agua.
- Observación: Se observa y registra el crecimiento de las raíces en los sustratos.

- **Análisis de resultados:** Se comparan los resultados de crecimiento de las raíces entre el grupo control y el grupo expuesto a la solución o sustrato, y se evalúa la afinidad de la sustancia o material hacia la germinación de semillas.

Capítulo IV

Resultados y Discusión

Caracterización del polvo de cuero lavado (PCL)

El polvo de cuero, como materia prima denota ciertos contaminantes como tintes, cromo y grasas utilizadas en el proceso de curtido para darle color y resistencia a la piel; sin embargo, tras el proceso de lavado, se retiró la mayor cantidad de contaminantes presentes. En función de la caracterización fisicoquímica se denotan los siguientes resultados expuestos en la tabla 4:

Tabla 4

Resultados de pruebas fisicoquímicas del polvo de cuero lavado

Característica	Valor
Color	Café
Olor	Inodoro
Aspecto	Polvo
pH	6.5
% Cenizas	7.81 %
% Humedad	10.32 %

Nota. Resultados promedio obtenidos de las pruebas fisicoquímicas de polvo de cuero lavado.

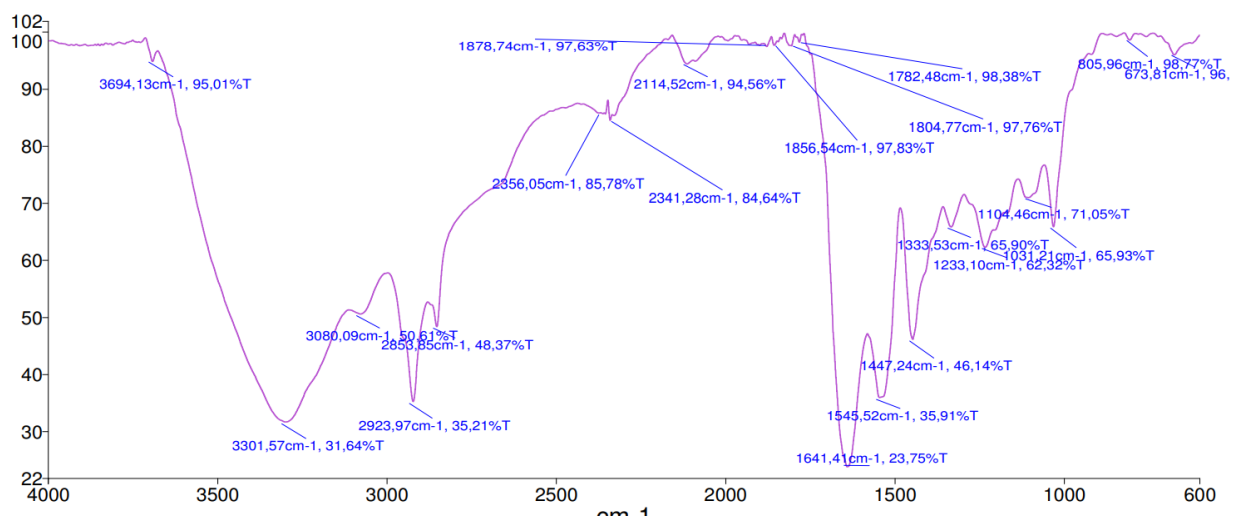
Espectroscopía FT-IR del polvo de cuero lavado (PCL)

El análisis FTIR del polvo de cuero representado en la Figura 19, ha revelado que este material es rico en aminoácidos, provenientes de las proteínas y lípidos. La Tabla 5 describe los principales grupos funcionales obtenidos para el estudio. La presencia de OH y NH en el polvo de cuero se debe a los

estiramientos de aminoácidos, y esto se puede observar en las bandas detectadas en el análisis FTIR. La banda en 1641 cm^{-1} corresponde a C=O del grupo amida, mientras que la banda en 1545 cm^{-1} se corresponde con la flexión NH de los aminoácidos. Además, se han detectado bandas débiles en la región 1000-1250 cm^{-1} que son resultado de los grupos CN y CO de los aminoácidos presentes en el polvo de cuero. Estos resultados sugieren que la estructura del polvo de cuero se asemeja a una proteína, y esto se evidencia en las señales en 1655 cm^{-1} y 1540 cm^{-1} en relación con los grupos carbonilo y N-H, respectivamente.

Figura 19

FTIR del polvo de cuero lavado (PCL).



Nota. Resultado del análisis por espectroscopía FT-IR del polvo de cuero lavado (PCL).

Tabla 5

Números de onda obtenidos en el espectro FT-IR del polvo de cuero

Apariencia	Intervalos cm-1	Absorción (cm-1)	Grupo
Fuerte, amplia	3550 - 3200	3301.57	O – H N – H
Débil, amplia	3200 - 2700	2923.97	O – H tensión
Fuerte, aguda	1650-1600	1641.41	C=O – grupo amida
Fuerte, aguda	1540	1545.52	flexión N–H de los aminoácidos
		1104.46	C – N y C = O de los
Débil, amplia	1250-1000	1031.21	aminoácidos del
		1233.10	cuero

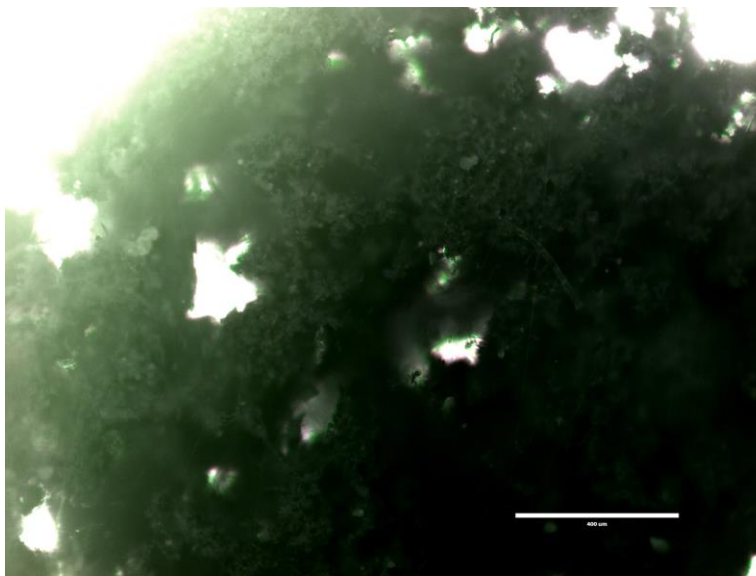
Nota. Bandas características para los principales grupos funcionales del polvo de cuero lavado (PCL).

Microscopia EVOS del polvo de cuero lavado (PCL)

El polvo de cuero ha sido examinado mediante un microscopio EVOS, el cual ha permitido observar con detalle las estructuras finas y delgadas que componen su estructura (Figura 20). La alta resolución y claridad del microscopio EVOS ha permitido apreciar estas estructuras con gran precisión y definición. Además, en ciertas partes de la muestra se han identificado aglomeraciones, las cuales pueden ser resultado de procesos de producción o condiciones de almacenamiento. Debido a las aglomeraciones (muy probablemente causadas por la presencia de agua en el ambiente), se ha optado por llevar a cabo un proceso de secado previo a su incorporación en las películas de quitosano que se formarán posteriormente.

Figura 20

Microscopia EVOS 400 μm del polvo de cuero lavado (PCL)



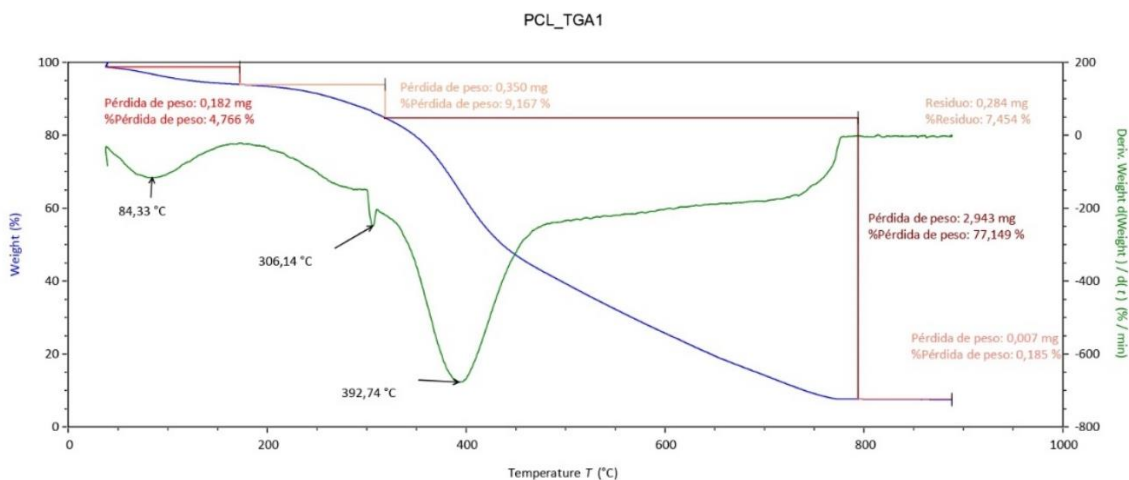
Nota. Imagen tomada del Microscopio EVOS a 400 μm del polvo de cuero lavado (PCL).

Análisis termogravimétrico (TGA) del polvo de cuero lavado (PCL)

El resultado del análisis termogravimétrico del polvo de cuero lavado se presenta en la Figura 21. La curva muestra tres etapas distintas de pérdida de masa. En el análisis termogravimétrico del polvo de cuero lavado se observa una curva con tres etapas distintas de pérdida de masa, que se presenta en la Figura 20. La primera etapa se caracteriza por una pérdida de masa del 4.766% a una temperatura de 84.33°C. Esta pérdida es probablemente debida a la eliminación de agua adsorbida y ligada en la muestra, después de su exposición al ambiente. La segunda etapa, que se extiende desde los 200 a 320°C, muestra la primera degradación del material, con una pérdida de masa del 9.167% a 306.14°C. La tercera etapa, que va desde los 320 a 775°C, muestra la mayor pérdida de masa, con un 77.149% de pérdida, ocurrida a 392.74°C. Este proceso puede atribuirse a la segunda etapa de degradación del colágeno presente en el polvo de cuero. Finalmente, se obtiene un residuo del 7.454%, lo que es muy cercano al porcentaje de ceniza obtenido en el estudio fisicoquímico previo.

Figura 21

Análisis termogravimétrico TGA – Muestra de Polvo de cuero lavado



Nota. La imagen presenta los resultados obtenidos para el polvo de cuero lavado.

Caracterización del quitosano

En función de los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica descrita en la Tabla 8, el quitosano se presenta como un polvo blanco, con un tamaño de partícula de aproximadamente 1 mm y un aspecto de granos pequeños. Tiene un pH regulado a 6,5, lo que indica que su nivel de acidez se encuentra en un punto intermedio. Esta sustancia no tóxica y biodegradable es soluble en agua alcalina y tiene propiedades de absorción de grasas y retención de líquidos (Tabla 6).

Tabla 6

Resultados de pruebas fisicoquímicas del quitosano

Característica	Quitosano
Color	Blanco
Tamaño de partícula	1 mm
Aspecto	Polvo Granulado

Característica	Quitosano
pH	6.5
Viscosidad	52.98 cP
% Cenizas	2.16 %
% Humedad	8.45 %

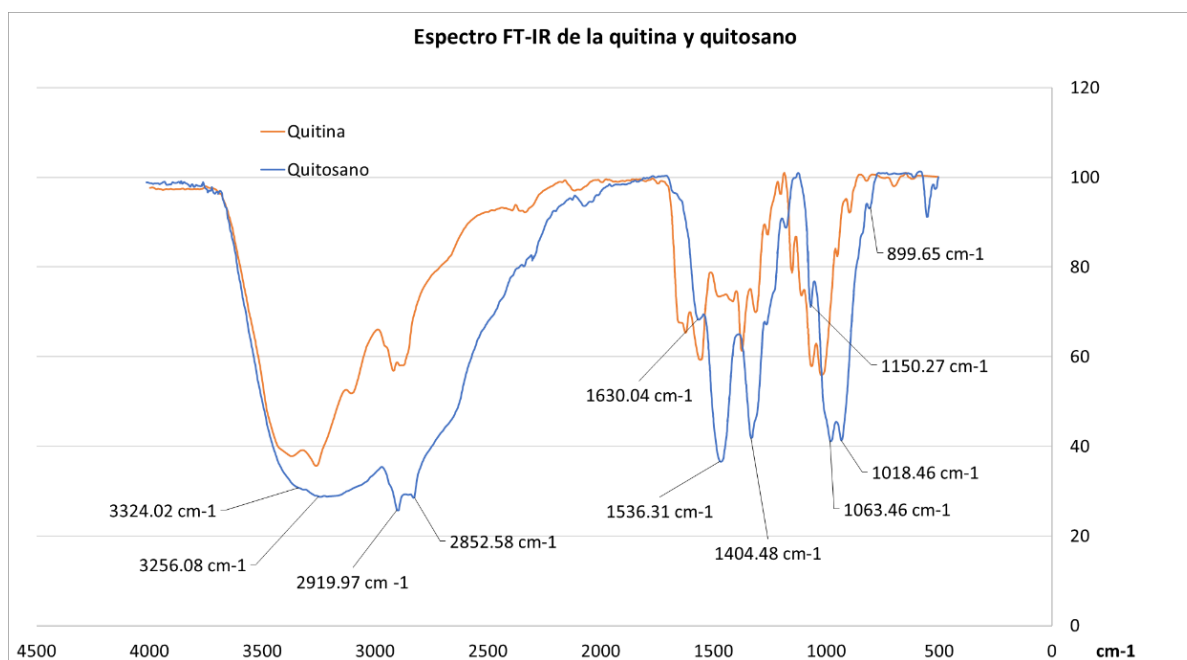
Nota. Resultados promedio obtenidos de las pruebas fisicoquímicas del quitosano.

Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) de la quitina y quitosano

La identificación de la quitina y quitosano en el material estudiado se logró mediante la técnica de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), que permitió analizar la estructura molecular y determinar los grupos funcionales presentes. La FTIR fue efectiva en la identificación de la quitina y quitosano debido a su capacidad para determinar la absorción característica de cada compuesto. Los resultados obtenidos se evidenciaron en la tabla 7, que denota los grupos funcionales representativos de la quitina y quitosano, y en la figura 22, que representa las absorciones correspondientes.

Figura 22

FT-IR de la quitina y quitosano



Nota. Gráfico comparativo de la espectroscopía FT-IR obtenidas para quitina y quitosano.

Tabla 7

Números de onda obtenidos en el espectro FT-IR de la quitina y quitosano

Apariencia	Referencia (cm-1)	Absorción (cm-1)	Grupos principales quitosano
Media	3450	3334	O – H
Media	3292	3256	N – H
Débil	2919 y 2862	2919.79 y 2852.58	Grupo C – H
Media	1655	1630.04	Amida I
Débil	1580	1536.31	Doblaje del grupo – NH ₂
Débil	1313	1404.48	Amida III

Apariencia	Referencia (cm-1)	Absorción (cm-1)	Grupos principales quitosano
Media	1154	1150.27	Tensión del C-O-C
Alta y media	1082 y 1032	1063 y 1018	Vibración de estructura piranósica
Débil	896	899.65	Tensión C-H en partes anoméricas

Nota. Bandas características para los principales grupos funcionales del quitosano en referencia a los principales grupos funcionales obtenidos de Rodríguez Hamamura et al., (2010).

Los resultados de la absorción en FTIR indican la presencia de grupos hidroxilo (O-H), nitrilo (N-H) y cetona (C-H) en la muestra de quitosano. La banda de 1536.31 cm⁻¹ corresponde al doblaje del grupo amida (NH₂), lo que sugiere que la presencia de este grupo funcional influye en la obtención del quitosano a partir de la quitina mediante hidrólisis.

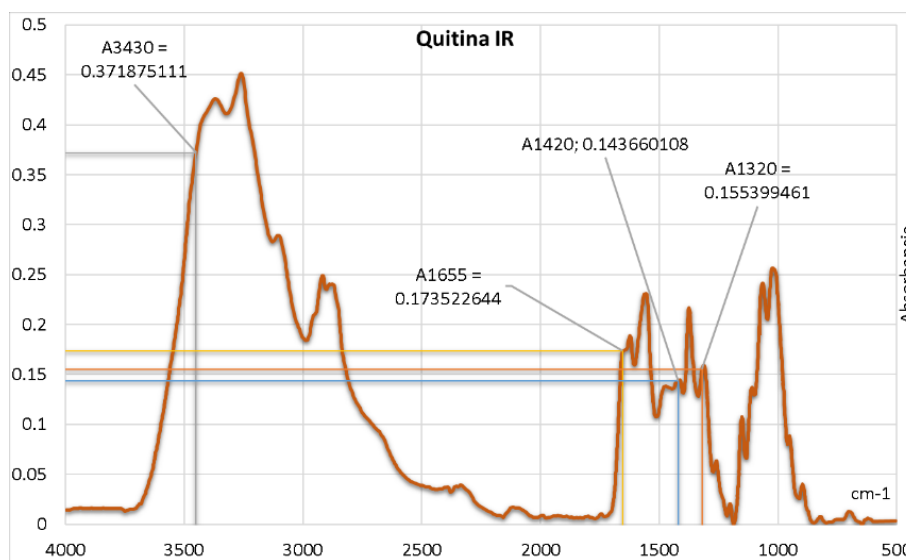
Determinación del grado de desacetilación (DD) por Espectroscopia Infrarroja

Grado de desacetilación de quitina (DDQi)

La figura 23 muestra la selección de absorbancia a 3430, 1655, 1420 y 1320 cm⁻¹ para determinar el grado de desacetilación de la quitina. Estos valores de absorbancia son importantes porque corresponden a bandas específicas en el espectro infrarrojo que son sensibles a cambios en la estructura molecular de la quitina. La evaluación de la absorbancia a estas frecuencias permite identificar los niveles de desacetilación y, por lo tanto, determinar el grado de liberación de grupos acetilo en la quitina durante el proceso de desacetilación.

Figura 23

Selección de valores de absorbancia en el IR de la quitina obtenida



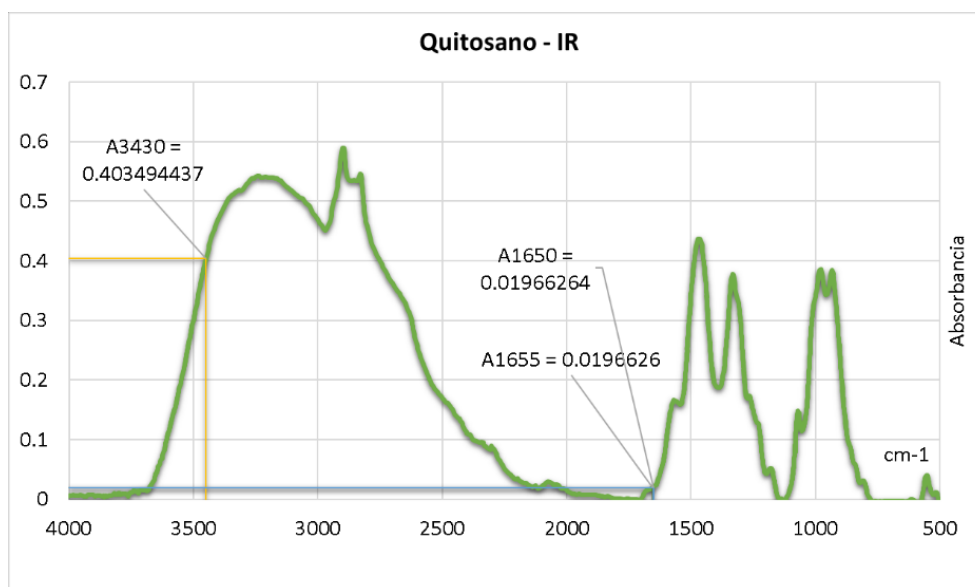
Nota. El gráfico presentado fue generado a partir de la aplicación de la Ley de Beer-Lambert en los valores de transmitancia obtenidos del Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de la muestra de quitina.

Grado de desacetilación de quitosano (DDQo)

La figura 24 muestra la utilización de la absorbancia en frecuencias específicas para determinar el grado de desacetilación del quitosano. Estas frecuencias son 3430, 1655 y 1420 cm^{-1} , y son seleccionadas porque representan bandas únicas en el espectro infrarrojo que son sensibles a cambios en la estructura molecular del quitosano. La evaluación de la absorbancia en estas frecuencias permite identificar los niveles de desacetilación y, por lo tanto, determinar cuánto se ha liberado el grupo acetilo durante el proceso de desacetilación (Tabla 8).

Figura 24

Selección de valores de absorbancia en el IR del quitosano obtenido



Nota. El gráfico respectivo fue producido a través de la aplicación de la ley de Beer-Lambert sobre los valores de transmitancia generados por medio de la técnica FTIR en la muestra específica de quitosano.

Tabla 8

Resultados de desacetilización de quitina (DDQi) y quitosano (DDQo)

Absorbancia	Abs	Metodología	%DD	Muestra
A1320	0.3734	Kazaai	22.33%	DDQi
A1420	0.17535			
A3450	0.403494	Domszy & Roberts	96.011%	DDQo
A1655	0.019663	Lima & Airoldi	96.379%	DDQo
A1650	0.021406	Baxter	94.395%	DDQo

Nota. Resultados obtenidos en función de las absorbancias encontradas en IR.

El resultado promedio de grado de desacetilización de la muestra de quitosano fue del 95.59%, lo que indica que ha experimentado un proceso de desacetilización intensivo. Por otro lado, el grado de desacetilización de la quitina fue del 22.33%.

Formación de Películas

Para obtener las películas, se utilizó un método de disolución directa en el que se incorporó quitosano (Qtan), polvo de cuero lavado (PCL) y glicerina (G) en una solución de ácido acético al 4%. Este método fue seleccionado luego de realizar pruebas preliminares que permitieron establecer la composición adecuada de los materiales y la mejor manera de utilizar los equipos (Tabla 8). El estudio de Lukman Hekiem et al., (2021) sirvió como base para estas pruebas.

Tabla 9

Ensayos preliminares para la selección de la metodología en la incorporación de películas.

Equipo	Qtan/ Qtin	Ácido Acético (%)	Burbujas	Apariencia posterior al secado	Olor
		2	Baja	Quebradiza/ no incorporada	Ácido - Bajo
Plancha de agitación	Qtin	4	Baja	Quebradiza/ no incorporada	Ácido – Bajo
		6	Media Baja	Quebradiza/ no incorporada	Ácido – Medio Bajo

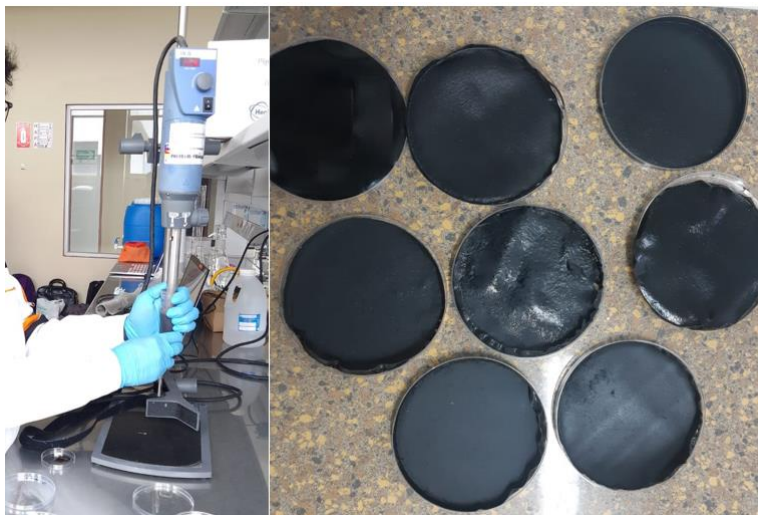
Equipo	Qtan/ Qtin	Ácido Acético (%)	Burbujas	Apariencia posterior al secado	Olor
				Granulada en PCL y	
Plancha		2	Media	Qtan/ No homogénea	Ácido - Bajo
de	Qtan				
agitación		4	Media alta	Granulada en PCL/ No homogénea	Ácido – Bajo
		6	Alta	Granulada en PCL/ No homogénea	Ácido – Medio Bajo
Vortex	Qtan	4	Media Baja	Granulada en PCL/ homogénea	Ácido – Bajo
Ultra Turrax	Qtan	4	Baja	Películas formadas y homogéneas	Ácido – Bajo

Nota. La presente tabla evalúa la metodología para la incorporación de quitosano (Qtan), quitina (Qtin) y ácido acético (%), con el objetivo de identificar la mejor técnica para lograr una película uniforme.

Se tuvo en cuenta que el polvo de cuero lavado (PCL) y glicerina (G) mantuvieran una proporción constante y se probaron diferentes equipos como la plancha de agitación, Vortex y Ultra Turrax. Los resultados obtenidos permitieron definir la mejor combinación de materiales y concentración del ácido acético para lograr una película uniforme.

Figura 25

Homogenización de las muestras con Ultra Turrax.



Nota. La imagen presenta la utilización del equipo Ultra Turrax y las películas obtenidas tras el proceso de secado.

La evaluación de los equipos empleados en la creación de películas a base de quitosano (Qtan), quitina (Qtin), polvo de cuero lavado (PCL) y glicerina, ha determinado que el uso del Ultra Turrax produce películas con componentes distribuidos uniformemente, una superficie suave y fácil de manipular, con menos formación de burbujas durante la incorporación de quitosano (Qtan) y un bajo aroma ácido.

Sin embargo, la quitina presenta una estructura cristalina que dificulta su procesamiento y su hidrofobicidad impide su solubilidad en soluciones acuosas. Por lo tanto, es necesario convertirla en quitosano mediante la desacetilación o hidrólisis para facilitar la formación de una película uniforme.

Análisis de diseño experimental

Previo a la interpretación de los efectos que resultasen significativos en el análisis de varianza, se debe tener presente que el objetivo es determinar una película que presente valores altos en cuanto

al pico carga y deformación, contrariamente a su solubilidad, la cual se opta por una película que no presente un exceso de sales solubles.

ANOVA – Pico Carga

Tabla 10

Análisis de varianza ANOVA – Pico Carga

Fuente	Suma de cuadrados	gl	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p	
Modelo	7.513E+05	3	2,504E+05	1666.81	< 0.0001	significativo
A-PCL	1.436E+05	1	1,436E+05	956.06	< 0.0001	
B-G	6.061E+05	1	6,061E+05	4033.95	< 0.0001	
AB	1568.00	1	1568,00	10.44	0.0320	
Pure Error	601.00	4	150,25			
Cor Total	7.519E+05	7				

Nota. El presente análisis evalúa los tratamientos para los resultados obtenidos en Pico Carga de las muestras más significativas.

El modelo resulta ser significativo debido a su valor F de 1666.81, lo que indica una probabilidad del 0.01% de que el resultado sea producto del ruido. Los términos A, B y AB son considerados significativos por tener valores de p por debajo del 0.0500; mientras que los valores superiores a 0.1000 sugieren que los términos no son relevantes.

Tabla 11*Estadísticas de ajuste – Pico Carga*

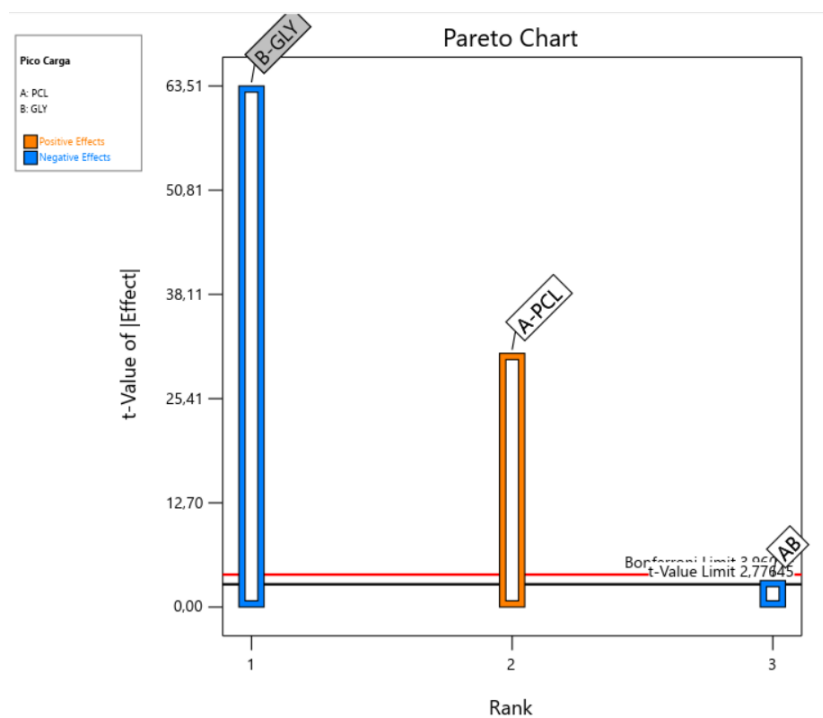
Resultados del Ajuste			
Dev. Std.	12.26	R ²	0.9992
Media	946.25	R ² ajustado	0.9986
C.V. %	1.30	R ² pronosticado	0.9968
		Precisión adecuada	94.4336

Nota. El R² Pronosticado y el R² Ajustado son similares, con una diferencia de menos de 0.2, lo que indica una buena concordancia entre ambos valores.

La relación señal/ruido se mide con la precisión adecuada y se desea un valor superior a 4. Con una precisión adecuada de 94.434, este modelo es apropiado para su uso en la exploración del espacio de diseño.

Figura 26

Gráfico de Pareto – Pico Carga



Nota. La imagen presenta los resultados obtenidos de las distintas composiciones de PCL y GLY en quitosano con gráfico de Pareto, obteniendo efectos positivos por la adición de PCL.

Los factores evaluados dentro del gráfico de Pareto son B-GLY, A-PCL y AB. Los resultados muestran que la cantidad de GLY y PCL en la mezcla son importantes para la carga máxima soportada por la película, mientras que la interacción entre ellos no es significativa. Aumentar la cantidad de A-PCL y reducir la de B-GLY y AB mejorarán la carga máxima soportada por la película.

ANOVA – Deformación**Tabla 12***Análisis de varianza ANOVA – Deformación*

Fuente	Suma de cuadrados	gl	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p	
Modelo	265.58	3	88.53	45.61	0.0015	significativo
A-PCL	136.95	1	136.95	70.57	0.0011	
B-G	128.16	1	128.16	66.04	0.0012	
AB	0.4705	1	0.4705	0.2424	0.6483	
Pure Error	7.76	4	1.94			
Cor Total	273.34	7				

Nota. La presente se evalúa bajo el análisis de los datos más cercanos a la normalidad, obteniendo un total de 2 repeticiones para cada tratamiento seleccionado.

Los resultados obtenidos muestran que el modelo es altamente significativo, ya que su valor F es de 45.61. Esto significa que hay una muy baja probabilidad de que los resultados se deban al ruido, con solo un 0.15% de posibilidad. Además, los términos A y B en el modelo han sido determinados como significativos, ya que sus valores de p son inferiores a 0.0500.

Tabla 13

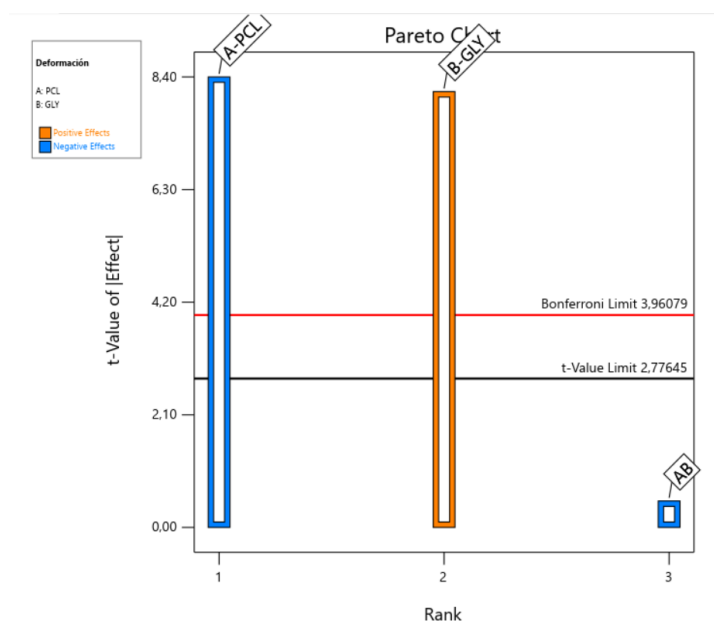
Estadísticas de ajuste – Deformación

Dev. Std.	1.39	R ²	0.9716
Media	17.88	R ² ajustado	0.9503
C.V. %	7.79	R ² pronosticado	0.8864
		Precisión adecuada	16.5266

Los resultados indican una alta precisión en el modelo, ya que el R² Pronosticado y el R² Ajustado están estrechamente relacionados, con una diferencia menor a 0,2. Además, la precisión adecuada mide la relación entre la señal y el ruido, y una relación superior a 4 es deseable. En este caso, con una relación de 16.527, se puede concluir que el modelo posee una señal adecuada. Por lo tanto, este modelo puede ser utilizado con confianza para explorar el espacio de diseño.

Figura 27

Gráfico de Pareto - Deformación



Nota. El gráfico de Pareto muestra que A-PCL y AB tienen un efecto negativo en la deformación, mientras que solo B-Gly tiene un efecto positivo. De acuerdo con el t-Value of (effect), B-Gly es la variable con la mayor deformación positiva, seguida de cerca por A-PCL y AB con deformaciones menores.

ANOVA – Solubilidad

Tabla 14

Análisis de varianza ANOVA – Solubilidad

Fuente	Suma de cuadrados	gl	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p	
Modelo	265.58	3	88.53	45.61	0.0015	significativo
A-PCL	0.6176	3	0.2059	761.61	< 0.0001	
B-G	0.0063	1	0.0063	23.26	0.0001	
AB	0.5944	1	0.5944	2199.08	< 0.0001	
Pure Error	0.0169	1	0.0169	62.47	< 0.0001	
Cor Total	0.0054	20	0.0003			

Los resultados del análisis de varianza (ANOVA) indican que el modelo es estadísticamente significativo con un valor F de 761.61. Hay solo una probabilidad extremadamente baja del 0.01% de que un valor tan alto se deba al azar. Los términos A, B y AB tienen un valor p inferior a 0.0500, lo que indica que son significativos para el modelo.

Tabla 15

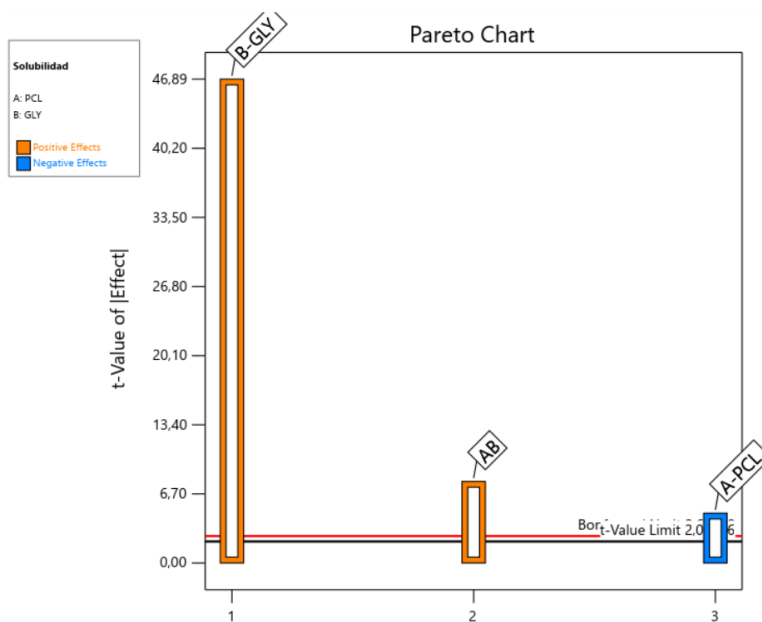
Estadísticas de ajuste – Solubilidad

Dev. Std.	0.0164	R ²	0.9913
Media	0.7508	R ² ajustado	0.9900
C.V. %	2.19	R ² pronosticado	0.9875
		Precisión adecuada	54.7983

La correlación entre el R² Pronosticado y el R² Ajustado es alta, con una diferencia menor a 0,2. La Adeq Precision indica la claridad de la señal en comparación con el ruido, y un valor de 54.798 indica una señal clara y adecuada para ser utilizada en la exploración del espacio de diseño.

Figura 28

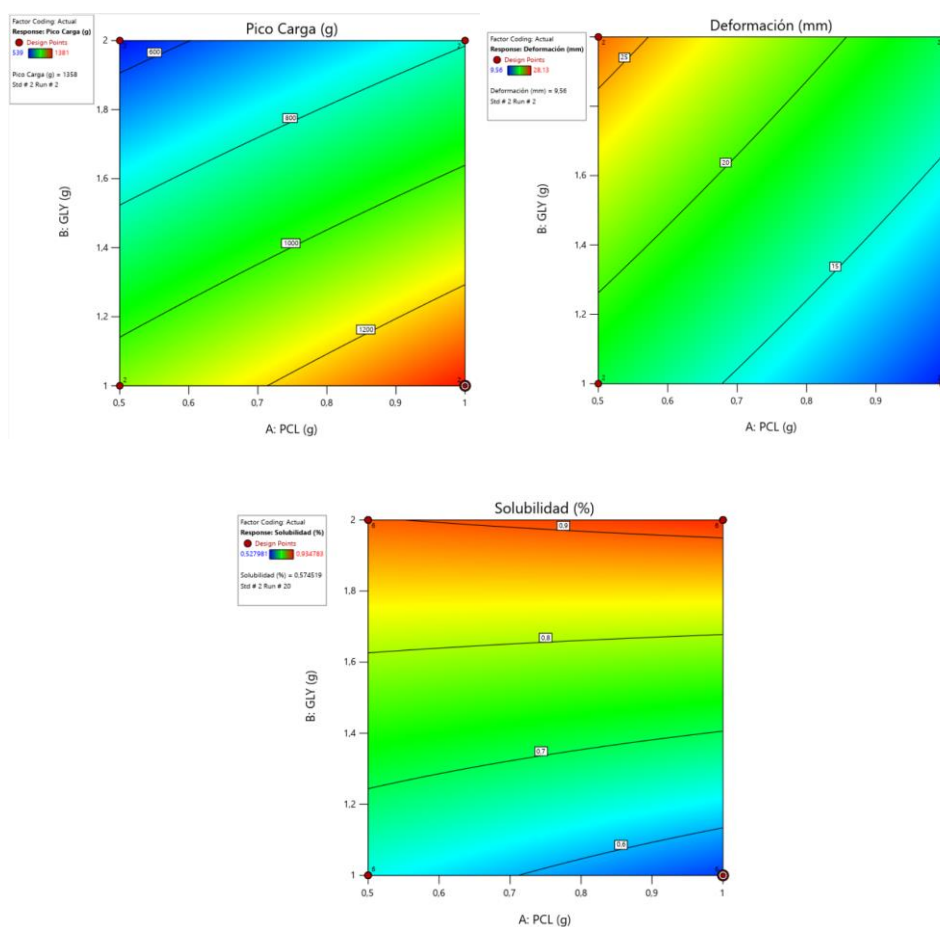
Gráfico de Pareto - Solubilidad



Nota. El gráfico de Pareto sugiere que el término B-GLY tiene un impacto más significativo en la solubilidad de la película en comparación con A-PCL. Por lo tanto, para reducir la solubilidad de la película, se podría considerar disminuir la cantidad de glicerina utilizada en la composición.

Figura 29

Gráficos de Contorno



Nota. El gráfico de contorno muestra la capacidad de soporte de Pico carga (g), solubilidad (%) y deformación (mm) de la película formada.

Este gráfico presenta una representación visual y concisa de los resultados que compara diferentes composiciones en términos de su capacidad de soporte de pico carga, deformación y solubilidad. Este tipo de información es esencial para el diseño y optimización de materiales para aplicaciones específicas, y demuestra la importancia de seleccionar la composición adecuada para alcanzar un rendimiento óptimo. En este caso, se busca una película que pueda soportar grandes cargas, que no se deforme y que sea lo más insoluble posible. Según la figura 29, la zona roja del gráfico representa las composiciones que logran la máxima cantidad de pico carga (1358 g) y la zona azul representa las composiciones que logran la mínima cantidad de deformación (9.58 mm) y solubilidad (57,45%). La composición PCLQG1 es aquella que logra los resultados deseados.

Resultado para la configuración óptima (TGA) por barrido

Los resultados del barrido completo de cada una de las muestras en el equipo de TGA (Anexo 1), permitieron denotar una configuración adecuada del proceso para generar resultados más concisos. La configuración utilizada fue: antes de la ejecución, se inició la carrera y se cambió el gas a nitrógeno a un flujo de 50 ml/min. Inmediatamente después, se mantuvo la temperatura a 50°C durante 1 minuto. Luego, se aumentó la temperatura de 50°C a 200°C a una tasa de 10°C/min y se mantuvo a 200°C por 1 minuto. Después, se continuó aumentando la temperatura de 200°C a 400°C a una tasa de 10°C/min. Se continuó aumentando la temperatura de 400°C a 975°C a una tasa de 25°C/min y se mantuvo a 975°C durante 2 minutos. Finalmente, se cambió el gas a aire a un flujo de 50 ml/min. Con esta configuración, se pudo obtener los resultados necesarios para analizar la estabilidad térmica de los compuestos estudiados.

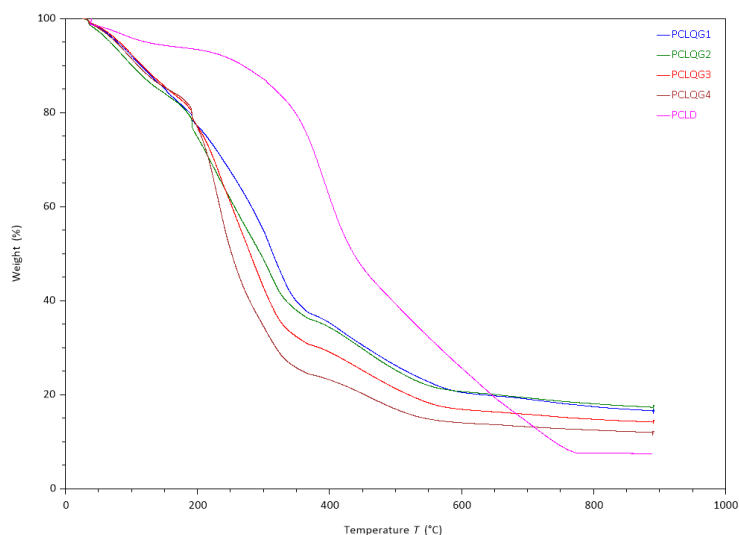
Análisis TGA entre la muestra PCL y composites PCLQG

La Figura 30 muestra las curvas TGA obtenidas para las distintas composiciones de las películas formadas, la temperatura de descomposición de las películas PCLQG obtenidas tienen valores más bajos

que la del PCL. Así, la incorporación del biopolímero de quitosano en el polvo de cuero disminuye la estabilidad térmica del polvo de cuero sin incorporación.

Figura 30

Análisis termogravimétrico TGA – Composición PCLQG y PCL



La disminución de la estabilidad térmica en la interfaz de polvo de cuero, glicerina y quitosano se puede atribuir a la formación de un compuesto polímero/colágeno. La glicerina tiene propiedades higroscópicas, lo que significa que tiene la capacidad de absorber y retener la humedad, lo que puede debilitar los enlaces entre los polímeros. Además, los enlaces de hidrógeno débiles entre los grupos carbonilo (C=O) de los copolímeros también pueden contribuir a la disminución de la estabilidad térmica. Por otro lado, en el caso del polvo de cuero solo, los innumerables átomos de hidrógeno de los grupos peptídicos (NH) respaldan los enlaces entre los polímeros, lo que contribuye a la estabilidad térmica. En síntesis, la combinación de la presencia de glicerina y la formación de compuestos polímero/colágeno son las principales causas de la disminución de la estabilidad térmica en la interfaz de polvo de cuero, glicerina y quitosano.

Análisis Termogravimétrico (TGA) entre las películas PCLQG obtenidas

Los resultados de las muestras PCLQG 1, 2, 3 y 4 se muestran en la Figura 31 y en la Tabla 16. Se observa una pérdida de masa inicial en los rangos de temperatura entre 80 y 115°C, lo que sugiere la eliminación de agua presente en las muestras. Además, una isoterma a 191.63°C puede ser identificada como la desintegración del compuesto formado por quitosano y glicerina, cuyas temperaturas de descomposición son 190 y 302°C respectivamente. La descomposición de la glicerina se produce a 236.7°C, concordando con las muestras PCLQG3 y PCLQG4 que tienen una mayor cantidad de glicerina en su composición. Luego, se observa la degradación del quitosano restante a temperaturas entre 309 y 326°C, seguida por la degradación del polvo de cuero desde los 320°C hasta su completa degradación aproximadamente en el rango de 650 a 700°C. Los porcentajes de pérdida de masa en función de las temperaturas de degradación para cada composición se presentan en la Tabla 16.

Figura 31

TGA de las películas PCLQG1, PCLQG2, PCLQG3 y PCLQG4

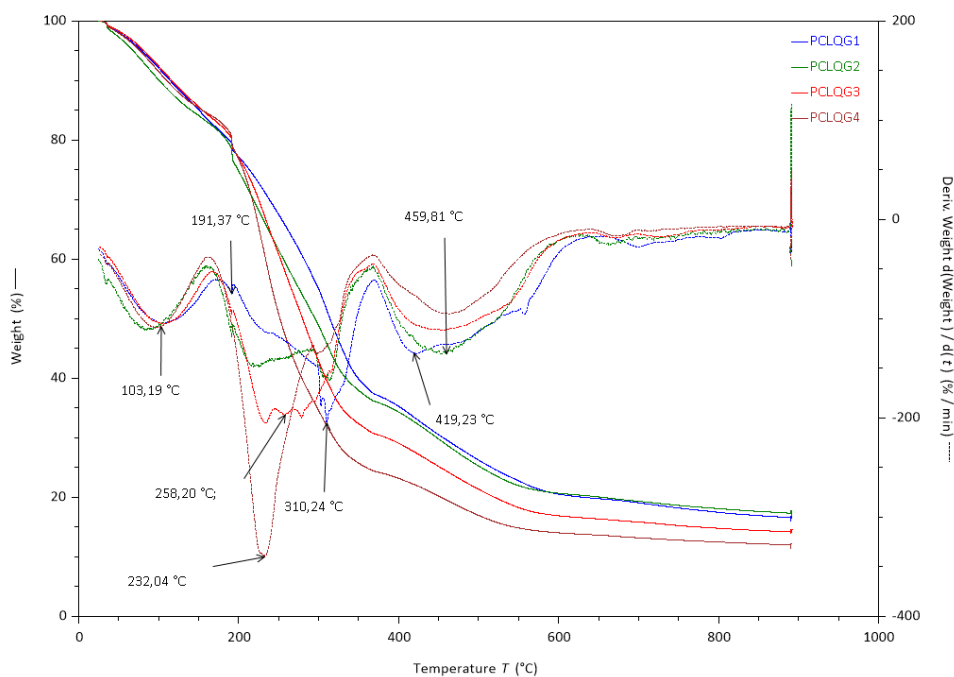


Tabla 16*Resultados de temperatura de degradación (TD)*

Película	Valores de Referencia		Valores Experimentales		Muestra
	TD (°C)	%Pérdida peso	TD (°C)	%Pérdida peso	Código
Quitosano	313.3	35.62	310.24	40.469	PCLQG1
			314.06	40.028	PCLQG2
			314.19	47.582	PCLQG3
			-	-	PCLQG4
Quitosano/Glicerol	190 y 302	28.8	191.63	3.836	PCLQG1
			191.35	6.376	PCLQG2
			191.27	4.41	PCLQG3
			191.53	5.381	PCLQG4
Glicerol	236.7	-	-	-	PCLQG1
			221.43	-	PCLQG2
			233.96	-	PCLQG3
			231.12	-	PCLQG4

Nota. La presente tabla compara los valores obtenidos en el TGA para las muestras PCLGQ, en función de la referencia descrita por Cardenas & Miranda, (2004) para muestras de quitosano con glicerol.

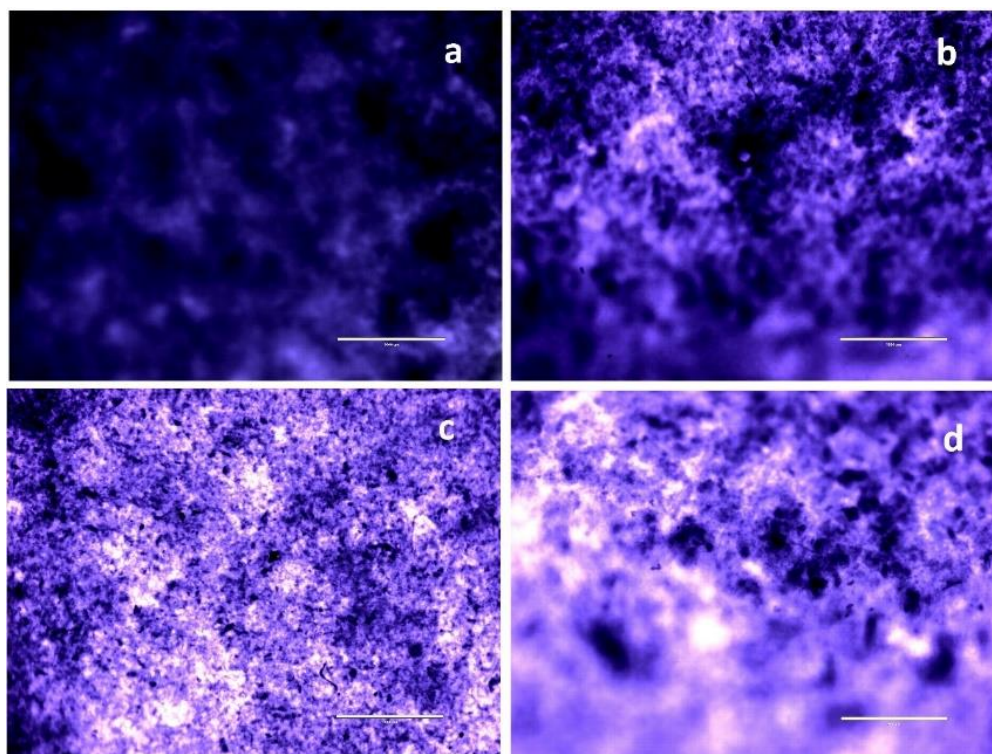
Análisis microscopía EVOS de las películas formadas

Los resultados obtenidos por la microscopía óptica en el equipo EVOS se presentan en la Figura 32. Las imágenes mostradas indican la estructura de las películas resultantes de las mezclas con proporciones variables de PCL, quitosano y glicerina. La imagen (a) revela una homogeneización satisfactoria de los componentes en la muestra PCLQG1, con una ausencia de aglomeraciones. La

muestra PCLQG2 también exhibe una homogeneización adecuada, mientras que las muestras PCLQG3 y PCLQG4 muestran una coloración violeta y un brillo superficial que se atribuye a la glicerina suspendida en la superficie de las películas.

Figura 32

Resultados capturados de Microscopia EVOS



Nota. La presente imagen denota las capturas tomadas por el Microscopio EVOS para las películas PCLQG1 (a), PCLQG2 (b), PCLQG3 (c) y PCLQG4 (d).

Pruebas de germinación a corto plazo en plantas de acelga

Los resultados obtenidos para el bioensayo (Tabla 17) indican un crecimiento repentino de las plantas de acelga al utilizar PCL en forma de sustrato con un rendimiento del 82% y quitosano con 61%; por otro lado, se inhibe el crecimiento de las plantas si se procede a utilizar el PCLQG en forma de

película de recubrimiento (PCLQG-R), dado que la película impide la aeración de las semillas. Los resultados del crecimiento de las plantas se encuentran anexados en la presente investigación.

Tabla 17

Resultados de rendimiento de materiales como sustratos

	AGUA	PCL	QUITOSANO	PCLQG-R
%Rendimiento	15%	82%	61%	7%
Crecimiento (cm)	1.029	5.723	4.258	0.497

Nota. La presente tabla indica un rendimiento optimo en cuanto a la utilización de PCL como sustrato, indicando que este compuesto es amigable con el ambiente, dado su alto rendimiento en la germinación de las semillas estudiadas, a diferencia de la utilización de PCLQG-R en forma de película, que inhibe el crecimiento de las especies vegetales.

Capítulo V

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

- La elaboración de un composite con quitosano, glicerina y polvo de cuero lavado (PCL) demuestran su efectividad en la mejora de las propiedades mecánicas del biopolímero. La proporción óptima determinada fue 1:2:2 para quitosano, PCL y glicerina (GLY) respectivamente, generando un pico carga alto (1358 g) y una deformación baja (9.56 mm) junto con una solubilidad moderada (57.45%). Un análisis de varianza (ANOVA) reveló una linealidad precisa con un R² de 0.9992 para el pico carga, 0.9716 para la deformación y 0.9913 para la solubilidad.
- El uso del equipo de Ultra Turrax se determinó como la mejor opción para la homogeneización de la mezcla de PCLQG. En términos generales, estos hallazgos indican que el composite desarrollado puede ser una alternativa viable como sustituto en el revestimiento de materiales inorgánicos.
- La evaluación por medio de FTIR indica que el producto final es limpio, con una estructura similar a la del colágeno y sin apreciarse residuos significativos de cromo en los rangos preestablecidos. Esto demuestra la viabilidad de utilizar el polvo de cuero limpio en la elaboración de composites con quitosano para obtener un producto seguro y efectivo.
- Las películas formadas con quitosano, glicerina y polvo de cuero poseen propiedades mecánicas adecuadas para su implementación en aplicaciones específicas. Se encontró que estas películas resultan en un biopolímero resistente y duradero que puede ser utilizado en la fabricación de envases y materiales de embalaje biodegradables, materiales de revestimiento perforado para plantas y otras aplicaciones. Siendo estas películas una

alternativa sostenible y respetuosa con el medio ambiente para su uso en aplicaciones específicas.

- Los resultados de las pruebas de germinación a corto plazo para la prolongación de la raíz de la especie vegetal acelga demuestran que la adición de polvo de cuero tratado en el composite con quitosano y glicerina en forma de sustrato resulta en un alto rendimiento del crecimiento en comparación con el agua y el quitosano solamente, con un 82% de crecimiento en el PCL en comparación con un 15% en el agua y un 61% en el quitosano. Estos resultados sugieren que el uso de polvo de cuero puede ser una alternativa prometedora para mejorar la germinación y crecimiento de plantas.

Recomendaciones

- Se propone realizar un estudio antimicrobiano de la película obtenida a fin de mejorar su resistencia frente a microorganismos dañinos.
- Se debe utilizar el Ultra Turrax por encima de las 13000 rpm, a fin de obtener la mejor homogenización de los materiales utilizados en el composite.
- Implementar la incorporación de plastificantes hidrofóbicos para aumentar la resistencia al agua de la película PCLQG.
- Realizar perforaciones en las películas PCLQG-R para incrementar la aeración de las especies vegetales y optimizar su crecimiento.
- Se recomienda incorporar el polvo de cuero de la industria de la curtiembre en matrices poliméricas de industrias plásticas para su mejoramiento mecánico.

Bibliografía

- ASTM D-882. (2017). Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, method D882-10. *Annual Book of ASTM Standards, 87*(Reapproved), 1–10. <https://doi.org/10.1520/D0882-10.2>
- ASTM E 1131- 20. (2020). *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*. 99, 3. <https://doi.org/https://doi.org/10.1520/E1131>
- Bandara, S., Du, H., Carson, L., Bradford, D., & Kommalapati, R. (2020). Agricultural and Biomedical Applications of Chitosan-Based Nanomaterials. *Nanomaterials, 10*(10), 1903. <https://doi.org/10.3390/nano10101903>
- Baxter, A., Dillon, M., Anthony Taylor, K. D., & Roberts, G. A. F. (1992). Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules, 14*(3), 166–169. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(05\)80007-8](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(05)80007-8)
- Cardenas, G., & Miranda, S. P. (2004). FTIR and TGA Studies of Chitosan Composite Films. *Journal of the Chilean Chemical Society, 49*(4). <https://doi.org/10.4067/S0717-97072004000400005>
- Covington, A. D. (2009). *Tanning Chemistry: The Science of Leather*. The Royal Society of Chemistry.
- Curtiduría Tungurahua S.A. (2022). *Curtiduría Tungurahua – Leather is our passion*. <https://www.ctu.com.ec/>
- Ding, X., Wang, S., Dai, R., Chen, H., & Shan, Z. (2022). Hydrogel beads derived from chrome leather scraps for the preparation of lightweight gypsum. *Environmental Technology & Innovation, 25*, 102224. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102224>
- Domszy, J. G., & Roberts, G. A. F. (1985). Evaluation of infrared spectroscopic techniques for analysing chitosan. *Die Makromolekulare Chemie, 186*(8), 1671–1677.

<https://doi.org/10.1002/macp.1985.021860815>

Dutta, P. K., Duta, J., & Tripathi, V. S. (2004). Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 63(1), 20–31.

Fiskesjó, G. (1993). Allium test I: A 2–3 day plant test for toxicity assessment by measuring the mean root growth of onions (*allium cepa* L.). *Environmental Toxicology & Water Quality*, 8(4), 461–470.
<https://doi.org/10.1002/tox.2530080410>

Fúquene, D. M., Manrique, J. O., Calle, L. E., & Yate, A. V. (2018). *Reducing of the environmental impact of unhairing process in colombian tanneries Reducción del impacto ambiental del proceso de depilación en curtiembres colombianas*. 9.

H Hernández, C., E Águila, A., O Flores, A., E L Viveros, N., & E Ramos, C. (2009). Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. *Superficies y Vacío*, 22(3), 57–60. http://smcsyv.fis.cinvestav.mx/supyvac/22_3/SV2235709.pdf

Huerta, E., & García, J. (2009). Estrategias de gestión ambiental: Una perspectiva de las organizaciones modernas. *Dialnet-Clío América*, 3(5), 15–30.

Jordán, M. F. (2011). Obtención de Colágeno por Hidrólisis Alcalina-Enzimática del Residuo de Wet Blue en el Proceso de Curtición. In *Facultad de Ciencias: Vol. Bachelor*.

Kasaai, M. R. (2008). A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 71(4), 497–508.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.07.009>

Lárez Velásquez, C. (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances En Química*, 1(2), 15–21. www.saber.ula.ve/avancesenquimica

- Li, C., Li, R., Lyu, P., Wang, Y., Zhang, C., Dai, F., & Liu, X. (2021). The fabrication of thermoplastic polyurethane/leather powder composite film with excellent mechanical property. *Composites Communications*, 25, 100694. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100694>
- Lima, I. S., & Airoidi, C. (2004). A thermodynamic investigation on chitosan-divalent cation interactions. *Thermochimica Acta*, 421(1–2), 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.03.012>
- Lukman Hekiem, N. L., Md Ralib, A. A., Mohd Hatta, M. A., Ahmad, F. B., Nordin, A. N., Ab Rahim, R., & Za'bah, N. F. (2021). Effect of chitosan dissolved in different acetic acid concentration towards VOC sensing performance of quartz crystal microbalance overlay with chitosan. *Materials Letters*, 291, 129524. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2021.129524>
- Ministerio del Ambiente de Ecuador. (2020). Estudio De Potenciales Impactos ambientales y vulnerables. *Ministerio Del Ambiente*, 63. <https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/03/PART2.pdf>
- Natalia Rodriguez Eugenio;, Michael McLaughlin;, & Daniel Pennock; (2019). La contaminación del suelo: una realidad oculta. In *Organizacion de las Naciones Unidas para la alimentacion y la agricultura FAO*. <http://www.fao.org/3/I9183ES/i9183es.pdf>
- Peñates F, S., Guzmán D, N., Aguas M, Y., Martínez M, A., & Cury R, K. (2017). Evaluación del proceso de desencalado de residuos de descarnes de un proceso de curtición. *Revista Colombiana de Ciencia Animal - RECIA*, 9(2), 253–259. <https://doi.org/10.24188/recia.v9.n2.2017.607>
- Proaño Estrella, D. A. (2015). *Balance de masa en el Área de Ribera (zona húmeda) Curtiduría Tungurahua S.A.*
- Reshad, R. A. I., Jishan, T. A., & Chowdhury, N. N. (2021). Chitosan and its Broad Applications: A Brief Review. *Journal of Clinical and Experimental Investigations*, 12(4), em00779.

<https://doi.org/10.29333/jcei/11268>

Rodríguez Hamamura, N., Valderrama Negrón, A., Alarcón Cavero, H., & López Milla, A. (2010).

TECHNICAL METHODS SECTION Allium Test I: A 2-3 Day Plant Test for Toxicity Assessment by Measuring the Mean Root Growth of Onions(*Allium cepa* L.). *Sociedad Química de Perú*, 766(4), 2010. <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v76n4/a05v76n4.pdf>

Salazar, R., & Gutiérrez, H. (2008). Análisis y Diseño de Experimentos. In *Métodos Y Técnicas Cualitativas Y Cuantitativas Aplicables a La Investigación En Ciencias Sociales*.

Sampathkumar, S., & Viswanathan, M. (2001). DESALTING OF RAW HIDES / SKINS AND Annexures. *United Nations Industrial Development Organization, September*.

Silva, M. J., & Salinas Morales, 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>

Swarnalatha, S., Srinivasulu, T., Srimurali, M., & Sekaran, G. (2008). Safe disposal of toxic chrome buffing dust generated from leather industries. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), 290–299.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.04.100>

Toro, E. R., Narea, M. S., Pacheco, J. F., Contreras, E., & Gálvez, A. (2016). Guía general para la gestión de residuos sólidos domiciliarios. *Manuales de La CEPAL*, 25.
<https://repositorio.cepal.org/handle/11362/40407>

Vallejo Rodríguez, J. S., Almonacid Jiménez, L. Y., Agudelo Valencia, R. N., Hernández Fernández, J. A., & Ortiz Medina, Ó. L. (2019). Evaluación de la hidrólisis alcalina-enzimática para la obtención de colágeno hidrolizado a partir virutas de cuero curtido. *Revista ION*, 32(1), 55–62.
<https://doi.org/10.18273/revion.v32n1-2019005>

Velásquez Restrepo, S. M., Giraldo Vásquez, D. H., & Cardona Vásquez, N. (2015). Reciclaje de residuos de cuero: una revisión de estudios experimentales. *Informador Técnico*, 79(2), 188.

<https://doi.org/10.23850/22565035.163>

Wu, J., Zhong, F., Li, Y., Shoemaker, C. F., & Xia, W. (2013). Preparation and characterization of pullulan–chitosan and pullulan–carboxymethyl chitosan blended films. *Food Hydrocolloids*, 30(1), 82–91.

<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.04.002>

Anexos