

VALORIZACIÓN DE VIRUTAS DE CUERO POST – CURTICIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE MEZCLAS TERMOPLÁSTICAS

Valeria Viteri¹, Vladimir Valle^{1*}, Omar Bonilla², Francisco Quiroz¹

Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Ciencia de los Alimentos y Biotecnología, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Quito, Ecuador. Correo electrónico: vladimir.valle@epn.edu.ec; francisco.quiroz@epn.edu.ec

Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Quito, Ecuador. Correo electrónico: omar.bonilla@epn.edu.ec

Recibido: Abril 2017; Aceptado: Agosto 2017

RESUMEN

Al ser la industria de la curtición una actividad económica que ha crecido en los últimos años, es necesario gestionar los desechos generados, principalmente los referidos a las virutas de cuero post – curtición. Sobre esta base se ha propuesto la formulación de mezclas termoplásticas de polivinil alcohol (PVA) y colágeno hidrolizado recuperado mediante hidrólisis alcalina de las virutas de cuero. Para evaluar la interacción del PVA, colágeno y plastificante (glicerol o sorbitol) se empleó un diseño experimental de mezcla de vértices extremos. El material resultante mostró flexibilidad y transparencia, determinándose que la resistencia a la rotura es directamente proporcional a la concentración de PVA, además la influencia del plastificante es notable en el porcentaje de elongación, obteniéndose valores más altos con glicerol que con sorbitol. Esto se atribuyó a la diferencia de pesos moleculares, que adicionalmente influyó sobre las propiedades térmicas del material, específicamente en la temperatura de transición vítrea, lo cual está relacionado también con la presencia de sistemas parcialmente cristalino de PVA y colágeno. De acuerdo con estos resultados, la formulación de un material termoplástico con colágeno hidrolizado, representa una alternativa de valorización de virutas de cuero, al obtenerse materiales con apariencia deseable y potenciales aplicaciones.

Palabras claves: Virutas de cuero, colágeno hidrolizado, polivinil alcohol, plastificante, biopolímero

ABSTRACT

Due to growth of tanning industry as an economic activity, it became necessary to manage the wastes generated in the leather shavings post – tanning process. For this reason, the formulation of polyvinyl alcohol (PVA) thermoplastic mixtures and hydrolyzed collagen recovered by alkaline hydrolysis of leather shavings has been proposed. In order to evaluate the interaction of PVA, collagen and plasticizer (glycerol or sorbitol) an experimental design of extreme vertex mixing was used. The resulting material showed flexibility and transparency. Mechanical results showed that breaking strength is directly proportional to PVA concentration. In addition, the influence of the plasticizer is remarkable in the elongation percentage, obtaining higher values with glycerol than sorbitol. This was attributed to the difference in molecular weights, which additionally influenced the thermal properties of the material, specifically in the glass transition temperature that is also related to the presence of partially crystalline PVA and collagen systems. According to these results, the formulation of a thermoplastic material with hydrolyzed collagen represents an alternative to recover leather shavings by producing materials with desirable appearance and potential applications.

Keywords: Leather shavings, hydrolyzed collagen, polyvinyl alcohol, plasticizers, thermoplastic material

INTRODUCCIÓN

La industria del curtido de pieles se ha constituido como una de las principales actividades económicas, puesto que proporciona materiales de alto valor agregado a diversos sectores de la sociedad. Sin embargo, la generación de subproductos ha dejado una huella ambiental importante, que pese a los esfuerzos realizados para disponer de procesos cada vez más limpios, sigue siendo una de las principales problemáticas a abordar. Como parte del proceso de curtición se generan grandes volúmenes de efluentes líquidos y desechos sólidos, específicamente en lo que tiene que

ver con los recortes de cuero crudo, descarnaduras, desechos de queratina, polvos de pulido y virutas de cuero post – curtición [1,2].

Con base en estudios realizados, se estima que por cada tonelada de piel vacuna salada, de aproximadamente 36 kg cada una, solo 200 kg se convierten en cuero y el resto constituyen desechos, de los cuales 125 kg son virutas de cuero resultantes del proceso de rebajado[3]. Considerando que en el *Ecuador* se procesan más de 350 mil pieles al año[4], se estaría generando un estimado anual de 1.500 toneladas de virutas de cuero, que actualmente se destinan a rellenos sanitarios.

Se han planteado diversas alternativas para la valorización de las virutas de cuero, siendo usadas directamente como adsorbente de: colorantes [5], aceites de motor [6], cromo y arsénico presentes en aguas residuales [7]; así como también en refuerzo de materiales compuestos con matrices poliméricas de caucho [8], policloruro de vinilo[9], polivinil pirrolidona [10] y polivinil alcohol (PVA)[11]. No obstante, considerando que el desarrollo de polímeros biodegradables se perfila como una de las alternativas con alto valor añadido, se ha propuesto la obtención de colágeno a partir de las virutas de cuero mediante hidrólisis alcalina o enzimática [2,3,12–14], con el fin de obtener biopolímeros resultantes de la mezcla de colágeno con otros materiales poliméricos y plastificantes. Dentro de este contexto, el PVA constituye una materia prima idónea para dicho efecto, debido a que es un polímero biodegradable con excelentes propiedades de barrera a los gases, flexibilidad y alta estabilidad térmica [15–19]. Es así que, el objetivo de la presente investigación es formular mezclas termoplásticas a partir de colágeno extraído de las virutas de cuero, PVA y plastificantes.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. Los materiales empleados fueron: PVA grado de hidrólisis del 88% marca SEKISUI, glicerol (GL) y sorbitol (SL) con pureza del 99%, de la casa comercial *Produquimic OZ* y MG.

Para la obtención del colágeno hidrolizado (CH), se empleó hidróxido de sodio (NaOH) de 99% de pureza de la marca *Mallinckrodt Baker*, adicionalmente dentro de este proceso se utilizó ácido sulfúrico concentrado, 98%, marca *Merck*.

Las virutas de cuero (VC) fueron suministradas por cinco curtiembres y dos maquiladoras ubicadas en la zona centro del *Ecuador*, particularmente en la provincia de *Tungurahua*.

MÉTODOS

Caracterización de virutas de cuero post-curtición provenientes del proceso de rebajado Contenido de proteína. La cuantificación de proteína se evaluó mediante la norma AOAC 2001.11 “Protein (crude) in animal feed, forage (plant tissue), grain and oilseeds. Block digestion method using copper catalyst and steam distillation into boric acid”. A partir de la información de este

análisis se estimó el contenido de colágeno presente en las VC, y adicionalmente de las soluciones de CH.

Contenido de cromo. Dado que las VC provienen de un proceso de curtición con sales de cromo, se evaluó el contenido de este metal mediante dos normativas: la primera para cromo total y cromo hexavalente (VI), norma EPA Method 6020A/6020B “*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*”, y la segunda para cromo lixiviado con la norma EPA Method 1311 “*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*”. Con el fin de determinar la cantidad presente de este contaminante en los residuos, así como en la solución de CH y en el precipitado de cromo, resultantes del proceso de hidrólisis.

Obtención de mezclas termoplásticas. Diseño experimental. La formulación del material se realizó sobre la base de un diseño experimental de mezcla, tipo vértices extremos de segundo grado. Acorde a este tipo de diseño se eligieron puntos que abarcaron únicamente una subporción del diagrama ternario de composición, la cual se estableció por los límites superiores e inferiores de cada componente en la mezcla total: plastificantes (GL y SL) entre el 10 y el 30%, CH entre 10 y 30%, y PVA entre 50 y 70%. La distribución de las formulaciones en el diagrama ternario se presenta en la Figura 1. Adicionalmente a los componentes principales, se consideró necesario el uso de estearato de cinc, que actuó como un agente desmoldeante, su porcentaje en la formulación se mantuvo constante en 0,3% w/w.

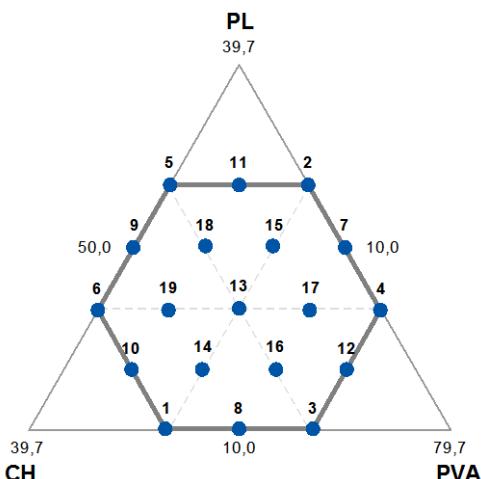


Figura 1. Diagrama ternario de las formulaciones generadas mediante el programa *Minitab 17*.

Obtención del colágeno hidrolizado. El CH empleado en las formulaciones, se obtuvo sometiendo las VC a un proceso de hidrólisis alcalina, acorde con los procedimientos establecidos en bibliografía (*Cantera y Bértola, 1999; Díaz, Jiménez, Pérez, y Narváez, 2006; Jordán, 2011*). El proceso se llevó a cabo a 70°C, con agitación constante a 460 rpm, durante 4 horas. Se empleó NaOH y agua destilada, de acuerdo con la relación en peso VC/NaOH = 0,1 y VC/Agua = 0,086.

El proceso de hidrólisis se llevó a cabo en un reactor cerrado y una vez concluido, se separó el precipitado de cromo de la solución de CH, con una centrifugadora *Heal Force*, modelo *Neofuge* 15, a velocidad de 5.000 rpm, durante 15 minutos. Posteriormente, se neutralizó mediante titulación con ácido sulfúrico concentrado para mantener el pH entre 11,0 y 12,5.

Acondicionamiento de PVA. Debido a que el PVA en estado sólido presenta baja solubilidad a temperatura ambiente, se realizó un procedimiento de disolución con agua a 90°C durante 3 horas con agitación mecánica constante de 20 rpm.

Formulación de mezclas. Para cada formulación establecida mediante el diseño experimental, se tomó como base 70 g de mezcla total y se añadió la cantidad correspondiente de PVA, CH, plastificantes y estearato de cinc. Para garantizar la homogeneidad, los componentes se mezclaron a velocidad de 190 rpm, durante 10 minutos. La mezcla homogénea se procesó en un molino de rodillos marca *Collin* modelo W100T, a velocidad de giro de 8 rpm y temperatura de 70°C. El tiempo de procesamiento fue de 20 minutos, durante los cuales la apertura de los rodillos se varió de 0,5 a 2,0 mm.

Posterior al procesamiento en el molino, las láminas obtenidas se sometieron a moldeo por compresión en una prensa calefactada marca *Carver* modelo 2112 a temperatura de 110°C y presión de 31,03 MPa, durante 10 minutos.

Evaluación del comportamiento mecánico y térmico

Evaluación del comportamiento mecánico. Se analizó de acuerdo con la norma ASTM D 882 “*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*”, para lo cual se troquelaron probetas normalizadas a partir de las láminas de material, las cuales fueron sometidas a pruebas de tracción – deformación. Se empleó una máquina universal de ensayos marca *Instron* modelo 3365, efectuándose un total de cinco ensayos para cada una de las 19 formulaciones planteadas en el diseño. La información obtenida se procesó mediante el software *Bluehill LE3*.

Evaluación del comportamiento térmico. La estabilidad térmica de las mezclas obtenidas se evaluó por medio de análisis termogravimétrico (TGA) según la norma ASTM E1131 “*Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*”, en el intervalo de 20 a 600°C con velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno con flujo de 50 mL/min, para lo cual se empleó una termobalanza marca *Shimadzu* modelo *TGA50* y posteriormente se procesó la información obtenida mediante el software *TA – 50WSI Program*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las virutas de cuero. Contenido de proteína. Los resultados de la caracterización del contenido de proteína de las soluciones de colágeno hidrolizado y de virutas de cuero se presentan en la Tabla 1. El valor promedio de recuperación de CH, es de 32,42%, que,

comparado con el valor presente en la VC, indica que el proceso de hidrólisis permitió obtener un valor importante de recuperación de CH.

Tabla 1. Contenido de proteína de las soluciones de colágeno hidrolizado y de virutas de cuero.

| Muestra | Contenido de protein (%) |
|--------------------------------|--------------------------|
| Virutas de cuero (g/100g) | 83,25 |
| Colágeno hidrolizado (g/100mL) | 32,42 |

Contenido de cromo. Dadas las potenciales características de degradación y disolución en agua del material formulado en la presente investigación, el análisis de cromo (VI) se extendió a la solución de CH, así como al precipitado de cromo obtenido como subproducto de la hidrólisis, los resultados se presentan conjuntamente en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de los análisis del contenido de cromo.

| Muestras | Cromo total(mg/L) | Cromo lixiviado (mg/L) | Cromo (VI) (mg/L) |
|----------------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| Virutas de cuero | 94 | 2,02 | <0,02 |
| Colágeno hidrolizado | 17 | - | <0,02 |
| Precipitado de cromo | 29 | - | <0,02 |

De acuerdo con el análisis de la información obtenida, el contenido de cromo se encuentra dentro de los límites permitidos (5 mg/L) en la ordenanza local No. 213 del Libro II, del Código Municipal para el *Distrito Metropolitano de Quito*, sobre la prevención y control del medio ambiente. En cuanto al contenido de cromo total y cromo (VI) se comparó con la normativa TULSMA, Libro VI, Anexo I, para descarga de efluentes donde se establece que la concentración máxima permisible de cromo (VI) es 5 mg/L, por lo cual se encuentra dentro de los parámetros establecidos en dicha normativa.



Figura 2. a) Material resultante del procesamiento en el molino de rodillos y
b) Lámina obtenida posterior al proceso de prensado

Aspectos generales del material obtenido. El material resultante de la homogeneización en el molino de rodillos, presentó características físicas deseables en términos de flexibilidad y transparencia, ésta última se puede observar en la Figura 2.

No obstante, dichas características fueron más evidentes al someter el material al proceso de prensado, con lo cual se obtuvieron láminas con superficies y espesores uniformes.

Estudio del comportamiento mecánico. El estudio del comportamiento mecánico del material se realizó en función del efecto del plastificante, siendo evaluadas las propiedades de tensión a la rotura, elongación a la rotura y módulo de *Young*. En este sentido, se comparó con formulaciones sin plastificante (SP), ya que normalmente, el aumento de la concentración de este componente produce materiales flexibles y más extensibles.

Acorde con el diseño experimental, los resultados presentados en la Figura 3 muestran que la tensión a la rotura se ve influenciada notablemente por la concentración de PVA en la mezcla, puesto que presenta una relación directa. Esto indica que este componente aporta a la resistencia del material a la rotura, lo cual es atribuible a la formación de enlaces entre las moléculas del mismo polímero, ya que los grupos funcionales del CH no estarían interactuando en su totalidad con los grupos hidroxilo del PVA.

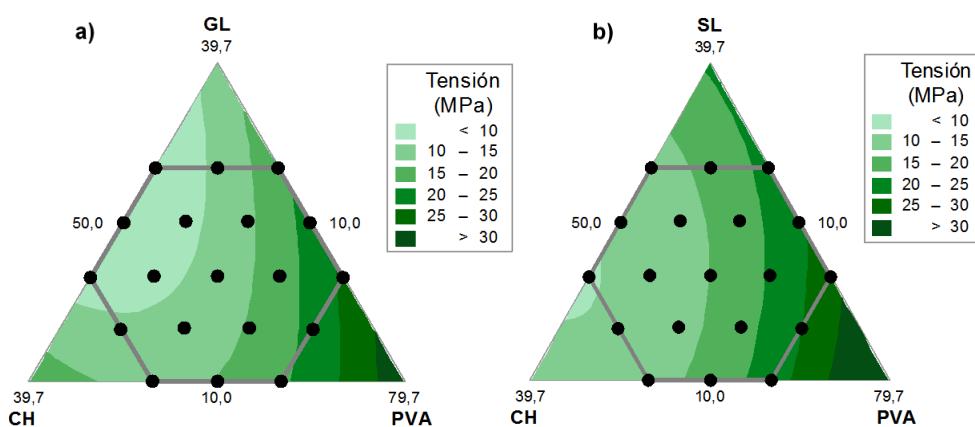


Figura 3. Gráfica de contorno de tensión a la rotura: a) Formulaciones con GL, b) Formulaciones con SL

Al realizar la comparación con las formulaciones SP, se obtuvieron valores de tensión a la rotura mayores para las mezclas con menor porcentaje de PVA, lo cual contrasta con la dependencia mostrada anteriormente. Este comportamiento puede explicarse por la influencia del plastificante, ya que favorece la interacción entre los grupos funcionales del CH y el PVA, o a su vez las interacciones proteína – proteína entre las moléculas del CH.

En cuanto a la elongación a la rotura, en la Figura 4, se observa una relación inversamente proporcional entre el CH y el porcentaje de elongación. Adicionalmente, el tipo de plastificante influye en el aumento del porcentaje de elongación, ya que los valores más altos de esta propiedad

se obtienen con el GL, principalmente al aumentar su concentración. En este sentido, la elongación a la rotura del material formulado con SL no presenta dependencia con la cantidad de dicho plastificante, observándose un intervalo en el cual el porcentaje de elongación es relativamente constante.

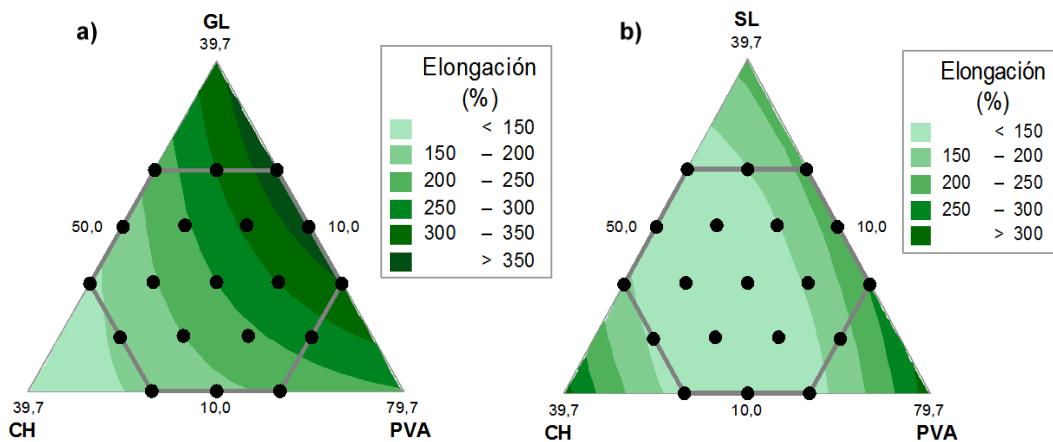


Figura 4. Gráfica de contorno de elongación a la rotura: a) *Formulaciones con GL*, b) *Formulaciones con SL*.

Esta tendencia muestra una estrecha relación entre el CH y el plastificante, el cual forma fácilmente enlaces con la estructura proteica, aportando así a la movilidad molecular y disminuyendo las interacciones proteína – proteína, generadas a mayores concentraciones del CH, por lo cual una disminución de este en las formulaciones permite obtener un material más extensible. Además, se debe considerar la diferencia entre el GL y SL, en términos de peso molecular, de tal manera que con una molécula más pequeña, como es el caso del GL, se facilitaría la plastificación, justificándose de esta forma los resultados favorables obtenidos para el GL, en cuanto a porcentaje de elongación.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, los valores de elongación a la rotura de las mezclas SP, muestran una evidente diferencia con aquellas formuladas con GL y SL, lo cual demuestra que la presencia del plastificante conlleva a la obtención de un material más flexible; no obstante, se obtienen valores elevados de elongación a la rotura para las mezclas que incorporan mayor cantidad de PVA y menor proporción de CH.

Lo anteriormente expuesto, guardan relación con los resultados obtenidos para el módulo de *Young*, de la Figura 5, en donde se muestra una dependencia inversa entre la cantidad de plastificante y esta propiedad, siendo más notable para el caso del GL. Este comportamiento sugiere que la presencia de GL contribuye en mayor medida a la flexibilidad del material, dada la disminución del módulo a altas concentraciones de este componente.

De acuerdo con la comparación realizada con las formulaciones SP, no se puede establecer un patrón de comportamiento entre el módulo de *Young* y el plastificante. Sin embargo, se puede

considerar que el CH influye en la rigidez del material formulado, ya que en mezclas con mayor cantidad de CH los valores de esta propiedad son equiparables.

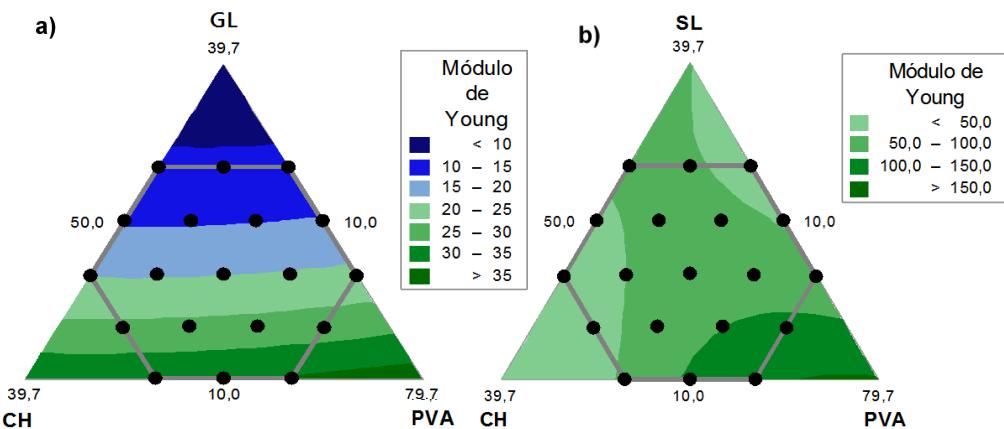


Figura 5. Gráfica de contorno de módulo de *Young*: a) Formulaciones con GL, b) Formulaciones con SL.

Por otra parte, se evaluó la dependencia del espesor de las láminas obtenidas con la cantidad de plastificante. Conforme se observa en la Figura 6, es más notable la relación existente con el GL, cuyo comportamiento está probablemente relacionado con el efecto de plastificación, que permite que se obtengan láminas más delgadas, al favorecer la extensión del material durante el prensado. En el caso del SL, se tiene una influencia del CH, ya que el espesor aumenta a mayores cantidades de este componente.

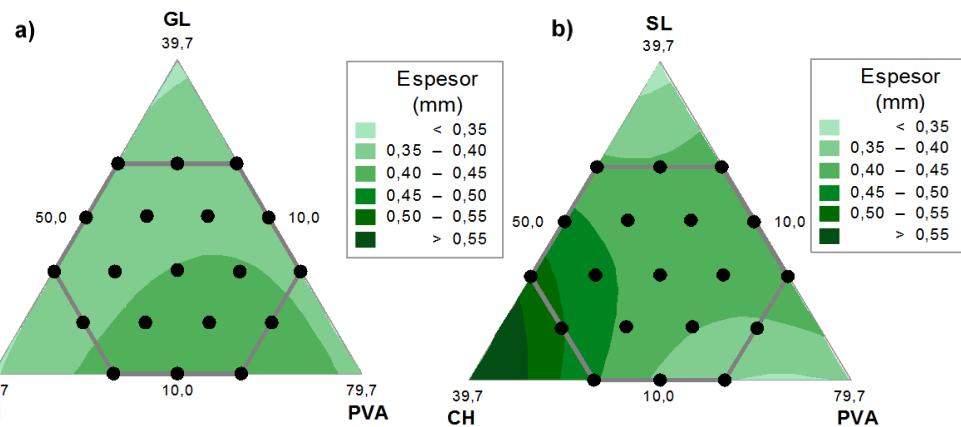


Figura 6. Gráfica de contorno del espesor: a) Formulaciones con GL, b) Formulaciones con SL.

Lo anteriormente descrito, se confirma mediante la comparación con láminas obtenidas SP, las cuales poseen los espesores más elevados, en comparación con las láminas formuladas con GL y SL. Sin embargo, también se debe considerar la influencia del método de procesamiento, principalmente en la fase de prensado.

Evaluación de la estabilidad térmica. Como parte de la evaluación del comportamiento térmico del material formulado, se analizaron los componentes puros, tanto el CH como el PVA, observándose en ambos casos, una pérdida inicial de masa que se atribuye a la presencia de agua, en

el intervalo de 40 a 140°C. En el termograma del CH de la Figura 7, se observó la destrucción de la estructura de la proteína en el intervalo de 260 a 370°C.

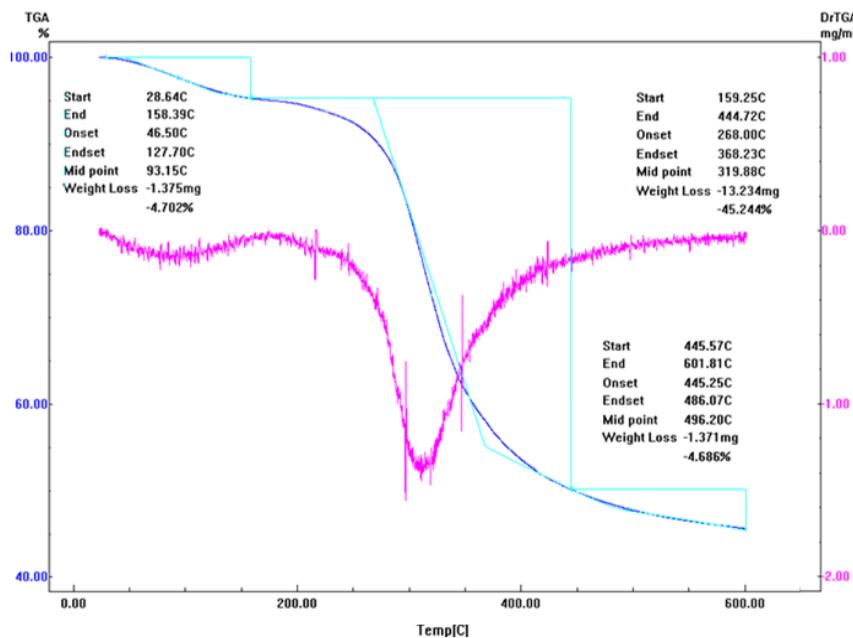


Figura 7. Termograma obtenido del colágeno hidrolizado

Conforme se aprecia en la Figura 8, la descomposición del PVA inicia aproximadamente a partir de los 300°C, debido a la ruptura de los enlaces del tipo C-OH; en tanto que el proceso de carbonización se presenta a partir de los 400°C. Este comportamiento descrito concuerda con estudios previamente realizados[20].

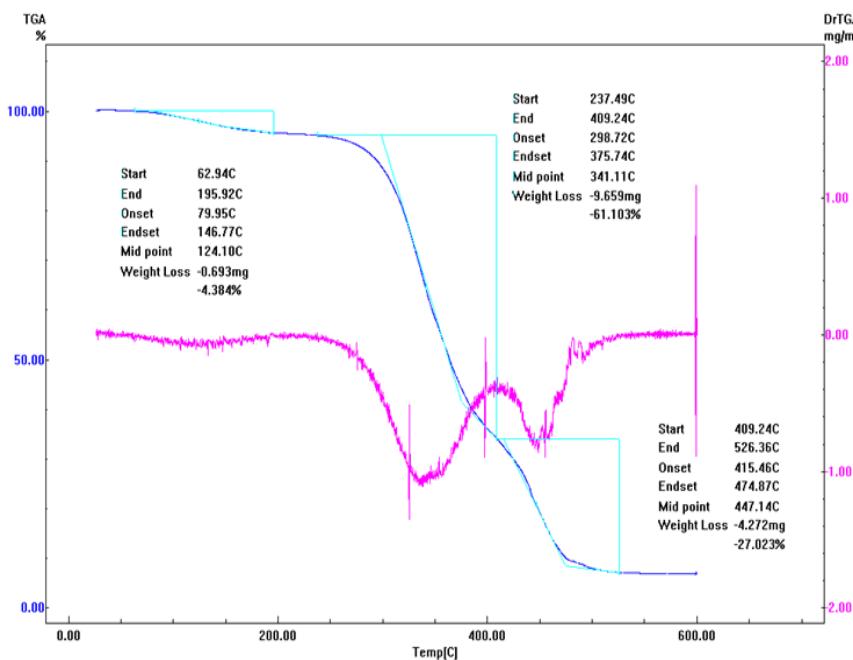


Figura 8. Termograma obtenido del PVA.

Con base en lo expuesto anteriormente y acorde a la termogravimetría de las formulaciones con GL

y SL, se establece que el intervalo de temperatura de descomposición de ambos componentes es similar (200 a 400°C). La temperatura a la cual inicia el proceso de degradación del material, se encuentra alrededor de los 200°C, que coincide con los rangos de descomposición del CH y PVA, lo cual dificulta establecer una temperatura exacta de descomposición del material obtenido. Un ejemplo del comportamiento termogravimétrico del material obtenido se presenta en la Figura 9.

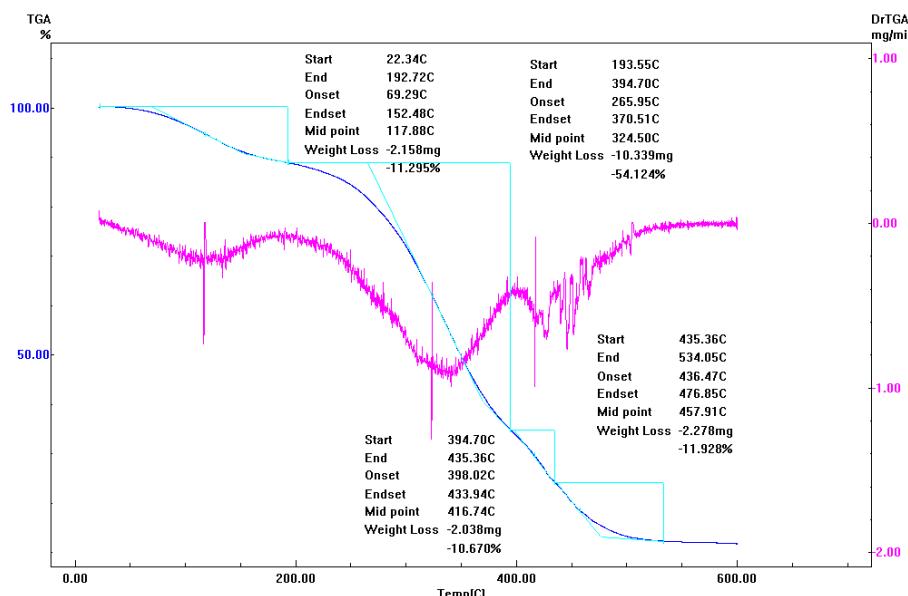


Figura 9. Termograma obtenido para una de las formulaciones

Al analizar la Figura 10, se evidencia un comportamiento de degradación distinto para cada plastificante, puesto que para el caso del GL, al disminuir su concentración, incrementa la temperatura de degradación (T_d), mostrando también una zona en la cual se tienen valores aparentemente constantes, cuyas formulaciones presentan el mismo inicio de degradación térmica.

Por el contrario, para el caso del SL se observa una dependencia con el CH, ya que a menores cantidades de este componente aumenta la T_d . Siendo común para ambos casos el aporte del PVA en mayores concentraciones, al incremento de la estabilidad térmica del material.

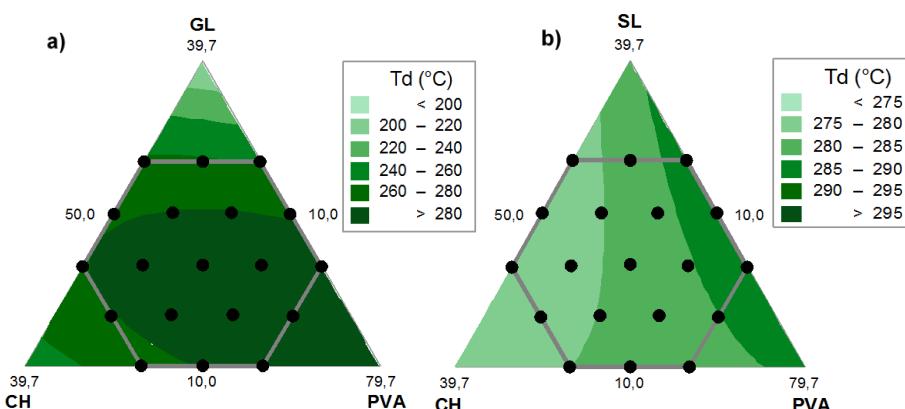


Figura 10. Gráfica de contorno de temperatura de inicio del proceso de degradación:
a) Formulaciones con GL, b) Formulaciones con SL

Por lo tanto, el comportamiento térmico observado, se asocia a las distintas interacciones moleculares entre los componentes, marcados por el tipo de plastificante empleado en cada caso, de tal manera que la influencia en la estabilidad térmica del material depende de los posibles enlaces que se puedan dar entre los componentes. En este sentido, el GL al tener menos grupos funcionales permite la formación de enlaces entre moléculas de la misma cadena ya sea del CH o PVA, presentándose por ende valores de temperatura de degradación cercanos.

Lo contrario sucede con el SL, que al tener más grupos hidroxilo capaces de formar enlaces, disminuye dichas interacciones intramoleculares; evidenciándose una relación con la cantidad de CH, sugiriendo que al aumentar su concentración en las mezclas se tendría un material con mayor temperatura del inicio degradativo.

Dentro de este contexto, la concentración de plastificante es otro factor a considerar en la degradación térmica del material, debido a la diferencia de número de grupos funcionales entre el GL y SL, capaces de formar enlaces y por ende proveer un refuerzo estructural al material y la consiguiente resistencia térmica.

Este hecho puede evidenciarse en la relación existente con el porcentaje de pérdida de masa, siendo evidente en la Figura 11, las diferencias en el tipo de plastificante usado. Es así que se tiene un comportamiento distinto para cada caso, observándose la disminución del porcentaje de pérdida de masa conforme disminuye la cantidad de GL, contrario con lo observado para el SL.

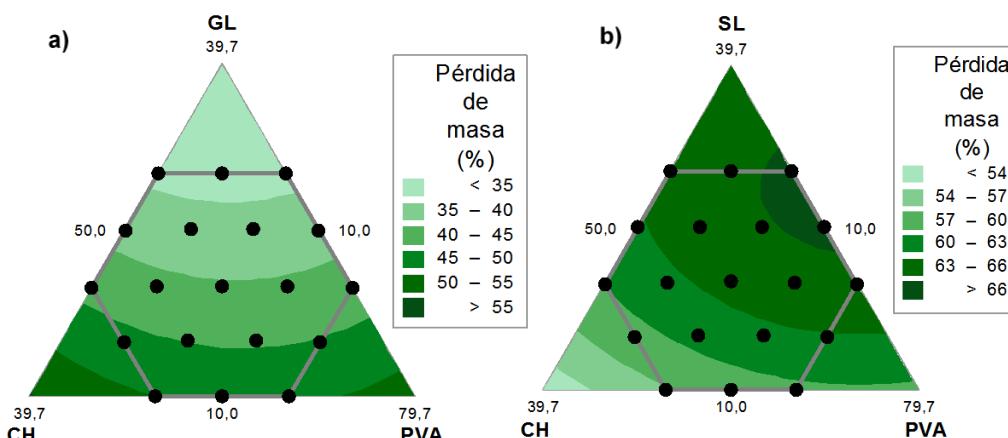


Figura 11. Gráfica de contorno del porcentaje de pérdida de masa: a) Formulaciones con GL, b) Formulaciones con SL.

CONCLUSIONES

La hidrólisis alcalina de VC para la extracción de CH, se presenta como una alternativa para la valorización de este residuo. Además, el colágeno obtenido y empleado en las formulaciones del

material, no se muestra como un potencial contaminante, dado que el contenido de cromo (VI) se encuentra dentro de los parámetros establecidos en la normativa local.

El material final obtenido presentó características de flexibilidad y transparencia. Sin embargo, el color de las láminas se vio influenciado por la presencia de CH y su intensidad por el tipo de plastificante, siendo estas diferencias atribuidas al número de grupos hidroxilo del SL y GL.

La resistencia a la rotura del material obtenido es directamente proporcional a la concentración de PVA, lo cual se debe a las interacciones de segundo orden entre las moléculas del mismo polímero. No obstante, también existe una influencia del plastificante sobre esta propiedad, ya que promueve posibles enlaces entre los grupos funcionales de los componentes de la mezcla.

El efecto del plastificante se evidencia en el porcentaje de elongación a la rotura principalmente en el caso del GL, con el cual se obtuvieron valores más altos de esta propiedad en comparación con el SL. Este comportamiento se atribuye principalmente a la diferencia de pesos moleculares entre los plastificantes.

La presencia del CH en las formulaciones, permite la obtención de materiales con menor resistencia a la rotura y porcentaje de elongación, debido a que no todos los grupos funcionales del colágeno interactúan con el plastificante y el PVA, siendo posible la formación de enlaces proteína – proteína o PVA – PVA.

A partir del análisis termogravimétrico, se estableció como temperatura de inicio de la descomposición del material 200°C, dicha temperatura está influenciada principalmente por la presencia del CH y el PVA. Sin embargo, se evidencia la influencia del tipo de plastificante, debido a que la estabilidad térmica del material está relacionada con las posibles interacciones moleculares entre los grupos funcionales de los plastificantes con los del CH y PVA.

Agradecimientos. Los autores agradecen el financiamiento otorgado por la *Escuela Politécnica Nacional* para la realización del proyecto PIMI 14-15 “*Reciclaje de las virutas provenientes de las etapas del lijado y rebajado del proceso de curtición del cuero*”, a través del cual se realizó esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Cabeza LF *et al.* “Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium,” *Waste Manag.*, 18(3), 211 (1998)
- [2] Kolomaznik K, Adamek M, Andel I, Uhlirova M “Leather waste–Potential threat to human health, and a new technology of its treatment” *J. Hazard. Mater.*, 160(2–3), 514 (2008)
- [3] Cantera CS, Bértola CE “Valorización de residuos sólidos en la industria del cuero: Hidrólisis de las virutas de cromo, aplicación del hidrolizado de colágeno”, Red Panamericana de Manejo Ambiental de Residuos, Lima, Perú, 1999
- [4] Salinas Vásquez V “*El Cuero: producción industrial y artesanal en el Ecuador*”, Proyecto de Titulación, Cuenca, Ecuador. Universidad del Azuay, 2014
- [5]. Oliveira LC, Gonçalves M, Oliveira DQL, Guerreiro MC, Guilherme LRG, Dallago RM “Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium” *J. Hazard. Mater.*, 141(1), 344 (2007)

- [6] A. Gammoun *et al.*, “Separation of motor oils, oily wastes and hydrocarbons from contaminated water by sorption on chrome shavings,” *J. Hazard. Mater.*, 145(1–2), 148 (2007)
- [7] Oliveira DQL, Gonçalves M, Oliveira LC, Guilherme LRG “Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry,” *J. Hazard. Mater.*, 151(1), 280 (2008)
- [8] E.-S. Salwa and M. Ola, “Recycling of Chrome-Tanned leather waste in Acrylonitrile Butadiene Rubber,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 121(2), 979–988 (2011).
- [9] V. Posso, “Materiales compuestos a partir de matriz vinílica y refuerzos fibrosos recuperados de desechos de curtiembre”, Proyecto de Titulación, Quito Ecuador. Escuela Politécnica Nacional, 2004.
- [10] M. Ashokkumar, P. Thanikaivelan, R. Murali, and B. Chandrasekaran, “Preparation and Characterization of Composite Sheets from Collagenous and Chromium–Collagen Complex Wastes Using Polyvinylpyrrolidone: Two Problems, One Solution,” *Waste and Biomass Valorization*, 1(3), 347–355(2010).
- [11] Y. Liu, Q. Wang, and L. Li, “Reuse of leather shavings as a reinforcing filler for poly (vinyl alcohol),” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 29(3), 327–343(2014)
- [12] A. Díaz, J. Jimenez, M. Pérez, and P. C. Narváez, “Planteamiento y evaluación de las aplicaciones de los productos obtenidos en la hidrólisis alcalina de las virutas de cromo generadas durante el procesamiento del cuero”, *Rev. Ing. e Investig.*, 26(3), 50–57 (2006).
- [13] M. F. Jordán Núñez, “Obtención de colágeno por hidrólisis alcalina-enzimática del residuo de ‘wet blue’ en el proceso de curtición”, Proyecto de Titulación, Riobamba, Ecuador. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, 2011.
- [14] Kanagaraj J, Velappan KC, Chandra Babu NK, Sadulla S “Solid wastes generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment - A review,” *J. Sci. Ind. Res. (India)*, 65(7), 541 (2006)
- [15] P. Alexy *et al.*, “Poly(vinyl alcohol)–collagen hydrolysate thermoplastic blends: I. Experimental design optimisation and biodegradation behaviour,” *Polym. Test.*, 22(7), 801 (2003)
- [16] P. Alexy, D. Bakoš, G. Crkoňová, K. Kolomazník, and M. Kršiak, “Blends of polyvinylalcohol with collagen hydrolysate: thermal degradation and processing properties,” *Macromol. Symp.*, 170(1), 41 (2001)
- [17] R. Carvalho *et al.*, “Study of some physical properties of biodegradable films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol) using a response-surface methodology,” *Mater. Sci. Eng. C*, 29(2), 485 (2009)
- [18] E. Chiellini, A. Corti, S. D’Antone, and R. Solaro, “Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials,” *Prog. Polym. Sci.*, 28(6), 963–1014 (2003).
- [19] O. Mendieta-Taboada, P. J. D. a Sobral, R. a. Carvalho, and A. M. B. Q. Habitante, “Thermomechanical properties of biodegradable films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol),” *Food Hydrocoll.*, 22(8), 1485–1492 (2008).
- [20] M. G. V. Pedroso, “Estudo comparativo de colágeno hidrolisado e comercial com adição de PVA”, Discertación de Maestría, São Carlos, Brasil. Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2009