



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE HIDRÓLISIS DE PIEL
BOVINA SERRANA ECUATORIANA CON AGENTES
HIDROLIZANTES A DISTINTAS CONCENTRACIONES
DURANTE EL CALERO”**

Trabajo de titulación

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERO QUÍMICO

AUTOR: DAVID ALEJANDRO AGUILAR GRANDA

DIRECTOR: Dr. ROBERT ALCIDES CAZAR RAMÍREZ

Riobamba – Ecuador

2020

© 2020, David Alejandro Aguilar Granda

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho del Autor.

Yo, David Alejandro Aguilar Granda, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación; el patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 03 de septiembre de 2020

DAVID
ALEJANDRO
AGUILAR
GRANDA



Firmado
digitalmente por
DAVID ALEJANDRO
AGUILAR GRANDA
Fecha: 2020.09.08
08:26:56 -05'00'

David Alejandro Aguilar Granda

075019708-9

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

El Tribunal del Trabajo de Titulación certifica que: El trabajo de titulación; tipo Investigación, **DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE HIDRÓLISIS DE PIEL BOVINA SERRANA ECUATORIANA CON AGENTES HIDROLIZANTES A DISTINTAS CONCENTRACIONES DURANTE EL CALERO**, realizado por el señor: **DAVID ALEJANDRO AGUILAR GRANDA**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Trabajo de Titulación, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
<p>Dr. Bolivar Edmundo Flores Humanante PRESIDENTE DEL TRIBUNAL</p>	 <hr style="width: 100%;"/>	<p>2020-09-03</p>
<p>Dr. Robert Alcides Cazar Ramírez DIRECTOR DE TRABAJO DE TITULACIÓN</p>	 <hr style="width: 100%;"/>	<p>2020-09-03</p>
<p>Ing. Mabel Mariela Parada Rivera MIEMBRO DEL TRIBUNAL</p>	 <hr style="width: 100%;"/>	<p>2020-09-03</p>

DEDICATORIA

A mis maestros que me brindaron las metodologías necesarias para adquirir conocimientos importantes; a mis hermanos: Juan y Christian y hermana, Laura; mi sobrina Itzel; mis amigos y amigas, de manera general gracias a ellos/as complementé el desarrollo social; a mis padres que día a día me ayudaron a formar parte de lo que soy ahora y seré mañana, por inculcarme las ideas y ayudarme a formar como persona de bien. A mis abuelos por derramar sus bendiciones sobre mí; a Dios, por todo.

David.

AGRADECIMIENTO

El más sincero agradecimiento a la Empresa Curtiduría Hidalgo y a quienes forman parte de ella como administrativa y funcional, que me permitió realizar el trabajo de titulación.

A mi familia por inculcarme valores de responsabilidad, tenacidad y perseverancia.

A la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo por contribuir en la obtención de un título profesional.

A Dios por regalarme el milagro de existir.

David.

TABLA DE CONTENIDO

INDICE DE TABLAS.....	xi
INDICE DE FIGURAS.....	xii
INDICE DE GRÁFICOS.....	xiii
INDICE DE ANEXOS.....	xiv
RESUMEN	xv
SUMMARY	xvi
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I

1.	MARCO TEÓRICO REFERENCIAL	5
1.1.	Antecedentes de la empresa.	5
1.2.	Antecedentes de la Investigación.	5
1.3.	Marco Conceptual o Glosario.....	7
<i>1.3.1.</i>	<i>Carnaza</i>	<i>7</i>
<i>1.3.2.</i>	<i>Flor</i>	<i>7</i>
<i>1.3.3.</i>	<i>Cuero</i>	<i>8</i>
<i>1.3.4.</i>	<i>Cuero al Cromo.....</i>	<i>8</i>
<i>1.3.5.</i>	<i>Cuero de becerro</i>	<i>8</i>
1.4.	MARCO TEÓRICO	8
<i>1.4.1.</i>	<i>Química de la Piel.....</i>	<i>8</i>
<i>1.4.2.</i>	<i>Composición de la Piel Vacuna</i>	<i>9</i>
<i>1.4.2.1.</i>	<i>Aminoácidos y proteínas de la Piel.....</i>	<i>9</i>
<i>1.4.3.</i>	<i>Punto Isoeléctrico de la Piel.....</i>	<i>11</i>
<i>1.4.4.</i>	<i>Hinchamiento de la Piel</i>	<i>11</i>
<i>1.4.4.1.</i>	<i>Hinchamiento Osmótico.....</i>	<i>11</i>
<i>1.4.4.2.</i>	<i>Hinchamiento Liotrópico</i>	<i>13</i>
<i>1.4.5.</i>	<i>Desnaturalización de la Piel.....</i>	<i>13</i>
<i>1.4.6.</i>	<i>Etapas de una Curtiembre</i>	<i>13</i>
<i>1.4.6.1.</i>	<i>Ribera.....</i>	<i>13</i>
<i>1.4.6.2.</i>	<i>Encalado</i>	<i>14</i>
<i>1.4.6.3.</i>	<i>Descarnado Y Dividido</i>	<i>14</i>
<i>1.4.6.4.</i>	<i>Desencalado</i>	<i>14</i>
<i>1.4.6.5.</i>	<i>Piquelado</i>	<i>14</i>

1.4.6.6.	<i>Curtido</i>	15
1.4.6.7.	<i>Escurrido</i>	15
1.4.6.8.	<i>Rebajado</i>	15
1.4.6.9.	<i>Neutralizado</i>	15
1.4.6.10.	<i>Engrase</i>	15
1.4.7.	<i>Pelambre y calero</i>	16
1.4.8.	<i>Aspecto práctico del Calero</i>	16
1.4.9.	<i>La Depilación</i>	18
1.4.9.1.	<i>Mecanismo de acción del sulfuro</i>	19
1.4.10.	<i>El Encalado</i>	19
1.4.10.1.	<i>Influencia del encalado en el punto isoeléctrico del colágeno</i>	21
1.4.10.2.	<i>Parámetros que influyen en el Encalado</i>	21
1.4.11.	<i>Análisis Químico (WET BLUE)</i>	23
1.4.11.1.	<i>Determinación de la Sustancia Piel</i>	23
1.4.12.	<i>Análisis Físico Mecánico del cuero Acabado (Engrasado)</i>	24
1.4.12.1.	<i>Resistencia a la Tensión</i>	24
1.4.12.2.	<i>Porcentaje de elongación</i>	24
1.4.12.3.	<i>Lastimetría</i>	24
1.4.12.4.	<i>Temperatura de Encogimiento</i>	25
1.4.13.	<i>Análisis Sensorial</i>	25
1.4.13.1.	<i>Llenura de Flor</i>	25
1.4.13.2.	<i>Blandura</i>	25
1.4.13.3.	<i>Soltura de Flor</i>	26
1.4.14.	<i>Normativa</i>	26
1.4.14.1.	<i>Análisis de Cuero Wet Blue</i>	26
1.4.14.2.	<i>Análisis Físico Mecánico</i>	26

CAPÍTULO II

2.	MARCO METODOLÓGICO	28
2.1.	TIPO Y DISEÑO DE INVESTIGACIÓN.	28
2.1.1.	<i>Método Deductivo</i>	28
2.1.2.	<i>Método Inductivo</i>	28
2.1.3.	<i>Método Experimental</i>	28
2.2.	ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN	29
2.3.	IDENTIFICACIÓN DE VARIABLES	29
2.3.1.	<i>Variable Dependiente</i>	29

2.3.2.	<i>Variable Independiente</i>	29
2.4.	OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES	29
2.4.1.	<i>Operacionalización de Variable</i>	29
2.4.2.	<i>Matriz de Consistencia</i>	32
2.5.	DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	34
2.5.1.	<i>Diseño del tratamiento experimental</i>	35
2.6.	UNIDAD DE ANÁLISIS	35
2.7.	POBLACIÓN DE ESTUDIO	35
2.8.	TAMAÑO DE LA MUESTRA	36
2.9.	SELECCIÓN DE MUESTRA	36
2.10.	LOCALIZACIÓN DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	36
2.11.	TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE DATOS	37
2.11.1.	<i>Técnicas de Recolección de Datos para las etapas de Curtido de Pieles</i>	37
2.11.1.1.	<i>Etapas de Ribera</i>	37
2.11.1.2.	<i>Etapas de Pelambre y Calero</i>	38
2.11.1.3.	<i>Etapas de Desencalado, Piquelado Y Curtido</i>	40
2.11.1.4.	<i>Etapas de Acabados del Cuero</i>	41
2.11.2.	<i>Técnicas de Recolección de Datos de los Análisis Químicos, Físico-mecánicos y Sensoriales</i>	42
2.11.2.1.	<i>Análisis Químico</i>	42
2.11.2.2.	<i>Análisis sensoriales</i>	46
2.11.2.3.	<i>Análisis físicos mecánicos</i>	46
2.12	TRATAMIENTO Y DISEÑO EXPERIMENTAL	47

CAPÍTULO III

3.	MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS..	49
3.1.	Caracterización de la materia prima	49
3.2.	Resultados obtenidos para las etapas de Curtido y Análisis de las muestras Wet Blue y cuero acabado	49
3.2.1.	<i>Resultados de los parámetros de control en (Ribera, Calero, Desencalado, Piquelado y Curtido)</i>	49
3.2.2.	<i>Resultados Obtenidos para los análisis Químicos, Físico-mecánicos y Sensoriales</i>	51
3.2.2.1.	<i>Resultados Obtenidos para el Análisis Químico</i>	51
3.2.2.2.	<i>Resultados para las pruebas Sensoriales del cuero acabado (Engrasado)</i>	59

3.2.2.3.	<i>Resultados para las Pruebas Físico –Mecánicas (Engrasado)</i>	59
3.3.	Análisis de Hipótesis	61
3.3.1.	<i>Hipótesis 1</i>	61
3.3.2.	<i>Hipótesis 2</i>	62
3.3.3.	<i>Hipótesis 3</i>	62
3.3.4.	<i>Hipótesis 4</i>	62
3.4.	Discusión de Resultados	63
CONCLUSIONES		65
RECOMENDACIONES		67
BIBLIOGRAFÍA		
ANEXOS		

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1:	Antecedentes relacionados con la investigación.....	6
Tabla 2-1:	Grupos Ionizantes en la piel y sus respectivas cargas a valores de pH	10
Tabla 3-1:	Calero con Destrucción de pelo de pieles bovinas saladas frescas. % peso bruto; velocidad del bombo 2-3 giro/min.....	17
Tabla 4-1:	Pruebas Físico-mecánicas para el cuero acabado (Engrasado).....	26
Tabla 1-2:	Operacionalización de variables para la determinación de la curva de Hidrólisis de Piel Bovina Serrana ecuatoriana.....	30
Tabla 2-2:	Matriz de Consistencia Aspectos Generales y Específicos.	32
Tabla 3-2:	Proceso de Remojo o Ribera Convencional para la obtención de Wet Blue.....	37
Tabla 4-2:	Tratamiento 1 (Cal 2%-Sulfuro de Sodio 2%) en la etapa del Encalado.....	38
Tabla 5-2:	Tratamiento 2 (Cal 2,7% -Sulfuro de Sodio 2%) en la etapa del Encalado.....	38
Tabla 6-2:	Tratamiento 3 (Cal 3,4% -Sulfuro de Sodio 2%) en la etapa del Encalado.....	39
Tabla 7-2:	Tratamiento 4 (Cal 4,1% -Sulfuro de Sodio 2%) en la etapa del Encalado.....	39
Tabla 8-2:	Proceso correspondiente al Desencalado, Piquelado y Curtido obtener Wet Blue	40
Tabla 9-2:	Representación de los procesos correspondientes a los acabados del wet Blue..	41
Tabla 10-2:	Procedimientos previos a determinación de sust. piel de muestras de Wet Blue	42
Tabla 11-2:	Determinación de sust. Piel muestras Wet Blue con la norma ASTM D 2868-1744	
Tabla 12-2:	Determinación de Pruebas de Resistencia a Tracción y Porcentaje de elongación	46
Tabla 13-2:	Determinación de la prueba de Lastometría	47
Tabla 1-3:	Caracterización de la materia prima para la obtención de Wet Blue.....	49
Tabla 2-3:	Resultados para algunos parámetros en las etapas de Ribera, Calero, Desencalado Piquelado Y curtido.....	49
Tabla 3-3:	Resultados de Humedad para las muestras de Wet Blue de la Zona de Culata...	51
Tabla 4-3:	% Sustancia Piel correspondiente a diferentes zonas de la Piel	52
Tabla 5-3:	% Sustancia Piel correspondiente a la Culata en diferentes Tratamientos	53
Tabla 6-3:	Análisis de Varianza de la sustancia piel en los diferentes tratamientos.....	56
Tabla 7-3:	Comparación entre diferentes trat. empleando el test Tukey con alfa de 0.05	57
Tabla 8-3:	Resultados de pruebas sensoriales obtenidos para Cuero Terminado (Engrasado)	59
Tabla 9-3:	Resultados para las pruebas Físico-mecánicas en el cuero terminado.	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1.	Representación de la composición de un haz de fibras y colágeno.....	9
Figura 2-1.	Hinchamiento de la piel en% según el pH de la piel.....	12
Figura 3-1.	Representación de acción del agente depilante en un calero con recuperación de pelo (izquierda), destrucción del pelo (derecha).	18
Figura 4-1.	Relación del pH con el hinchamiento de la piel durante el Calero.....	22
Figura 5-1.	Ecuación que representa la relación de "Corina" con la Sustancia Piel.	24
Figura 1-2.	Ubicación de la empresa "Curtiduría Hidalgo"	36
Figura 2-2.	Ubicación del laboratorio de Bromatología	37
Figura 1-3:	Comparación entre los diferentes tratamientos utilizando test de Tukey.....	58

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-2:	Representación esquemática del Diseño de la Investigación	34
Gráfico 2-2:	Diseño Experimental de la Investigación	35
Gráfico 1-3:	% Sustancia Piel con el tratamiento 1 para región Culata	54
Gráfico 2-3:	% Sustancia Piel con el Tratamiento 2 para la región Culata	54
Gráfico 3-3:	% Sustancia Piel con el Tratamiento 3 para la región Culata	55
Gráfico 4-3:	% Sustancia Piel con el Tratamiento 4 para región Culata.....	55
Gráfico 5-3:	% Curva de Hidrólisis de la Sustancia piel con diferentes tratamientos en la región Culata.....	56
Gráfico 6-3:	Análisis de Sustancia Piel en el tratamiento 3 y tratamiento 4.....	58
Gráfico 7-3:	Resistencia a Tracción de los cueros acabados los diferentes tratamientos	60
Gráfico 8-3:	% Elongación de los cueros acabados para los diferentes tratamientos.....	60
Gráfico 9-3:	Lastometría en los cueros acabados para los diferentes tratamientos.....	61

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: Certificado Curtiduría Hidalgo.

ANEXO B: Materia Prima, Cuero Wet Blue terminado y Bombo de pruebas.

ANEXO C: Controles de Laboratorio para la obtención de cuero.

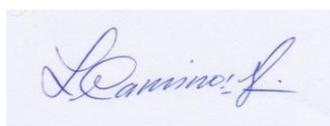
ANEXO D: Análisis Químico de las muestras Wet Blue en el Laboratorio de la Facultad de Ciencias Pecuarias.

ANEXO E: Resultados Pruebas Físico-mecánicas.

RESUMEN

El objetivo del estudio es determinar la curva de hidrólisis de piel bovina serrana ecuatoriana, para ello se obtuvo las muestras de cuero “wet blue” en la empresa “Curtiduría Hidalgo” con cuatro diferentes tratamientos de Sulfuro de Sodio-Hidróxido de Calcio en la etapa de Pelambre y Calero. Las muestras se secan en una estufa a 60°C por 24 horas, para trabajarlas en base seca. Se determinó la curva de hidrólisis utilizando datos de sustancia piel obtenida según la ASTM D 2868-17 (Método Kjeldahl) de las muestras, en el laboratorio de Nutrición Animal y Bromatología de la Facultad de Ciencias Pecuarias, realizándose cuatro repeticiones por cada tratamiento correspondientes a la región culata, obteniéndose para ello que el tratamiento correspondiente a la primera combinación de Sulfuro de Sodio-Cal obtiene los valores más elevados (79,51%) que en los otros tratamientos. Sin embargo el análisis estadístico determina que no existen diferencias medias significativas entre el tratamiento 1 y tratamiento 2 por lo que ambas tienen igual derivación en la obtención de sustancia piel. Para efectos de calidad se sometieron a los 4 tratamientos a las pruebas sensoriales y físico-mecánicas, para ello se proporcionó el acabado del cuero, mismo que no fue completo. Los resultados de resistencia a la tracción ubicaron al tratamiento 4 con 1341,58 N/cm² como el más alto. Se concluye que los resultados de las pruebas físico-mecánicas y sensoriales realizados al cuero acabado relacionan directamente la tendencia de cantidad de sustancia piel consumida por cada tratamiento ofreciendo mejores resultados los tratamientos 1 y 2 para todas las pruebas realizadas. Además se recomienda el estudio de dicha investigación con otro tipo de piel animal.

Palabras clave: <INGENIERÍA Y TECNOLOGIA QUÍMICA>, <PELAMBRE>, <AGENTES HIDROLIZANTES>, <CAL>, <SULFURO DE SODIO>, <SUSTANCIA PIEL>, <MÉTODO KJELDAHL> <CUERO WET BLUE>



24-08-2020

0250-DBRAI-UPT-2020

SUMMARY

The objective of the study is to determine the hydrolysis curve of Ecuadorian mountain cattle skin, to this end leather samples "wet blue" were obtained in the company "Hidalgo Tannery" with four different treatments of Sodium Sulfide-Calcium hydroxide in the liming and Calera stage. The samples are dried in an oven at 60°C for 24 hours, to work on a dry basis. The hydrolysis curve was determined using data of skin substance obtained according to ASTM D 2868-17 (Kjeldahl Method) of the samples, in the Animal Nutrition and Bromatology laboratory of the Faculty of Animal Science, performing four repetitions for each treatment corresponding to the buttock region, for this purpose, the treatment corresponding to the first combination of Sodium-Cal Sulfide obtains the highest values (79.51%) than in the other treatments. However, the statistical analysis determines that there are no significant mean differences between treatment 1 and treatment 2 so that both have equal derivation in obtaining skin substance. For quality purposes, the 4 treatments were subjected to sensory and physical-mechanical tests, for which the finished leather was provided, which was not complete. The tensile strength results placed treatment 4 with 1341.58 N/cm² as the highest. It is concluded that the results of the physical-Mechanical and sensory tests realized to the finished leather directly relate the trend in the amount of skin substance consumed by each treatment offering better results treatments 1 and 2 for all tests performed. In addition, the study of this research with another type of animal skin is recommended.

Keywords: < ENGINEERING AND CHEMICAL TECHNOLOGY >, < LIMING >, < HYDROLYSING AGENTS >, < LIME >, < SODIUM SULFIDE > < SKIN SUBSTANCE >, < KJELDAHL METHOD > < WET BLUE LEATHER >

INTRODUCCIÓN

Desde hace muchos siglos atrás los animales han sido al igual que las plantas el principal medio de obtención de materias primas tanto para alimentación, vestimenta y herramientas que utilizaban en las diferentes actividades, dato relevante es la utilización de las pieles animales para protegerse del frío y calzado para cubrir sus pies. El curtido de las pieles al inicio se realizaba con el humo proveniente de las cocinas de los hogares, luego se descubre que las pieles al remojar en agua las cuales en su seno contenían disoluciones de agentes naturales provenientes de vegetales, tenían un grado de conservación mayor, descubriéndose así un avance para los procesos de curtido con extractos vegetales, más después con el avance de los descubrimientos de agentes químicos en el siglo XIX, se empieza a fortalecer la curtición, pasando de ser una actividad artesanal a ser un importante sector industrial (Acabados Abellán, 2014, p. 1).

La industria de la curtición busca aprovechar las propiedades de las pieles de diferentes animales para la obtención mayoritariamente de cuero, ya sea para vestimenta y también por las industrias de alimentos con la obtención de colágeno y gelatina. Las etapas de la curtición son de manera general: Ribera, en la cual se elimina suciedad y restos orgánicos de las pieles, además busca obtener un hinchamiento similar al que tenía en el animal antes de ser sacrificado; Pelambre y Calero, aquí se elimina el pelo y se desdobl原因 las fibras de la piel, usando agentes como la cal, sulfuro, sulfhidrato e incluso enzimas; Piquelado, se utiliza ácidos diferentes para disminuir el pH de la piel hasta valores muy cercanos a 3 facilitando las entradas de sal de Cromo u otro agente curtiente; Curtido, se usa sal de Cromo o Taninos vegetales, sales de algunos minerales, etc.; Finalmente se destacan etapas como el Recurtido, teñido y engrase, para luego realizar la etapa de Acabados, que es la responsable de diversificar los cueros en el mercado. En nuestra investigación se describe a la etapa de Pelambre y Calero que depende de las variables: el tipo de agente hidrolizante (distintas concentraciones), duración del baño del calero, temperatura, pH, agitación mecánica, entre otras. La sustancia piel, mediante la determinación de Nitrógeno (N_2), depende de todos esos factores y los productos incorporados en el proceso, así como de los curtientes utilizados. Refiriéndose a esta etapa es importante mencionar que en dicho proceso se produce el hinchamiento de la piel y por otro lado la eliminación de pelo, dermis y residuos orgánicos de la misma (Química Internacional para el Curtido, n.d., p. 19).

Planteamiento del problema

La empresa Curtiduría Hidalgo de la ciudad de Ambato busca consolidarse dentro del sector productivo de la región, requiere para ello realizar investigación conjuntamente con las Universidades e instituciones superiores de la región centro del país. Dentro de sus problemáticas a nivel de investigación y vinculación con la sociedad requiere de tesis para desarrollar los temas relacionados con los puntos isoelectrónicos de la piel bovina serrana ecuatoriana, determinación de curvas de Hidrólisis en la etapa de Calero y Piquelado, estudio de Piquel de bajo contenido de electrolitos, etc., es por ello que hemos realizado nuestra investigación conjuntamente con la empresa mencionada anteriormente.

Al revisar proyectos de investigación referentes a la Industria del Curtido, nos damos cuenta que en nuestra localidad los mismos no abarcan temáticas de curva de Hidrólisis, mucho menos de porcentajes de sustancia piel, la bibliografía detalla extensamente los procesos que en la industria de curtido se llevan a cabo, o buscan alternativas más ambientales frente a las tradicionales. La propuesta es realizar el análisis de la sustancia piel usando la ASTM D 2868-17 (método Kjeldahl) y relacionarla con el tratamiento que se hará a la muestra en la etapa de Calero usando Sulfuro de Sodio e Hidróxido de Calcio en distintas concentraciones, esto para determinar la curva de hidrólisis de la piel bovina serrana ecuatoriana en dicha etapa del proceso de curtido de las pieles. Con la determinación de la curva de hidrólisis en la etapa del calero se obtendrá como resultado una investigación con valores propios para la materia prima de nuestra región, así también fortalecerá a la investigación y despertará el interés por parte de los estudiantes.

Justificación

El fin de nuestra investigación se justifica porque dentro del Ecuador, la región Sierra y en particular la provincia de Tungurahua lidera la escala en industrias de Curtiembre así describe (Zurita, 2016, p. 28) en su estudio sobre el análisis de la industria del cuero en Ecuador, se estiman alrededor de 80 curtiembres, entre grandes, medianas y pequeñas y alrededor de 60 empresas proveedoras de productos químicos afines con estas actividades; Curtiduría Hidalgo se encuentra en la Provincia de Tungurahua y es parte del sector productivo, tiene su beneficio pues al desarrollarse investigación conjuntamente con las instituciones superiores, se genera vinculación con esta parte de la sociedad, los estudiantes, consolidándose como una empresa que no solamente produce artículos de calidad, sino también es generadora de investigación y participe en el desarrollo de estudios sobre las problemáticas que tiene la industria del cuero en el Ecuador; partiendo de eso es necesario considerar valores puntuales y la homogenización de la materia prima “bovina, serrana ecuatoriana” además generar el interés de investigación referente a estos

temas en la colectividad estudiantil de nuestra institución superior; así también al establecer estándares con las variables a trabajar y valores puntuales para la materia prima local se optimiza los tiempos y costos de producción así se mantiene la sostenibilidad de estas industrias y posicionamiento dentro de la región y el país.

Objetivos de la Investigación

General

- Determinar la curva de hidrólisis de piel bovina serrana ecuatoriana usando agentes hidrolizantes a distintas concentraciones durante el calero.

Específicos

- Realizar el proceso de pelambre y calero con diferentes concentraciones de los agentes hidrolizantes: cal y sulfuro de sodio.
- Determinar las características físicas, químicas y sensoriales del cuero en el proceso y producto terminado.
- Identificar la diferencia en relación a la sustancia piel al realizar diferentes tratamientos con los agentes hidrolizantes en la etapa de Pelambre y Calero.
- Identificar mediante pruebas sensoriales y físico-mecánicas el mejor tratamiento que se va a dar a la muestra en la etapa de calero.

Hipótesis

Hipótesis General

- Usando los valores obtenidos en la determinación Kjeldahl de la sustancia piel y las diferentes concentraciones de los agentes hidrolizantes en el calero se determina la curva de hidrólisis de la piel bovina serrana ecuatoriana.

Hipótesis Específicas

- Se puede utilizar la cal y sulfuro de sodio como agentes hidrolizantes en el proceso de pelambre y Calero.
- Con la ayuda de las normas (ASTM D 2868-17, IUP) se puede determinar las características físicas, químicas y sensoriales del cuero en el proceso y producto terminado.

- Existe diferencias en los resultados de sustancia piel al realizar distintos tratamientos de los agentes hidrolizantes en la etapa de pelambre y calero.
- La mejor formulación de los agentes hidrolizantes en la etapa de Calero para la obtención de un producto final (cuero) de características sensoriales y físico-mecánicas de alta calidad, corresponden a la formulación $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{S}$ (2%-2%), esto basado en la revisión bibliográfica

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

1.1. Antecedentes de la empresa.

Curtiduría Hidalgo es una empresa familiar fundada en 1993 por el Ing. Fabián Hidalgo y la Sra. Margarita Ruiz, dedicada a la manufacturación de cuero. Se inició con la producción de cuero para vestimenta y ahora se centra en cuero para calzado y marroquinería. La planta industrial y oficinas están ubicadas en Pisque Bajo, Sector Yacu pamba en la ciudad de Ambato, en la parte central de Ecuador.

Diseñan y producen cueros con las últimas tendencias de moda, con diferentes texturas, acabados y una gran variedad de colores, de acuerdo a las necesidades del cliente. Durante la manufacturación de las pieles usan productos químicos que cumplen con requisitos ambientales europeos (Curtiduría Hidalgo, [sin fecha]).

1.2. Antecedentes de la Investigación.

La investigación toma importancia en la etapa de Pelambre y Calero, aquí se describen los diferentes tratamientos de la piel y las concentraciones de Cal y Sulfuro de Sodio empleadas, en la actualidad los pelambres dependen del cuero terminado y su disposición final, siendo entre los más destacados el pelambre solo con sulfuro, pelambre con cal, pelambres con sustancias oxidativas y enzimáticas y el más utilizado, pelambre alcalino en una mezcla de cal y sulfuro de Sodio. El colágeno es una proteína compleja con un 18% de Nitrógeno y que puede ser hidrolizada por agua caliente y ácidos o bases, el cuero, una combinación de piel animal y materiales de curtición es más resistente a la hidrólisis que el colágeno, presenta mayor resistencia mecánica y flexibilidad (Wallace, 1931, pp. 621-630).

El pelambre y encalado existían ya desde hace mucho tiempo en las civilizaciones chinas, en el siglo 6 A.C., esto se puede afirmar con los descubrimientos en noviembre de 2006 de restos de materiales de cuero en las provincias de Hubei, China, dichos restos estaban cubiertos con pigmentos rojos y $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, así lo demostraron los análisis FT-IR y XRF (Luo et al., 2011, p. 1630).

En una investigación realizada sobre el diseño de etapa de curtición de pieles bovinas con extractos tánicos y gálicos del Guarango, se detalla de tal manera a un proceso de Pelambre y

Calero, en el que se utiliza sulfhidrato de Sodio o Sulfuro de Sodio en un 2% e Hidróxido de Calcio (cal comúnmente llamada) de 2%, estos valores de referencia y en base a la experiencia que poseen muchos técnicos curtidores, se ha podido establecer como la base para trabajar las concentraciones de los agentes hidrolizantes (Hidalgo, 2013, pp. 22-23).

La curtición nace como proceso para salvar la piel animal que de lo contrario se podría después de pocos días de la muerte del mismo. Surge entonces el objetivo a través de diversos tratamientos, de salvar algo que de otro modo se convertiría en un rechazo (Giulia, 2016, p. 36).

En la antigüedad el encalado se seguía de la siguiente forma: luego de un proceso de remoción de suciedad y grasa, las pieles eran ubicadas en pozos que contenían leche de cal, bacterias estando presentes siempre y sulfuros que se iban agregando frecuentemente, durante 3 a 18 días hasta que el pelo se deslice, es decir, pueda fácilmente ser removido (Schlichte, 2017, p. 70).

El proceso de Pelambre y Calero no es más que una hidrólisis alcalina por la utilización de álcalis además de sulfuro o sulfhidrato de sodio, en un estudio realizado por (Vallejo, Almonacid, Agudelo, & Ortíz, 2019, pp. 55-62) se describe un proceso de hidrólisis, pero este es enzimático y utiliza parámetros de trabajo, de manera similar como en nuestra investigación como lo es tiempo de reacción, pH y concentración de los agentes hidrolizantes.

Tabla 1-1: Antecedentes relacionados con la investigación

Autor	Título	Descripción	Año	Tipo	Página
Wallace, E. L.	<i>The hydrolysis of chestnut and quebracho tanned leathers by sulphuric acid</i>	Es una investigación de la hidrólisis de pieles castañas y quebrachos curtidas, usando ácido sulfúrico como agente Hidrolizante, describe igualmente métodos de análisis químico (Kjeldahl)	1931	Artículo en Revista: <i>Bureau of Standards Journal of Research</i>	621-630
Luo, Wugan Si, Yi Wang, Hongmin Qin, Ying Huang, Fengchun Wang, Changsui	<i>Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Leather material found on a 6th B. C. Chinese bronze sword : A technical study</i>	Estudio relacionado con los antecedentes de los procesos de curtidos en la antigüedad con los descubrimientos de Cal y pigmentos en pieles en localidades de China, mediante estudios FT-IR XRF	2011	Artículo publicado en Revisa Jsa con DOI: 10.1016/j.saa.2011.05.023	1630-1633

Hidalgo Viteri, Luis	Diseño de la etapa de curtición de piel bovina con la utilización del extracto tánico y gálico del guarango	Se describe el proceso de curtición de pieles bovinas haciendo uso de extractos tánicos y gálicos como alternativa a los procesos convencionales, se describe de igual manera los procesos y formulaciones de la curtición.	2013	Tesis publicada en Repositorio de la ESPOCH	22-23
Giulia, Pavan	<i>La sostenibilità nell'industria conciaria</i>	Realiza un estudio profundo sobre la industria de curtido de cueros y la sostenibilidad.	2016	Tesis Publicada en el Repositorio UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA	31
Schlichte, Anton Augustus	<i>A Study of the Changes in Skins During Their Conversion into Leather</i>	Describe las transformaciones que sufre la piel en las diferentes etapas del proceso de Curtido y las propiedades que adquiere en cada etapa.	2017	Libro ISBN: 1473340381, 9781473340381	70
Vallejo, Juan Almonacid, Leidy Agudelo, Rafael Ortiz, Óscar	<i>Evaluation of alkaline-enzymatic hydrolysis to obtain hydrolyzed collagen from tanned leather shavings</i>	Describe el proceso de Hidrólisis para obtener colágeno hidrolizado a partir de cuero rebajado wet blue	2019	Artículo DOI: 10.18273	55-62

Realizado por: Aguilar, David, 2020.

1.3. Marco Conceptual o Glosario

1.3.1. Carnaza

Carnaza. Superficie del cuero opuesto a la flor. Comercialmente este término se emplea también en algunos países sudamericanos para designar al serraje (NTE INEN, 1984, p. 1)

1.3.2. Flor

Superficie del cuero que corresponde al lado del pelo una vez que éste ha sido eliminado. Comercialmente este término se emplea también para designar el cuero flor (NTE INEN, 1984, p. 1)

1.3.3. *Cuero*

Material proteico fibroso (colágeno) proveniente de la piel animal, que ha sido tratado químicamente con materiales denominados curtientes, y que lo hacen resistente a la degradación enzimática. El curtido mejora las características físicas, la estabilidad hidrotérmica y la flexibilidad de los cueros (NTE INEN, 1984, p. 1)

1.3.4. *Cuero al Cromo*

Denominado “Wet Blue” cuero curtido con sales de cromo (NTE INEN, 1984, p. 3)

1.3.5. *Cuero de becerro*

Todo cuero vacuno cuya superficie es mayor de 1,5 m² y no excede de 2 m² (NTE INEN, 1984, p. 1)

1.4. Marco Teórico

1.4.1. *Química de la Piel*

La piel que llega al curtidor está formada por tres capas diferenciadas: la epidermis, la dermis y el tejido subcutáneo. La parte que más interesa es la dermis, la cual se constituye fundamentalmente por fibras de una proteína llamada colágeno, pero también contiene fibras elásticas, reticulina, vasos sanguíneos, nervios, células grasas y tejido muscular. La estructura del colágeno varía también entre diferentes especies y dentro de la misma especie, con la edad, procedencia, etc., del animal. “No hay dos pieles exactamente iguales”. Actualmente se conocen 19 tipos diferentes de colágeno en los vertebrados, de la mayoría se conoce la composición y secuencia de los aminoácidos constituyentes (Moreira i Prat & i Casanovas, 2002, pp. 35-40).

De acuerdo con (Sammarco, 2011b: pp. 55-57) afirma que hay varios tipos de colágeno, que distinguen entre ellos por características diversas a nivel estructural y función biológica. Hasta el momento se han identificado 22 tipos de colágeno.

1.4.2. Composición de la Piel Vacuna

La composición aproximada de una piel vacuna recién desollada es: Agua 64%, proteínas 33%, Grasas 2%, sustancias minerales 0,5% y Otros 0,5%. Estas proporciones varían según el tipo de piel. Aproximadamente el 95% de la proteína de la piel es el colágeno, llamado de Tipo I de los 19 existentes, otras proteínas son elastina, queratina, las albúminas y las globulinas. Del total de proteínas que tiene la piel aproximadamente un 94-95% es colágeno, 1% elastina, 1-2% queratina y el resto son proteínas no fibrosas. La piel vacuna posee poca grasa, de estas cantidades de grasa el 75-80% son triglicéridos (Sammarco, 2011b: pp. 55-57).

1.4.2.1. Aminoácidos y proteínas de la Piel

Las proteínas de la piel se clasifican en dos grandes grupos: Fibrosas y Globulares, las proteínas fibrosas son queratina, colágeno y elastina y a las Globulares pertenecen las albúminas y globulinas (Soler i Solé, [sin fecha], p.15).

El Colágeno está formado por la combinación de α -aminoácidos unidos entre sí por uniones amídicas llamadas enlaces peptídicos, cuando se enrollan entre si tres cadenas de una longitud aproximada de 1000 aminoácidos, se forma una molécula de colágeno o protofibrilla. El colágeno tiene cadenas laterales no polares, polares, acidas y básicas (Moreira i Prat & i Casanovas, 2002, pp. 35-40). Así la unión de protofibrillas forma un filamento, la unión de varios filamentos forma una fibrilla, la unión de varias fibrillas forma una fibra, la unión de fibras forma un haz de fibras.

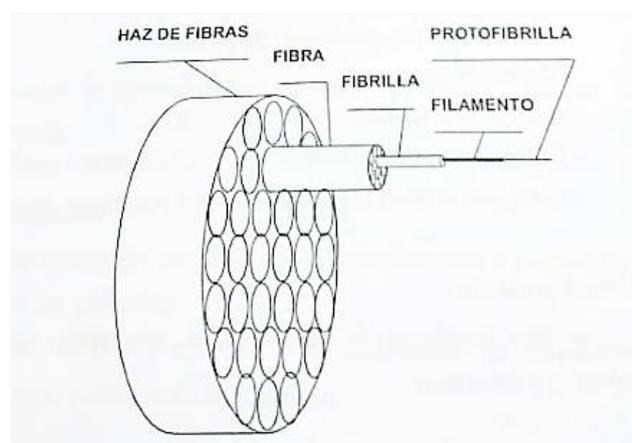


Figura 1-1. Representación de la composición de un haz de fibras y colágeno.

Fuente: (Moreira i Prat & i Casanovas, 2002, p. 37)

Entre los aminoácidos: la glicina, alanina, valina, leucina, isoleucina, fenilalanina y la prolina tienen cadenas laterales apolares. La serina, treonina, tirosina, metionina e hidroxiprolina tienen aminoácidos polares, pero no contienen grupos que se ionizan en la cadena lateral. El ácido glutámico y aspártico, así como la lisina, hidroxilisina, hidroxiprolina, arginina y la Histidina tienen aminoácidos con grupos en la cadena lateral que se ionizan (Sammarco, 2011b: pp. 55-57).

El colágeno se diferencia de las demás proteínas porque en su estructura tiene hidroxiprolina, es insoluble en agua es más reactivo químicamente que la elastina, pero menos que las proteínas globulares, a diferencia de la queratina resiste bien a la acción de agentes reductores en medio básico, pues no contiene cistina (Soler i Solé, [sin fecha], p.15).

De manera general se tienen algunas propiedades del colágeno: en el punto isoeléctrico el colágeno tiene un hinchamiento mínimo; los ácidos y álcalis diluidos producen un hinchamiento electrostático, es decir como consecuencia de su mayor capacidad de absorción de agua aumenta su volumen y peso; aumentos de concentración y temperatura, así como una prolongación del tiempo, originan un hinchamiento hidrolizante y las sustancias hidrotrópicas le aumentan el hinchamiento y disminuyen la temperatura de gelatinización, haciéndole soluble al colágeno (BASF, 1985, pp. 25-30).

El colágeno tiene un gran número de grupos ionizables ácidos y básicos en sus cadenas laterales y, por tanto, reacciona muy bien con los ácidos y las bases. Es, entonces, una sustancia anfótera. Los principales grupos ionizables son del tipo ácido carboxílico (-COOH), amino (-NH₂), hidroxilo (-OH) y sulfhidrato (-SH), según sea su pH, estarán de una forma u otra, definiendo la carga de la piel. Estos grupos ionizantes son los responsables de las diferentes reacciones químicas entre la piel y los curtientes y otros productos que se le añadan. A pH bajos, habrá más grupos cargados positivamente que negativamente y la piel es positiva, mientras que a pH altos sucede a la inversa, Así:

Tabla: 2-1: Grupos Ionizantes en la piel y sus respectivas cargas a valores de pH

	⁺ NH ₃ -P-COOH	⁺ NH ₃ -P-COO ⁻	NH ₂ -P-COO ⁻
pH del baño	0	7-8	13

Fuente: (Moreira i Prat & i Casanovas, 2002, p. 38)

Realizado por: Aguilar, David, 2020.

1.4.3. Punto Isoeléctrico de la Piel

Se llama PI al valor del pH de baño en el cual la carga global de la piel en equilibrio con el baño es nula. La piel tiene un ligero exceso de grupos básicos sobre los ácidos. Esto hace que exista de entrada, un exceso de cargas positivas y, por eso, el PI de la piel esta entre 7 y 8 (Moreira i Prat & i Casanovas, 2002, pp. 35-40) Como consecuencia del carácter anfótero que tiene la piel su carga global varía con el PH del baño en que se encuentra. En soluciones muy acidas los grupos carboxílicos se encuentran en su forma no disociada $\text{NH}_3^+\text{-P-COOH}$, y la carga total es fuertemente positiva; por el contrario, en baños muy básicos los grupos carboxílicos están disociados $\text{NH}_2\text{-P-COO}^-$, y su carga global es fuertemente negativa.. En el PI la piel presenta, además de otras propiedades: el mínimo poder de hinchamiento, el mínimo poder de combinación con los ácidos y bases, el mínimo valor de la presión osmótica y del potencial de membrana; viscosidad mínima (Sammarco, 2011a: pp. 74-82).

Cuando la piel nativa sufre un tratamiento alcalino, ejemplo un pelambre, los grupos amido se transforman casi por completo en los ácidos correspondientes (Soler i Solé, [sin fecha], p.15)

1.4.4. Hinchamiento de la Piel

El hinchamiento es útil para el curtidor, al dividir la fibra en sus fibrillas individuales, y exponer así una mayor superficie a la acción de los licores (Procter, 2017, p. 73); la piel puede sufrir dos tipos de hinchamiento: Liotrópico o hidrotrópico y Osmótico.

1.4.4.1. Hinchamiento Osmótico

Según la teoría osmótica, al agregar ácido o base a la piel de curtido, se crea un desequilibrio entre las concentraciones iónicas presentes en el interior de la piel. En consecuencia, se produce una afluencia de agua para equilibrar las concentraciones. Por ejemplo, cuando se agrega ácido clorhídrico a la piel en tripa los iones de hidrógeno se fijan a grupos amino de proteínas y, por esta razón, se determinará una concentración de iones de cloruro que es mayor que la de los iones de hidrógeno, dando como resultado una mayor presión osmótica dentro de la piel. Será mayor cuanto mayor sea la diferencia en las concentraciones entre los dos iones. Para evitar el hinchamiento osmótica, la concentración de iones de cloruro en el exterior de la piel debe al menos igualar la del interior de la piel. La consecuencia de este tipo de hinchamiento en la fibra da como resultado una disminución en la longitud y un aumento en el diámetro de la fibra de éste. El fenómeno puede ser reversible o irreversible dependiendo de las concentraciones de los ácidos

o bases utilizadas y el tiempo de contacto de las pieles con ellos. La hinchazón alcalina que ocurre en el encalado es reversible. Al eliminar la causa que lo produjo, la hinchazón desaparece y la piel vuelve a sus condiciones iniciales, ya que en este caso los enlaces transversales, que intervienen en la estabilización de la estructura de la proteína, aún no se han dividido. En la fase posterior de Desencalado, durante la cual hay una disminución del pH de la piel, se elimina el agua previamente absorbida y la hinchazón retrocede. Si, por otro lado, se produjera hinchazón ácida, sería irreversible durante el Piquelado y causaría la destrucción de la piel. Hinchamiento máximo se da en un valor de pH de 2.5 (Sammarco, 2011a: pp. 74-82).

El Hinchamiento osmótico está influenciada por varios factores, entre ellos los más importantes: el pH de la solución en la que se sumerge la piel, la concentración de las sales y el grado de reticulación de las fibras.

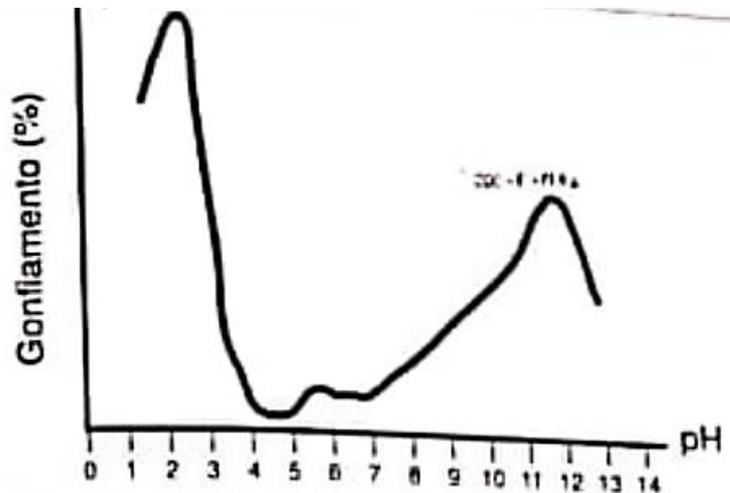


Figura 2-1. Hinchamiento de la piel en% según el pH de la piel

Fuente: (Sammarco, 2011a: p. 80).

La figura muestra un mínimo a valores de pH entre 4.5 y 5.0, en el punto isoeléctrico del colágeno, y dos máximos, uno en un ambiente ácido a pH 2.5, el otro en medio alcalino a pH 11.7

Analizando la tendencia del hinchamiento se notan los siguientes aspectos:

- Crece más rápido y más intensamente en un ambiente ácido que en un ambiente alcalina.
- Crece a medida que el pH disminuye hasta alcanzar el máximo a un pH de 2.5 y luego disminuye por debajo de este valor;
- Aumenta al aumentar el pH hasta el pH máximo de 11.7 y luego disminuye por encima de este valor.

A valores de pH inferiores a 2.5 y superiores a 11.7, el hinchamiento retrocede ya que ni los iones H ni los iones OH encuentran sitios de unión, respectivamente en los grupos -COO (todos asociados con un pH de 2.5) y en el grupo -NH₃(todos presentes como -NH₂, a un pH de 11.7). Para evitar el hinchamiento osmótico se añade una sal neutra al baño, normalmente NaCl (Sammarco, 2011a: pp. 74-82).

1.4.4.2. Hinchamiento Liotrópico

Se produce por las interacciones de iones y las moléculas con un grupo no iónico de la proteína. En particular, interactúan con las aleaciones de hidrógeno de cadenas poli peptídicas. Los puentes de hidrógeno se dividen, la abertura de la estructura de la proteína determina la penetración del agua, y la consecuente inflación. A nivel físico la fibra aumenta de grosor, pero no disminuye su longitud. Cuando se produce este hinchamiento, es irreversible y se determina en la piel, que lo sufre, una pérdida de sustancia dérmica, que puede ser empujada a la degradación de esta, si la acción de los agentes lio trópicos perduran en el tiempo. Un agente lio trópico típico es cloruro de calcio, compuesto de puentes de hidrógeno que consolidan la estructura de colágeno.

Eliminando la causa de hinchamiento lio trópica la proteína no regresa a la condición inicial. Los agentes Liotrópico más comunes están representados por sales, cuya acción más o menos marcada depende de la naturaleza de los cationes y aniones que los constituyen (Sammarco, 2011a: pp. 74-82).

1.4.5. Desnaturalización de la Piel

La desnaturalización consiste en la pérdida total o parcial de la conformación nativa que tienen las proteínas. Pueden ser térmica o química y la protofibrilla se convierte en una mezcla compleja de cadenas poli peptídicas flexibles (Moreira i Prat & i Casanovas, 2002, p. 37).

1.4.6. Etapas de una Curtiembre

1.4.6.1. Ribera

En esta etapa hay que considerar aspectos como: la disposición de la materia prima, pueden ser pieles frescas o completamente saladas y secas; de esto dependerá el tiempo de remojo de las pieles en el bombo, la función principal en esta etapa es la eliminación de impurezas que tenga la materia prima, así también las pieles conservadas con sal adquieren la naturaleza similar a la que

tenían en el animal, antes de su sacrificio. Los agentes químicos comunes en esta etapa son los Tensoactivos que ayudan a conseguir el fin antes mencionado (Jordán, 2011, p. 8).

1.4.6.2. Encalado

En esta etapa se produce el pelambre y Calero, por un lado se busca eliminar el pelo y dermis y por otro el aflojamiento de las fibras de colágeno, para ello se utilizan agentes químicos como el sulfuro de sodio o Sulfhidrato de Sodio en combinación con la cal, pero también se usa enzimas y sales minerales (Jordán, 2011, p. 9).

1.4.6.3. Descarnado Y Dividido

Son operaciones mecánicas en las cuales primero se retira de la piel tejido subcutáneo, grasas o tejidos indeseados, para luego en el dividido separarlas en dos partes, una llamada flor y el otro cerraje, en ambas operaciones se utilizan cuchillas (Jordán, 2011, pp. 9-10).

1.4.6.4. Desencalado

La principal función de esta etapa es la eliminación de la cal y otras sustancias alcalinas presentes en el seno de la piel, debidos a los procesos previos, pelambre y calero; aquí se disminuye el hinchamiento y se produce morbidez de la estructura dérmica de la piel, así lo describe (Meléndrez, 2019, p. 13) tomado de Gonzáles (2004, p. 34), la finalidad del Desencalado es llegar a valores de pH aproximados a 9, para luego mediante una purga proceder a la utilización de ácidos en el Piquelado.

1.4.6.5. Piquelado

La función es acidular el pH a valores aproximados a 2,5 y 3, esto para que se facilite la penetración de las sales curtientes y se entrelacen con las fibras de colágeno, se utilizan para esto sustancias salinas y ácidos, que dependen directamente del agente curtiente a ser utilizado y el producto final deseado (Meléndrez, 2019, p. 13)

1.4.6.6. Curtido

Se realiza incorporando sales básicas de cromo en un pH +7. Las sales que actúan como curtientes se desdoblán por hidrólisis, dando origen a productos coloidales que penetran en la piel y, se combinan con ella, también se puede realizar con taninos vegetales y gálicos, al final del proceso el pH se encuentra entre 3,5 y 4 (Barreto, [sin fecha], p. 6). El producto de este paso se lo conoce como Piel curtida o WET BLUE.

1.4.6.7. Escurrido

Aquí se extrae el agua que queda remanente en el cuero curtido, mediante operaciones mecánicas.

1.4.6.8. Rebajado

El objetivo final es proporcionar un valor homogéneo de espesor a toda la piel mediante operaciones mecánicas; este calibre varía dependiendo el producto terminado que se desee, aquí se debe trabajar a la humedad como una variable de interés, especialmente entre un 60 % es lo más recomendable para que la máquina especializada no tenga inconvenientes (Meléndrez, 2019, p. 15).

1.4.6.9. Neutralizado

La finalidad es asegurar que los agentes curtientes y re curtientes penetren en su mayor cantidad hacia el interior de la piel, este proceso se realiza mediante el uso de ácidos débiles como el ácido fórmico o acético.

1.4.6.10. Engrase

El fin de esta operación es lubricar las fibras de cuero para obtener un cuero acabado que no sufra fragmentación al secarse, además presente flexibilidad y tacto de un cuero de calidad. Se utiliza generalmente grasas aniónicas como: sulfonados, sulfitados, sulfo clorados, sulfatados, etc. y catiónicos como compuestos de amonio cuaternario; se adicionan en agua caliente para que se disuelvan en el bombo donde se esté operando (Meléndrez, 2019, pp. 16-17).

1.4.7. Pelambre y calero

Dentro de la industria el pelambre alcalino a base de cal apagada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y sulfuro de sodio es el que predomina en la actualidad. El objetivo del calero no es solo remover el pelo, sino también del aflojamiento de los haces de las fibras, mayor superficie está expuesta y es así que los agentes curtientes son tomados fácilmente (Schlichte, 2017, p. 70).

La depilación es provocada de la rotura del puente disulfuro de la Cistina, constituyente de la queratina, por sustancias químicas o enzimáticas o de la acción de bacterias proteolíticas. La apertura de la estructura fibrosa está determinada por el hinchamiento controlado del colágeno y de la remoción hidrolítica de la proteína interfibrilar. Del grado de apertura de la estructura dérmica dependen la mayoría de las propiedades de un cuero terminado: la firmeza de la flor, la elasticidad, suavidad, plenitud, resistencia mecánica, etc. Los productos utilizados ampliamente a nivel industrial son el sulfuro de sodio y el sulfhidrato de sodio como agentes depilantes y el hidróxido de calcio que tiene la capacidad de aflojar y abrir el tejido fibroso. El hidróxido de calcio actúa sobre todo como agente de apertura de la estructura fibrosa y al mismo tiempo es capaz de regular el hinchamiento de la piel (Manzo, 1999, p.113).

Mientras más alto sea el pH en los baños de pelambre tenemos un mayor y más rápido hinchamiento, como una penetración de agua, primero entre las haces de fibras de la piel, después entre fibras y por último entre fibrillas. Esta agua dentro de la piel es mecánicamente o físicamente fácil de sacar (Melgar, 2000, pp. 15-25)

1.4.8. Aspecto práctico del Calero

En la industria se utiliza $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 30 a 45 Kg por metro cubico de agua en los baños frescos, en los ya usados se agrega un 10% de cal basado en el peso de la piel, garantizando el exceso de la misma. La combinación de cal con sulfuro de sodio forma una serie de intercambios químicos, dando como resultado un efecto de pelambre reforzado, con grandes efectos positivos para el tratamiento de las pieles. Para pelambres hinchantes se agrega todo el sulfuro al principio, para pelambres con hinchamiento suave, echar 2 o 3 partes del sulfuro, la primera al inicio; la segunda y tercera en las 5 horas siguientes, para éstos se presenta la alternativa de usar sulfhidrato de sodio en vez de sulfuro. Los porcentajes se calculan sobre el peso de cuero verde salado. En tambor, el flote varía desde en seco 20% hasta un 200% de agua, la cal se agrega entre 1 y 3% y el sulfuro entre un 0.5% a 2%, el sulfhidrato entre 0.5% y 1.5% (Melgar, 2000, pp. 15-25).

En bibliografía italiana se tiene la formulación de un proceso industrial estándar de calero, con destrucción del pelo, en pieles bovinas saladas frescas. ¹

Tabla 3-1: Calero con Destrucción de pelo de pieles bovinas saladas frescas. % peso bruto; velocidad del bombo 2-3 giro/min.

fase	+	%	Prodotto	°C	Dil	Tempo (min)
<i>Scolare il</i>	+	35	<i>Acqua</i>	24		20
<i>50% del</i>	+	1,2	Ca(OH) ₂			20
<i>bagno di</i>	+	1	NaHS			30
<i>rinverdi</i>		1	Na ₂ S			
<i>mento</i>		0,15	Tensoactivo		1:4	Rot.30, Fermo 30
		1,2	Ca(OH) ₂			50
		1	Na ₂ S			20
		20	<i>Acqua</i>	24		
		1,2	Ca(OH) ₂			60
		1	Na ₂ S			15
		15	<i>Acqua</i>	24		60
		0,15	NaOH		1:10	In aut x 16h Rot 10', Firme 60'
<i>Scolare</i>		150	<i>Acqua</i>	24		
		0,15	Tensoactivo		1:4	20
<i>Scolare</i>		150	<i>Acqua</i>	22		
		0,15	Poli fosfato		1:4	20

Descarnado Y Dividido

Fuente: (Manzo, 1999, p.113)

Realizado por: Aguilar, David, 2020

Entre los productos auxiliares empleados, los humectantes aniónicos tienen el propósito de emulsionar la grasa natural saponificable por álcalis, la soda cáustica intensifica la saponificación y regular el hinchamiento y la apertura estructural de la piel, mientras el poli fosfato impide el fenómeno de la carbonatación, es decir la formación de carbonato de calcio por reacción entre la cal libre presente en la piel y el anhídrido carbónico del aire:



La eventual formación de carbonato de calcio se manifestaría en forma de manchas blanquecinas, que ya no pueden ser eliminadas, por el contrario, se destacan claramente después de la operación de tinturado de la piel (Manzo, 1999, p.114).

¹ *Scolare* (drenar); *bagno di rinverdimento* (baño de ribera)

1.4.9. La Depilación

En la antigüedad se utilizaba el método de depilación por putrefacción, que consistía en dejar las pieles en lugares cálidos y húmedos, con una ligera salazón, teniendo una acción muy irregular por lo que se lo ha dejado de practicar (Procter, 2017, p. 73).

El sistema de remoción del pelo se divide en dos grupos: el primero comprenden métodos que promueven el ataque directo del pelo con la consecuente destrucción de su estructura.

El segundo comprende métodos que se basan en el ataque de la raíz y de la inmunización del tallo del pelo; por lo tanto puede ser recuperado casi intacto del baño de calero por filtración o ser eliminado con acción mecánica (Manzo, 1999, p.114).

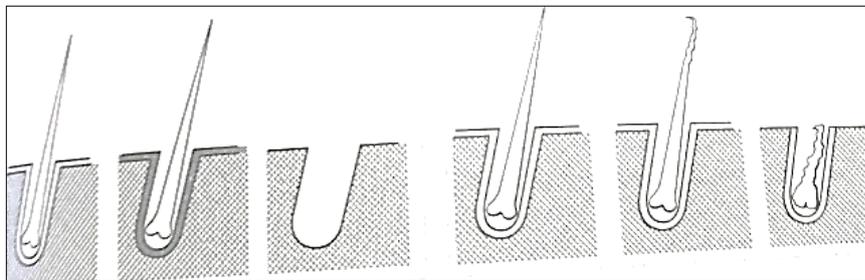


Figura 3-1. Representación de acción del agente depilante en un calero con recuperación de pelo (izquierda), destrucción del pelo (derecha)

Fuente: (Manzo, 1999, p.114)

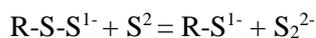
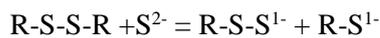
En el bulbo piloso se encuentra la raíz del pelo que contiene la proteína soluble, las llamadas queratinas suaves; el tallo del pelo, de diámetro relativamente firme, está constituido de un tipo de queratina inerte constituida por lazos transversales; la punta del pelo tiene un diámetro que se adelgaza. La acción de los productos químicos es del todo diferente en las tres áreas. En el folículo no se tiene una estructura inerte, el tallo mucho más inerte, es poco atacable por el producto químico. El comportamiento del pelo hacia los álcalis y los agentes reductores, varía definitivamente, dependiendo de la fuerza del agente reductor así como del área específica del pelo implicado (Manzo, 1999, p.115).

Si se usa un tratamiento reductor muy débil, por ejemplo una cantidad baja de sulfhidrato de sodio en presencia de cal, agregando ésta última al inicio del tratamiento, el efecto del álcali será dominante. En ese caso se produce la hidrólisis de la queratina suave en el folículo del pelo, que permite la remoción de la raíz sin causar acción química significativa en el tallo y en la parte superior. En el caso de un calero más intenso en el cual se emplea gran cantidad de fuerte agente

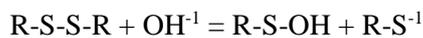
reductor como el sulfuro sódico, hay la ruptura del enlace S-S de la cistina; la acción inicia en la punta del pelo y se destruye progresivamente hasta la raíz (Manzo, 1999, p.115).

1.4.9.1. Mecanismo de acción del sulfuro

La ruptura del puente cistinico y por la tanto la depilación producida, depende, de acuerdo a la sustitución nucleofílica por parte del sulfuro.



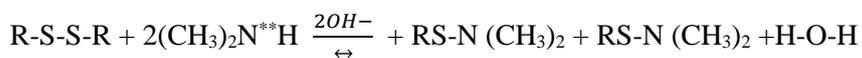
Según otros autores los iones OH⁻ reaccionarían con el puente de sulfuro a través de un mecanismo de sustitución nucleofílica.



R-S-OH derivado del ácido sulfanílico, en presencia de ion sodio, daría luego la sal de sodio correspondiente, que reaccionaría según la reacción indicada a continuación:



Las últimas dos reacciones ocurren lentamente en presencia de sulfuro de sodio o sulfhidrato, por lo tanto la sustancia alcalina, en concentraciones elevadas, dan solo una depilación más lenta. Por lo contrario si tratamos a la piel con soluciones alcalinas a elevadas concentraciones en baño de ribera, antes de agregar el sulfuro o el sulfhidrato, ya no se puede realizar la depilación completa, incluso agregando notables cantidades de sulfuro y sulfhidrato. El mecanismo de sustitución nucleofílica explica también la acción depilante de la dimetilamina (Manzo, 1999, p.117).



Pieles suspendidas en soluciones de sulfuro de sodio del 2 al 3 por ciento se tienen sin pelo rápidamente (Procter, 2017, p. 73).

1.4.10. El Encalado

La apertura de la estructura fibrosa se debe a la roturas pronunciada de los puentes de hidrogeno y la solubilización de la proteína interfibrilar. Una apertura estructural demasiado fuerte produce

un cuero terminado muy suave y elástico; al mismo tiempo se produce una pérdida elevada de sustancia dérmica y crece la probabilidad de haber la soltura de la flor, lados muy huecos y empeoramiento de la resistencia física-mecánica.

Al contrario un ablandamiento de la estructura de colágeno demasiado débil, contribuye a obtener un cuero con la flor fina y firme, con mejores lados, pero con una suavidad, elasticidad y plenitud insatisfactoria, generalmente demasiada plana y en el caso extremo vacío y envuelto.

Es notorio que el grado de apertura del colágeno está relacionado con el alcance del hinchamiento y la turgencia que la piel sufre en el calero. Precisamente cuanto más pequeños son estos dos valores, en particular la turgencia, mucho más grande será la apertura estructural de la piel y por tanto más suave y elástico será el cuero. La turgencia, en definitiva, es el estado final del hinchamiento.

El hinchamiento y la turgencia a su vez dependen del valor final del PH del baño de calero, de la naturaleza del catión presente en ellos y de sus cantidades mutuas y precisamente: cuanto más elevado sea el pH de encalado mucho más pronunciado es el hinchamiento y la turgencia.

Mientras mayor sea la concentración de ion sodio respecto de los iones de calcio en el baño de encalado, mucho más elevado serán el hinchamiento y la turgencia.

Aumentando la cantidad de cal respecto al sulfuro de sodio en el baño del encalado, la proporción de colágeno de calcio aumenta con relación a los de sodio. El aumento de la cal determina por lo tanto una disminución de la turgencia y consecuentemente una apertura estructural de la piel más fuerte. El cuero resultara más suave, más elástico y en casos extremos presenta una mayor plenitud, fija una mayor cantidad de cromo y grasa. En el encalado en el cual se emplea por lo contrario elevadas cantidades de sulfuro tiende a dar un cuero con flor fina y lisa, compacta y firme pero la elasticidad no es del todo satisfactoria (Manzo, 1999, p. 125).

A valores de pH en el calero inferiores a doce se obtiene un cuero rígido y envuelto, signo de una apertura estructural demasiado baja. Por lo tanto se puede afirmar que un buen ablandamiento se basa según lo siguiente: El valor final del pH del baño del encalado debe ser suficientemente alto, no inferior a 12; por encima de este hinchamiento mínimo, la apertura estructural comienza a declinar porque a medida que el hinchamiento crece, aumentará también la turgencia (Manzo, 1999, p. 125).

El sulfuro de sodio, al contrario de la cal, causa un aumento del hinchamiento y de la turgencia. El sulfhidrato genera, en cantidades equivalentes respecto al sulfuro, la mitad de los iones sodio

y el pH del baño aumenta muy poco. El añadido de soda caustica al baño del encalado, tanto por el aumento del pH como de la concentración de iones de sodio aumenta tanto el hinchamiento como la turgencia y generalmente ésta viene empleada en cantidades más limitadas (0,2-0,3%). Un hinchamiento demasiado pronunciado, así como afecta la apertura estructural, obstaculiza la completa remoción del pelo y las arrugas del cuello se vuelven prominentes (Manzo, 1999, p. 125).

1.4.10.1. Influencia del encalado en el punto isoeléctrico del colágeno

El punto isoeléctrico del colágeno nativo es cercano a un valor de pH 7,5; después de encalado estándar se mueve a pH=5. La disminución del punto isoeléctrico en el encalado es una consecuencia de la hidrólisis por los álcalis, sobretodo de la cal de grupos amídicas de los restos de glutamina y asparagina de la cadena lateral del colágeno, con formación de nuevos grupos carboxilos. Al aumentar el tiempo y cantidad de cal, aumenta la fijación del cromo por parte de la piel (Manzo, 1999, p. 125).

1.4.10.2. Parámetros que influyen en el Encalado

La tendencia del encalado viene dado así como por la sustancia química y la modalidad de empleo también de la temperatura, duración del baño, agitación mecánica y duración del proceso (Manzo, 1999, p. 125).

- **Temperatura y pH.**

La solubilidad de la cal, y en consecuencia la resistencia del licor de cal, disminuye con el aumento de la temperatura, pero su acción disolvente sobre la sustancia de la piel aumenta mucho, es mejor trabajar las limas aproximadamente a la temperatura normal de 20 ° C (Procter, 2017, p. 73).

Al aumentar la temperatura disminuyen tanto el hinchamiento como la turgencia, se intensifica por lo tanto la apertura de la piel pero al mismo tiempo aumenta la pérdida de la sustancia piel. A un valor de 30°C se tiene una cierta solubilización del colágeno, en dos días cerca del 5% de la proteína está disuelta. Por esto en el encalado se opera una temperatura de baño no superior a 25°C, el producto de encalado penetra más homogéneamente en secciones, se obtiene una piel

más limpia, menos arrugada y teñible más uniformemente (Manzo 1999), por otra parte a un pH mayor de 10 se produce hinchamiento pero entre pH 5 y pH 9, hay muy poca hinchazón. Si el pH de toda la piel es disparejo, el resultado es la deformación y dentro de la piel aparecen tensiones.

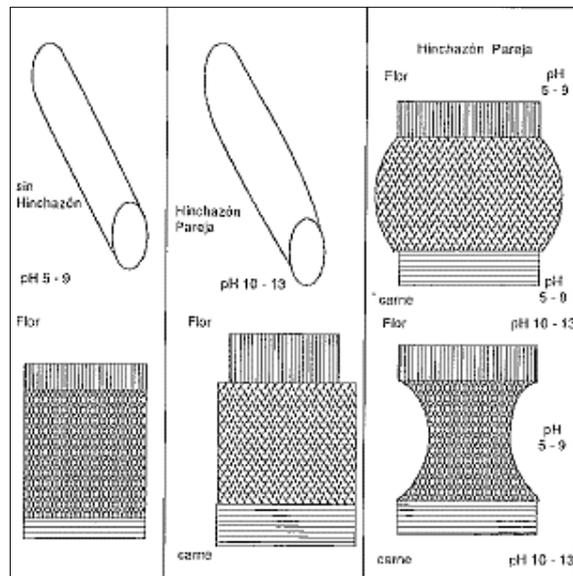


Figura 4-1. Relación del pH con el hinchamiento de la piel durante el Calero

Fuente: (Melgar, 2000, p.17)

- **Duración del baño.**

Al disminuir la duración del baño del encalado, disminuye el hinchamiento y la turgencia, la velocidad de penetración de los agentes químicos aumenta y la destrucción completa del pelo sucede más rápidamente por la mayor concentración de la sustancia depilante. Sucesivamente se agrega el agua para obtener un hinchamiento homogéneo en todas las secciones y una adecuada apertura estructural. Al inicio del proceso existe una diferencia de pH entre la parte externa, flor o lado de carne y la parte interna, por el contacto con el baño de encalado. Por tanto es conveniente iniciar el encalado en baño bastante restringido y solo después de completar la acción de los álcalis, se debe extender la flota. A diferencia del sistema tradicional, se trabaja con pH de 9.5-10 y por tanto no se obtiene un desbalance de alcalinidad muy marcado entre el baño de encalado y la sección interna de la piel (Manzo, 1999, p.124).

- **Agitación Mecánica.**

Las pieles hinchadas o en estado de turgencia son muy delicados a los efectos mecánicos, por lo tanto el movimiento debe ser muy suave. Cuando se usa tambor, es necesario que sea más ancho que alto, se debe tener tablas en vez de estacas; la velocidad debe ser 1 o 2 Rev /min. El movimiento debe de hacerse cada 1 o 2 horas durante 10 a 15 minutos (Melgar, 2000, pp. 15-25), esta afirmación también se comprueba de acuerdo a (Manzo, 1999, p.124), girar el bombo en marcha lento después de una rotación avanzada al inicio del proceso cuando aún se tenía la piel con pelo; esto se debe hacer por 5-10 minutos cada hora en una duración de 20-24 horas, pero cuando se trabaja con pieles particularmente delicadas. La rotación del bombo favorece la penetración de los productos al interior de la sección de la piel y por lo tanto acelera la condición de uniformidad del pH en varias zonas de la piel. La consecuencia es un hinchamiento homogéneo y una depilación más rápida y completa. Además la rotación continua provocaría por fricción un aumento de temperatura a valores demasiado elevados, por lo que se sugiere realizar tiempos de encalado estáticos (Manzo, 1999, p.125). Mediante el empleo de tambores, todo el proceso de encalado puede llevarse a cabo en cinco o seis horas (Procter, 2019, p. 139).

1.4.11. Análisis Químico (WET BLUE)

1.4.11.1. Determinación de la Sustancia Piel

Si suponemos que toda la sustancia de piel disuelta podría haberse hecho cuero, la peor pérdida en el cuero solo encalado hasta el punto de desenredar es inferior al 3,5% sobre el posible total; y debe recordarse que al menos una parte de esto consiste en materia de epidermis disuelta, que por ningún método posible podría haberse convertido en cuero (Procter, 2017, p.73).

Dentro de los controles que se realiza al cuero, en especial para el control químico después del encalado, existe la sustancia piel disuelta, la misma que se describe bajo el método Kjeldahl, después de una acidificación y evaporación, así se describe el capítulo 30 (Bennett, 2017, p. 390); para otros autores (Procter, 2019, p. 139), si el cuero se seca, se pulveriza finamente por raspado, y el nitrógeno se determina por combustión, ya sea con cal sodada (método de Will y Varrentrapp), o con óxido de cobre (Dumas), la sustancia de la piel se puede calcular. Según: (Ozgunay, Colak, Mutlu, & Akyuz, 2007, pp. 867-873) la determinación de Nitrógeno con el método Kjeldahl nos da la idea acerca de las proteínas como el principal componente del cuero y los efectos de los procesos del

cuero en las mismas. Reimer descubrió que la piel sin pelo secada a 110 ° C contenía 51.43 por ciento de nitrógeno. La sustancia, a la que llamó "coriina", era fácilmente soluble por los álcalis, pero insoluble en ácidos diluidos, aunque en algunos casos se hinchaba y dividía tan finamente que parecía casi como disuelto; propone la siguiente ecuación como representación de su relación con la fibra oculta.

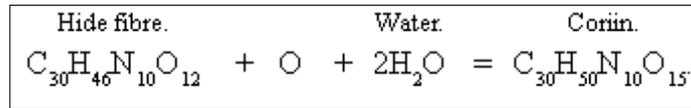


Figura 5-1. Ecuación: relación de "Corina" con la Sustancia Piel.

Fuente: (Procter, 2019, p. 139)

1.4.12. Análisis Físico Mecánico del cuero Acabado (Engrasado)

1.4.12.1. Resistencia a la Tensión

Es una prueba físico mecánica de importancia para la valoración de un cuero acabado, pues nos permite determinar la resistencia que estos poseen al rompimiento de sus fibras. Se calcula la resistencia a la tensión mediante una relación entre la fuerza aplicada por el espesor y el ancho de la probeta, cuyo límite mínimo permisible de resistencia a la tensión que deben presentar los cueros terminados es de 1500 N/cm², según la norma IUP 6 (Meléndrez, 2019, p. 23).

1.4.12.2. Porcentaje de elongación

La norma IUP 6, de igual manera se encarga de determinarla, se relaciona directamente con la resistencia a la Tensión de forma directamente proporcional. Se conoce como el grado de estiramiento que soporta el cuero al aplicar una fuerza a los extremos de la probeta en diferentes direcciones hasta su rompimiento o deformación. La norma establece que el límite mínimo permisible que debe poseer los cueros terminados es de 40 %, caso contrario, los cueros presentan una mala calidad y un menor tiempo de vida útil (Meléndrez, 2019, p. 23).

1.4.12.3. Lastometría

La Norma IUP 9 es la encargada de determinar esta propiedad, la misma determina la aptitud del cuero en relación a la fisura o rompimiento que se produce en la flor, utilizando un lastómetro.

El proceso detalla el siguiente procedimiento: se coloca en una probeta de forma circular en el lastómetro y se aplica una presión en el cuero hasta el rompimiento de la flor, así obtendremos mediante una fórmula un valor en mm a partir del valor de presión aplicada; el límite mínimo permisible debe de ser 7 mm.

1.4.12.4. Temperatura de Encogimiento

La temperatura de contracción se determina observando la temperatura a la cual una tira de cuero comienza a curvarse dentro del agua a distintas temperaturas, comenzando desde 50°C hasta 100°C, durante 3 minutos en cada grado de temperatura. La norma NTP ISO 3380:2009, establece un método de ensayo para determinar la temperatura de contracción del cuero hasta 100 °C. Este método de ensayo es aplicable a todo tipo de cueros (Alvarez, 2018, p. 46).

1.4.13. Análisis Sensorial

1.4.13.1. Llenura de Flor

Determina cualitativamente si el cuero está vacío o lleno, demostrando así la calidad del cuero; un cuero vacío se describe como aquel en el que los productos químicos incorporados durante el proceso no se encuentran entrelazados con la estructura fibrosa, es decir no han penetrado en la piel, o si lo hicieron solamente se han fijado en la parte superficial de la misma, toma sentido entonces la diferencia en un cuero considerado lleno. Esta prueba se realiza con personas que conocen de la materia de curtiembre y cuya experiencia es satisfactoria; se realiza cuando al cuero se lo toma por los extremos y se lo dobla formándose una curvatura, en función de cuán pronunciada se encuentre ésta, será la calificación; si la curva es pronunciada la llenura es excelente, existiendo ponderados que van del 1 al 5, siendo 1 de baja calidad y 5 de excelente calidad.

1.4.13.2. Blandura

Esta prueba se combina con otra prueba sensorial que es el tacto y está relacionada con la suavidad de la flor, se realiza con un operario de experiencia quien coloca sus dedos por toda la parte superficial del cuero y además arruga el cuero terminado para determinar mediante el tacto si es duro o suave; un cuero muy blando se rompe y sufre daños en la fabricación de un producto; todo está relacionado con el artículo que se desea elaborar, para calzado la blandura debe ser muy baja.

La condición para determinar si un cuero es blando o no tiene su vínculo con las sustancia engrasante aplicada (Meléndrez, 2019, p. 25).

1.4.13.3. Soltura de Flor

Esta prueba se realiza igualmente con personal calificado y de experiencia, quien agarra el cuero de los extremos y lo dobla hacia el interior; permite determinar si hay la formación de arrugas en el lado flor del cuero, si se forman arrugas, la soltura de flor es evidente y la escala de calificación es inversamente proporcional al de las pruebas anteriores; siendo 5 a cueros que presenten una menor soltura de flor, es decir tienen mayor calidad y un valor de 1 a cueros con una soltura de flor mayor.

1.4.14. Normativa

1.4.14.1. Análisis de Cuero Wet Blue

Para el análisis químico se utilizara la normativa ASTM D 2868-17, esta normativa americana permite determinar el porcentaje de nitrógeno y sustancia piel de las muestras de Cuero Wet blue o wet White, para ello describe tres procesos importantes la digestión, la destilación y la titulación, y hace uso de equipos como Macro Kjeldahl, micro Kjeldahl y Kjeltex automáticos, todos con la misma finalidad. La precisión en los resultados tiene mucha importancia ya que este método se basa en un estudio inter laboratorio de D 2868 en el 2008 con la participación de 4 laboratorios certificados y cuya declaración de precisión se determinó a través de examinación estadística de 29 resultados analíticos procedentes de los laboratorios para tres tamaños de material de cuero (ASTM International, 2017, pp. 1-6).

1.4.14.2. Análisis Físico Mecánico

Tabla 4-1: Pruebas Físico-mecánicas para el cuero acabado (Engrasado)

No IUP	Norma ISO	Nombre de Ensayo	Descripción
IUP 2 (2017)	ISO 2418:2017	Cuero. Ensayos químicos, físicos, mecánicos y de solidez. Localización de la zona de toma de muestras.	La norma determina la muestra de cuatro maneras: <ul style="list-style-type: none"> • Enteras o medias pieles • Cuellos

			<ul style="list-style-type: none"> • Crupones • Flancos
IUP 4 (2016)	ISO 2589:2016	Medición del espesor.	La medida de espesor de un cuero depende de factores como la presión y el tiempo durante el cual se ejerce dicha presión.
IUP 6 (2011)	ISO 3376:2011	Determinación de la resistencia a la tracción y del alargamiento	Se verifica la resistencia del cuero en cuanto a la intensidad de tracción y a la elongación porcentual, cuando son sometidos al test en la máquina de tracción por carga específica y en el punto de ruptura.
IUP 9 (2015)	ISO 3379:2015	Determinación de la estabilidad superficial y resistencia de la capa de flor.	Verifica la medida de distensión y de resistencia de la capa flor por el test de ruptura.

Fuente: (AQEIC, [sin fecha])

Realizado por: Aguilar, David, 2020

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO.

2.1. Tipo y Diseño de Investigación.

La investigación realizada es de tipo técnica y experimental, pues en base a bibliografía de diferentes autores e investigaciones y de la experiencia de una empresa curtidora se establecen las formulaciones para el tratamiento en la etapa de Pelambre y Calero, para obtener muestras de wet Blue y someterlas a un análisis Químico, y posteriormente con las etapas de post curtición y analizando las pruebas sensoriales y físico químicas, establecer la mejor formulación.

2.1.1. *Método Deductivo*

A partir de premisas particulares se llega a una conclusión general, esto es que a partir de fuentes bibliográficas referidas a investigaciones y artículos sobre la incorporación de sustancias depilantes en la etapa de Encalado se ven relacionadas algunas propiedades físicas, mecánicas y Químicas del cuero ya sea wet blue o acabado, por ello se realiza experimentación en las concentraciones de las sustancias Hidrolizantes utilizadas en el pelambre y Calero para llegar a obtener conclusiones y juicios de valor.

2.1.2. *Método Inductivo*

Igualmente se establece este método ya que si se conoce que durante el análisis químico, el experimento que menor cantidad de sustancia piel consume es el más adecuado, esta premisa deberá comprobarse con el resultado de las pruebas sensoriales y físico- mecánicas, así igualmente se obtendrán juicios de valores y conclusiones sobre las variables que afectan dichas propiedades en el cuero.

2.1.3. *Método Experimental*

El diseño de investigación a realizar es experimental, obteniendo datos con la prueba de Kjeldahl de sustancia piel de las muestras de cuero (Laboratorio de Bromatología) y resultados de análisis subjetivos y físico-mecánicos de las distintas pruebas del cuero terminado. La investigación

también es exploratoria, puesto que se encuentra con un problema no bien definido y eso conlleva al investigador a rediseñarla, recolectando datos y estudiando bibliografía para localizar mejores resultados.

2.2. Enfoque de la Investigación

El enfoque de la investigación es cualitativo y cuantitativo, pues se obtendrán datos cualitativos con las pruebas sensoriales realizadas en la empresa con personal de experiencia en tema de Curtiembre; y los datos cuantitativos que corresponden a los valores de las pruebas químicas y Físico mecánicas.

2.3. Identificación de Variables

2.3.1. Variable Dependiente

Dentro de estas variables se encuentran a aquellas correspondientes a las diferentes pruebas realizadas al cuero Wet Blue y terminado.

- Análisis Químico: % sustancia Piel (Norma ASTM)
- Análisis Físico-mecánico: Temperatura de Contracción, Resistencia, Tracción y Lastometría
- Análisis Sensorial: Tacto, Blandura, Llenura (Personal de experiencia en Curtiembre)

2.3.2. Variable Independiente

Corresponden a las concentraciones de los agentes Hidrolizantes utilizados en la etapa de Pelambre y Calero, manteniendo constantes las concentraciones en 2% de sulfuro de sodio y aumentando progresivamente en 0,7% las concentraciones de Cal, así se tienen 4 tratamientos. También se incluyen a las variables relacionadas a los aspectos prácticos del Calero, como lo es la velocidad de giro, el tiempo de permanencia en el bombo, la temperatura y pH del baño.

2.4. Operacionalización de Variables

2.4.1. Operacionalización de Variables

La presente tabla demuestra la operacionalización de variables del trabajo de Investigación.

Tabla 1-2: Operacionalización de variables para la determinación de la curva de Hidrólisis de Piel Bovina Serrana ecuatoriana.

Variable	Concepto	Indicador	Instrumento
Dependiente			
pH (Etapa de Calero)	Medición del potencial de Hidrógeno	Nivel de acidez	Tiras de pH, pH metro, Fenolftaleína, Verde de Bromo cresol
% N₂	Cantidad de nitrógeno presente en una cantidad de muestra de cuero.	Porcentaje	Equipo Kjeldahl
% Sustancia Piel	Es un término que relaciona el producto entre un factor 5,62 y el % de Nitrógeno.	Porcentaje	Equipo Kjeldahl
Resistencia al Desgarre	Se somete el cuero a una fuerza de tracción de 100 ± 20 mm/minuto, con una precisión de 1por ciento permitiendo la lectura de la fuerza aplicada.	N	Equipo de Resistencia de Materiales
Resistencia a la tracción	Se pone en marcha el dinamómetro hasta que se rompa la probeta y se registra.	Carga máxima (N/cm ²)	Equipo de Resistencia de Materiales
Lastometría	Deformación que tolera el cuero antes de romperse.	Deformación (mm)	Lastómetro
Blandura	Percepción sensorial del experto referente a la suavidad y caída del cuero final.	Puntuación de blandura (puntos)	Metodología Sensorial de Análisis
Llenura	Percepción sensorial del experto referente a la compactación del cuero terminado	Puntuación de llenura (puntos)	Metodología Sensorial de Análisis
Tacto	Percepción sensorial del experto referente a la suavidad del cuero terminado.	Puntuación de suavidad (puntos)	Metodología Sensorial de Análisis
Espesor	Termino que relaciona el grosor de una muestra de cuero	Espesor (mm)	Micrómetro
Independientes			
% Cal y Sulfuro de Hidrógeno	Agentes hidrolizantes que intervienen en el calero.	Porcentaje	Fórmula planteada para los tratamientos en la etapa de Pelambre y Calero

Tiempo de duración del baño	de	Es una magnitud física fundamental, medida utilizando un proceso periódico.	h	Tablero de Control de Bombo (Fórmula de la empresa)
Velocidad de Giro	de	Mide la velocidad de giro del bombo en la etapa de Calero	Revoluciones por minuto	Tablero de Control del Bombo (Fórmula de la empresa)
Temperatura		Temperatura a la que se trabaja durante la etapa de Calero	Temperatura (°C)	Tablero de Control del Bombo (Fórmula de la empresa)

Realizado por: Aguilar, David, 2020.

2.4.2. Matriz de Consistencia

Tabla 2-2: Matriz de Consistencia Aspectos Generales y Específicos.

Aspectos Generales			
Problema General	Objetivo General	Hipótesis General	Técnicas de Recolección de datos.
¿Se podrá determinar la curva de hidrólisis con valores obtenidos de sustancia piel vs concentraciones de agentes hidrolizantes en el Calero?	Determinar la curva de hidrólisis de piel bovina serrana ecuatoriana usando agentes hidrolizantes a distintas concentraciones durante el calero en la empresa Curtiduría Hidalgo de la ciudad de Ambato.	Usando los valores obtenidos en la determinación Kjeldahl de la sustancia piel y las diferentes concentraciones de los agentes hidrolizantes en el Calero se determina la curva de hidrolisis de la piel bovina serrana ecuatoriana.	Análisis Kjeldahl Análisis sensoriales y físico-mecánicos realizados en un laboratorio certificado.
Aspectos Específicos			
Problemas Específicos	Objetivos	Hipótesis	Técnicas de Recolección de datos.
¿Se logrará realizar el calero con diferentes concentraciones de agentes hidrolizantes: cal y sulfuro de sodio?	Realizar el proceso de pelambre y calero con diferentes concentraciones de los agentes hidrolizantes: cal y sulfuro de sodio.	Se puede utilizar la cal y sulfuro de sodio como agentes hidrolizantes en el proceso de pelambre y Calero.	Bombo de Calero
¿Se podrá determinar las características físicas, químicas y sensoriales del cuero en el proceso y producto terminado?	Determinar las características físicas, químicas y sensoriales del cuero en el proceso y producto terminado.	Con la ayuda de las normas (ASTM D 2868-17, IUP) se puede determinar las características físicas, químicas y sensoriales del cuero en el proceso y producto terminado	Análisis Kjeldahl ASTM D 2868-17 IUP 6 IUP 9
¿Se podrá Identificar la diferencia en relación a la sustancia piel al realizar diferentes tratamientos con los agentes hidrolizantes en la etapa de Pelambre y Calero?	Identificar la diferencia en relación a la sustancia piel al realizar diferentes tratamientos con los agentes hidrolizantes en la etapa de Pelambre y Calero.	Existe diferencias en los resultados de sustancia piel al realizar distintos tratamientos de los agentes hidrolizantes en la etapa de pelambre y calero.	Análisis Kjeldahl ASTM D 2868-17

<p>¿Se podrá identificar el mejor tratamiento a dar a la muestra en la etapa de calero mediante el análisis de las pruebas sensoriales y físico-mecánicas?</p>	<p>Identificar mediante pruebas sensoriales y físico-mecánicas el mejor tratamiento que se va a dar a la muestra en la etapa de calero.</p>	<p>La mejor formulación de los agentes hidrolizantes en la etapa de Calero para la obtención de un producto final (cuero) de características sensoriales y físico-mecánicas de alta calidad, corresponden a la formulación Ca(OH)₂ - H₂S (2%-2%), esto basado en la revisión bibliográfica</p>	<p>IUP 2 IUP 4 IUP 6 IUP 9</p>
--	---	--	--

Realizado por: Aguilar, David, 2020.

2.5. Diseño de la Investigación

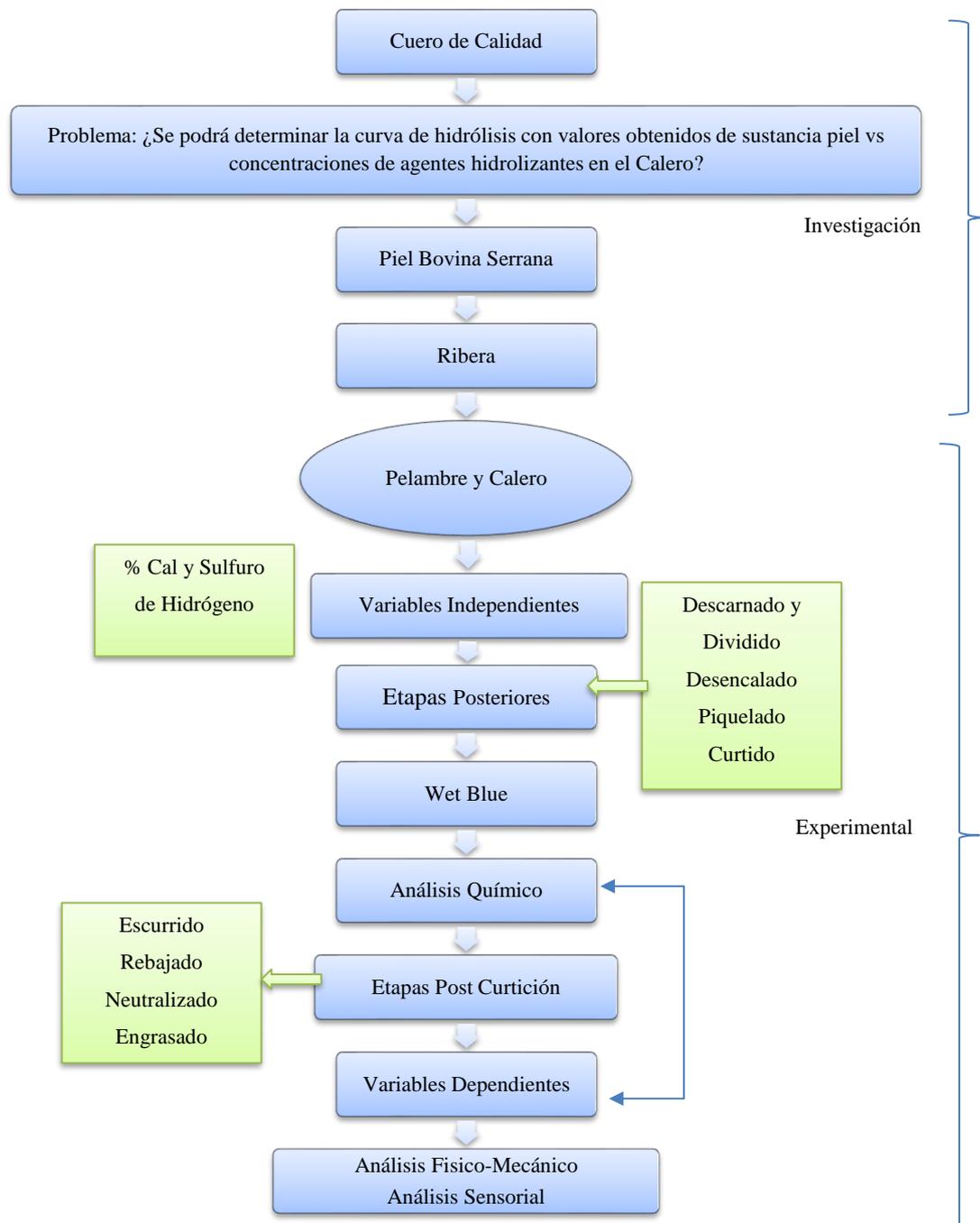


Gráfico 1-2: Representación esquemática del Diseño de la Investigación

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

2.5.1. Diseño del tratamiento experimental

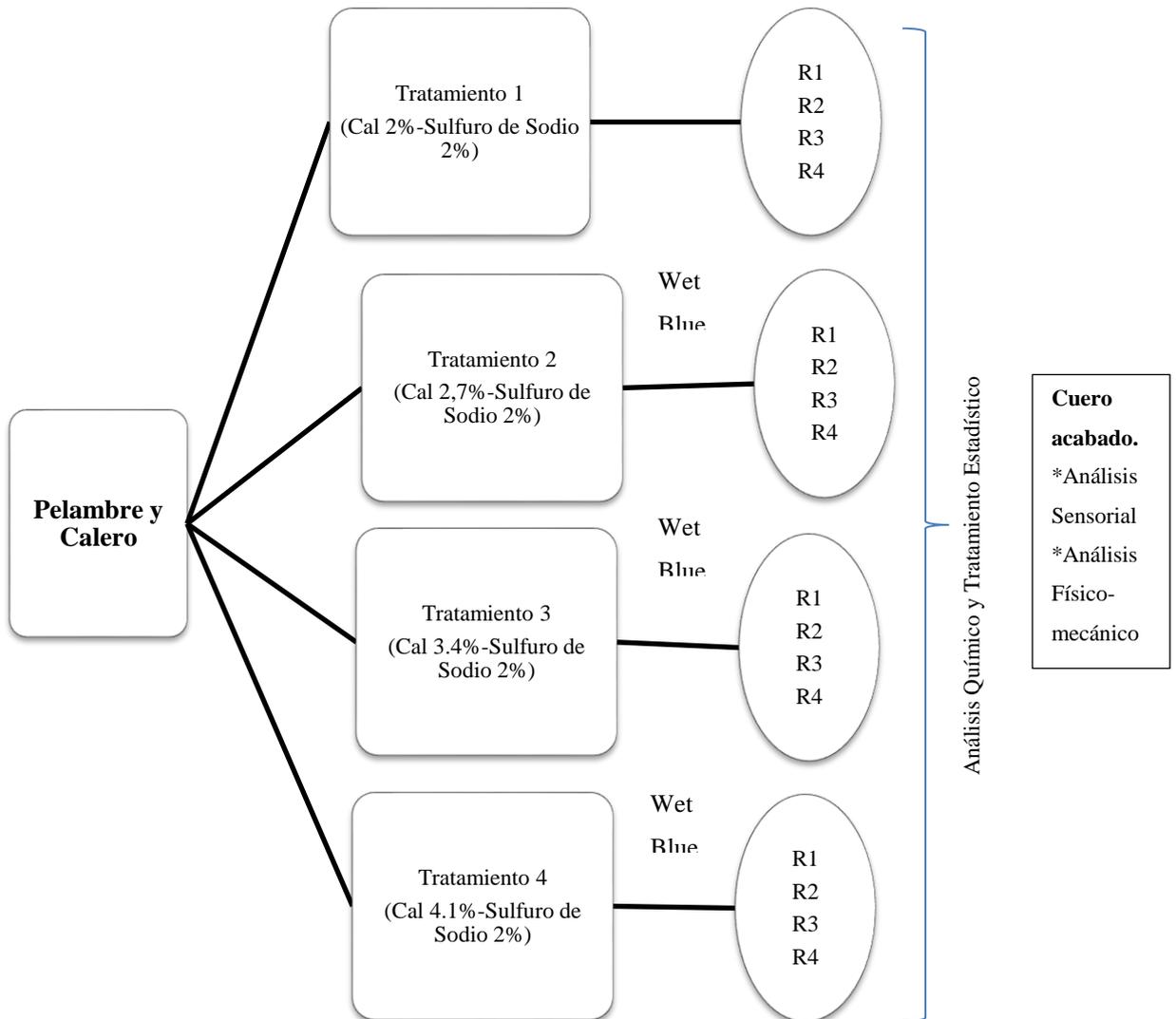


Gráfico 2-2: Diseño Experimental de la Investigación

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

2.6. Unidad de Análisis

Se trabaja con pieles de bovinos pequeños (pieles de becerros serrana-ecuatoriana) a la que se la tratará.

2.7. Población de estudio.

Pieles bovinas serranas ecuatorianas de la curtiduría Hidalgo de la ciudad de Ambato.

2.8. Tamaño de la Muestra

El número de pieles para la parte experimental depende del tamaño del bombo de prueba, por lo que se utilizó una piel por cada tratamiento, esto basado en que las propiedades químicas difieren entre dos pieles diferentes e incluso una zona de otra, dentro de la misma piel, por ello, como nuestra investigación se enfatiza en determinar una curva de hidrólisis mediante análisis químico de sustancia piel para cada tratamiento se justifica la utilización de una piel por tratamiento.

Las pieles tienen un peso promedio de 5 a 8 Kg; para la determinación de la sustancia piel se utilizará, aproximadamente como mínimo de $1g \pm 0.05g$ de cada muestra según lo indica la Normativa ASTM D 2868-17

2.9. Selección de Muestra

Se escogió las muestras de modo manual y a conveniencia con las mejores particularidades de cada una de ellas, siguiendo las normativas ASTM D6659, IUC 2

2.10. Localización del trabajo de Titulación

El presente trabajo de Integración Curricular conlleva la obtención del “wet blue” en la Curtiduría Hidalgo de la ciudad de Ambato para luego trabajar en los laboratorios de Bromatología y Nutrición animal de la Facultad de Ciencias Pecuarias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, de la ciudad de Riobamba.



Figura 1-2. Ubicación de la empresa “Curtiduría Hidalgo”

Fuente: Google Earth, 2020.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.



Figura 2-2. Ubicación del laboratorio de Bromatología

Fuente: Google Earth, 2020.

2.11. Técnicas de Recolección de Datos.

Se describe a continuación el proceso para la determinación de la curva de Hidrólisis de piel bovina serrana ecuatoriana, partiendo primero por obtener wet blue en la curtiduría Hidalgo.

2.11.1. Técnicas de Recolección de Datos para las etapas de Curtido de Pieles

2.11.1.1. Etapa de Ribera

Se trabajó con valores de pesos de pieles saladas, para ello se realiza el pesaje de la banda como

$$\text{la ecuación: } \frac{\text{peso (Kg)}}{1 \text{ Banda}} \times \frac{2 \text{ Bandas}}{1 \text{ piel salada}} = \frac{\text{peso (Kg)}}{1 \text{ piel salada}}$$

Tabla 3-2: Proceso de Remojo o Ribera Convencional para la obtención de Wet Blue

Porcentaje (%) ²	Producto	Tiempo (min)	T (°C)	Control °Be
500	Agua	30	25	-
0,3	Na ₂ CO ₃			
0,2	Na ₂ S	30		-
0,2	Bactericida			
0,1	NaOH	240		
0,02	Tensoactivo			≈ 5

² Todos los porcentajes se realizan en base al peso de la piel salada, para el agua (densidad 1Kg/L)

Se debe añadir progresivamente cantidad indefinida de sal durante todo el proceso hasta alcanzar los 5 °Be

Bombo en automático por 24 horas, 10 minutos rodando y 50 minutos estático.

Fuente: Curtiduría Hidalgo, 2019.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

2.11.1.2. Etapa de Pelambre y Calero

En esta sección se describen los cuatro tratamientos con las combinaciones de Cal y Sulfuro de Sodio.

Tabla 4-2: Tratamiento 1 (Cal 2%-Sulfuro de Sodio 2%) en la etapa del Encalado.

Proceso	(%)	Producto	t (min)	T (°C)	Control
Ecurrir	100	*Agua del	10	Ambiente	Fenolftaleína
Inmunización	1,5	proceso anterior *Cal		te	
	Primera dosis	1,0 Na ₂ S	30		Depilación
Reposo por 20 minutos (Extraer pelo)					
Pelambre y Encalado	Segunda dosis	0,16 *Cal	30		pH
		0,33 *Na ₂ S			baño y piel
Reposo por 20 minutos (Extraer pelo)					
	Tercera dosis	0,16 *Cal	30		pH
		0,33 *Na ₂ S			baño y piel
Reposo por 20 minutos					
	Cuarta dosis	0,16 *Cal	30		pH
		0,33 *Na ₂ S			baño y piel

Bombo en automático por 24 horas, 10 minutos rodando y 50 minutos estático

Fuente: Curtiduría Hidalgo, 2019.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

Tabla 5-2: Tratamiento 2 (Cal 2,7% -Sulfuro de Sodio 2%) en la etapa del Encalado

Proceso	(%)	Producto	t (min)	T (°C)	Control
Ecurrir	100	*Agua del	10	Ambiente	Fenolftaleína
Inmunización	1,5	proceso anterior *Cal		te	
	Primera dosis	1,0 Na ₂ S	30		Depilación
Reposo por 20 minutos (Extraer pelo)					

Pelambre	Segunda dosis	0,4	*Cal	30	pH
		0,33	*Na ₂ S		baño y piel
Reposo por 20 minutos (Extraer pelo)					
Encalado	Tercera dosis	0,4	*Cal	30	pH
		0,33	*Na ₂ S		baño y piel
Reposo por 20 minutos					
	Cuarta dosis	0,4	*Cal	30	pH
		0,33	*Na ₂ S		baño y piel

Bombo en automático por 24 horas, 10 minutos rodando y 50 minutos estático

Fuente: Curtiduría Hidalgo, 2019.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

Tabla 6-2: Tratamiento 3 (Cal 3,4% -Sulfuro de Sodio 2%) en la etapa del Encalado

Proceso	(%)	Producto	t (min)	T (°C)	Control
Ecurrir	100	*Agua del	10	Ambiente	Fenolftaleína
Inmunización	1,5	proceso anterior		te	
		*Cal			
	Primera dosis	1,0	Na ₂ S	30	Depilación
Reposo por 20 minutos (Extraer pelo)					
Pelambre	Segunda dosis	0,63	*Cal	30	pH
		0,33	*Na ₂ S		baño y piel
Encalado	Reposo por 20 minutos (Extraer pelo)				
	Tercera dosis	0,63	*Cal	30	pH
		0,33	*Na ₂ S		baño y piel
Reposo por 20 minutos					
	Cuarta dosis	0,63	*Cal	30	pH
		0,33	*Na ₂ S		baño y piel

Bombo en automático por 24 horas, 10 minutos rodando y 50 minutos estático

Fuente: Curtiduría Hidalgo, 2019.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

Tabla 7-2: Tratamiento 4 (Cal 4,1% -Sulfuro de Sodio 2%) en la etapa del Encalado

Proceso	(%)	Producto	t (min)	T (°C)	Control
Ecurrir	100	*Agua del		Ambiente	Fenolftaleína
Inmunización	1,5	proceso anterior		te	
		*Cal	10		

	Primera dosis	1,0	Na ₂ S	30	Depilación
	Reposo por 20 minutos (Extraer pelo)				
Pelambre	Segunda dosis	0,86	*Cal		pH
		0,33	*Na ₂ S	30	baño y piel
y	Reposo por 20 minutos (Extraer pelo)				
Encalado	Tercera dosis	0,86	*Cal		pH
		0,33	*Na ₂ S	30	baño y piel
	Reposo por 20 minutos				
	Cuarta dosis	0,86	*Cal		pH
		0,33	*Na ₂ S	30	baño y piel

Bombo en automático por 24 horas, 10 minutos rodando y 50 minutos estático

Fuente: Curtiduría Hidalgo, 2019.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

2.11.1.3. Etapa de Desencalado, Piquelado Y Curtido.

Previo a estas etapas se realiza el descarnado y dividido, y se procede a pesar la piel, a esto se le denomina peso en tripa, y se trabaja los porcentajes de productos a añadir en relación a este valor. Estas formulaciones se aplican a los cuatro tratamientos anteriores.

Tabla 8-2: Proceso correspondiente al Desencalado, Piquelado y Curtido para obtener Wet Blue

ETAPA DE DESENCALADO				
(%)	Producto	Tiempo (min)	T (°C)	Control
Ecurrir toda el agua del bombo				
150	Agua		22	
0,4	(NH ₄) ₂ SO ₄			
0,05	Tensoactivo	20		
Ecurrir toda el agua en el bombo.				
100	Agua		28	pH (7 y 7,5)
1,5	(NH ₄) ₂ SO ₄			
0,5	NaHSO ₃	30		
x	CH ₃ COOH	Indefinido	Añadimos si es mucho mayor a pH (7 y 7,5)	
1	Enzima	30		
Ecurrir toda el agua para empezar con los lavados				
200	Agua	10	Fría	Ecurrir
200	Agua	10	Fría	Ecurrir
ETAPA DE PIQUELADO				
(%)	Producto	Tiempo (min)	T (°C)	Control

40	Agua		Fría	Color de piel
1,5	HCOOH			pH
6,0	Sal	30		
1	H ₂ SO ₄	Indefinido		pH ≅ 3
ETAPA DE CURTIDO				
4	Sal de Cromo	30		Penetración Cr
0,1	Fungicida	10		
4	Sal de Cromo	Indefinido		Penetración Cr
1,3	NaHCO ₃	Indefinido	Diluido en agua fría	

Automático por 24 horas, 10 minutos rodando y 50 minutos estático, medir pH al final, aproximadamente 3,8.

Fuente: Curtiduría Hidalgo, 2019.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

Finalizando estos procesos se procede al análisis Químico que se detalla más adelante.

2.11.1.4. Etapas de Acabados del Cuero

En esta sección solo se neutralizó al cuero wet blue y se realizó igualmente el engrase, no hubo re curtición ni tinturado.

Tabla 9-2: Representación de los procesos correspondientes a los acabados del wet Blue

Principio	Reactivos	Equipos	Procedimiento y manejo de equipos	Fórmula para cálculos
Proporcionar características estéticas y de conservación al cuero wet blue.	Independientemente de cada etapa y del tipo de cuero que se desea obtener.	<ul style="list-style-type: none"> Bombo 	<ul style="list-style-type: none"> Realizar el proceso de escurrido y rebajado Realizar el proceso de neutralización Realizar el proceso de engrase. 	<ul style="list-style-type: none"> Independiente de la etapa

Fuente: Curtiduría Hidalgo, 2019.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

2.11.2. Técnicas de Recolección de Datos de los Análisis Químicos, Físico-mecánicos y Sensoriales

2.11.2.1. Análisis Químico

- Determinación de Humedad de Wet Blue

Para la determinación de la sustancia piel es necesario trabajar en base seca o realizar un análisis de humedad de la muestra y estimarla en la fórmula para obtener los resultados más acertados.

Tabla 10-2: Procedimientos previos a la determinación de la sustancia piel de las muestras de Wet Blue

Análisis	Principio	Reactivos	Equipos	Procedimiento	Fórmulas
IUC-2	Toma de muestras.	wet blue	Flexómetro y cuchillo		
IUC-3	Desfibrado del material de ensayo	Muestras de Wet Blue	Molino de cuchillas, Tamiz de placas metálicas	Moler los trozos de cuero en el molino. Pasar por el tamiz las muestras obtenidas	
IUC-5	Determinación de humedad del cuero	Muestras de Wet Blue	Secador de bandejas, Cajas de aluminio. Balanza	Pesar las muestras en cajas de aluminio y colocar en el secador a 65°C. Sacar de la estufa y colocar en un desecador a temperatura ambiente. Pesar nuevamente. Realizar el procedimiento hasta obtener un peso constante	$P = \frac{G - G1}{G} \times 100\%$ <p>Donde:</p> <p>P = Porcentaje de humedad</p> <p>G = Masa de la muestra antes del secado</p> <p>G1 = Masa de la muestra después del secado</p>

Fuente: Ensayos Químicos para cueros IUC, 2020

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

- Determinación de Sustancia Piel del Wet Blue

Después de realizar el secado correspondiente de las muestras wet blue, se procede con la obtención de sustancia piel, como lo indica la presente tabla.

Tabla 11-2: Determinación de la sustancia Piel de muestras Wet Blue con la norma ASTM D 2868-17

Análisis	Principio	Reactivos	Equipos	Procedimiento y manejo de equipos	Fórmula para cálculos
ASTM- D2868	Determinación del contenido de nitrógeno y sustancia piel	Muestras wet blue H ₂ SO ₄ (0.3N) H ₂ SO ₄ (0.5N) NaOH (0.5N) H ₃ BO ₃ Indicador mixto Azúcar común (sacarosa) H ₂ SO ₄ gr o sp 1.84 NaOH (0.1N) Catalizador Agua destilada	Macro Kjeldahl Balanza analítica	<p>Digestión- transfiera la muestra a un matraz Kjeldahl, teniendo cuidado de que todo el polvo se agite en el bulbo principal del matraz. Agregue 10 +/- 0.5 g de la mezcla de digestión del catalizador, algunas cuentas de vidrio u otros agentes anti golpes y 25 ml de H₂SO₄. Mezcle el contenido girando suavemente hasta que el polvo humedezca todo el polvo. Mantenga esta ebullición durante 1.5 h. Enfriar y diluir con 250 a 300 ml de agua.</p> <p>Destilación (solución de ácido bórico)</p> <p>Mida 125 mL de la solución H₃BO₃ con un cilindro graduado y transferir a un matraz receptor Erlenmeyer de 500 ml. Coloque el matraz receptor debajo del tubo de salida del condensador de modo que el extremo del tubo se sumerja debajo de la superficie de la solución de H₃BO₃.</p> <p>Vierta cuidadosamente una cantidad de la solución concentrada de NAOH, suficiente para hacer que el contenido del matraz sea fuertemente alcalino, lentamente por el costado del matraz de digestión para que el cáustico se deposite en el fondo y no se mezcle con el ácido. La cantidad de solución concentrada de NaOH requerida es de aproximadamente 95 ml. Conecte el matraz Kjeldahl a la trampa de inmediato y asegúrese de que el tapón de goma esté firmemente en su lugar. Agite suavemente el contenido para mezclar las dos capas y luego caliente lo suficiente como para hervir la solución en el matraz. Continúe calentando hasta que se hayan destilado 150 a 200 ml y se haya recogido en la solución receptora</p>	$B = \frac{Vb * Nb}{Na}$ <p>Donde: B = Blanco estándar (ml) Vb = ml de NaOH requeridos para el blanco Nb = Normalidad del NaOH Na = Normalidad del H₂SO₄</p> $\%N = \left[\frac{\{(A \pm B) * N * 0,014\}}{W} \right] * 100$ <p>Donde: %N = Porcentaje de Nitrógeno A = ml de H₂SO₄ requeridos para la titulación. B = Blanco estándar (ml) N = Normalidad del H₂SO₄ 0.5N W = Gramos de muestra (1g)</p>

H3BO3. Desconecte el matraz y la trampa antes de apagar el calor para evitar aspirar la solución del receptor nuevamente dentro del matraz. Desconecte el tubo de salida del condensador y enjuáguelo en el receptor. Diluya el contenido del receptor a aproximadamente 350 ml

$$\%Sp = 5,62 * \%N$$

Donde:

% Sp = Porcentaje de sustancia piel

Valoración (solución de ácido sulfúrico)- Valorar el contenido del receptor del destilado en blanco inmediatamente con NaOH 0,5 N (6.12) hasta un punto final azul-verde. Registre el volumen de titulante para el blanco. Titula los matraces receptores para las muestras al mismo punto final. Registre el volumen de titulante para cada muestra.

5.62 = Factor para pieles vacunas

%N = Porcentaje de nitrógeno

Fuente: (ASTM International, 2017, pp. 1-6)

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020

2.11.2.2. Análisis sensoriales

Los análisis sensoriales correspondientes a las pruebas de Tacto, Blandura, Llenura de Flor, Soltura de Flor; se las realizó en la empresa Curtiduría Hidalgo con ayuda de un director de calidad que conoce del tema de curtiembre y con experiencia en calidad del cuero acabado. Se asignaron valores ponderados de 1 a 5, en donde 1 significa malo, 2 bajo, 3 bueno, 4 muy bueno y 5 excelente.

2.11.2.3. Análisis físicos mecánicos

- Resistencia a la Tracción y Porcentaje de Elongación

Tabla 12-2: Determinación de las Pruebas de Resistencia a la Tracción y Porcentaje de elongación

Análisis	Principio	Equipos	Procedimiento	Fórmulas
IUC-6	Someter a una probeta a una fuerza de tracción en un dinamómetro y medir la distancia entre mordazas al alcanzar una carga preestablecida, la carga y las distancias.	Dinamómetro Registrador automático. Prensa de Troquelar	<ul style="list-style-type: none"> • Elegir la escala • Medir el ancho de cada probeta • Medir el espesor de cada probeta en centímetros • Separa las mordazas del dinamómetro • Sujetar las probetas en las mordazas • Medir la distancia entre las mordazas y tomarla como la longitud inicial L_0 • Poner en marcha la máquina. 	<p>Resistencia a la Tracción</p> $S = F/h_e$ <p>F = Carga en el momento de la rotura de la probeta en N</p> <p>h = ancho promedio de la probeta en cm</p> <p>e = espesor de la probeta en cm</p> <p>Porcentaje de Elongación</p> $Sc = (Lr - L_0/L_0) \times 100$ <p>Lr = Longitud final</p> <p>L₀ = Longitud Inicial</p>

Fuente: Ensayos IUP, 2020.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020

- Lastometría

Tabla 13-2: Determinación de la prueba de Lastometría

Análisis	Principio	Equipos	Procedimiento
IUC-9	Ejercer una fuerza por medio de un vástago cilíndrico con punta esférica sobre la parte carne de una probeta, determinar la carga y distensión en el momento de romperse la flor.	Sacabocados para obtener las probetas Lastómetro	<ul style="list-style-type: none"> • La determinación se la debe hacer por duplicado de cada probeta. • Dejar la probeta acondicionada en la máquina de ensayo • Poner en marcha la máquina con una velocidad promedio de 12 mm/min y observar la flor hasta que se produzca la rotura. Cuando se produzca la rotura se anota la carga en Kg y la distensión en mm.

Fuente: Ensayos IUP, 2020.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020

2.12. Tratamiento y Diseño experimental

Para la interpretación de los resultados se utiliza un Diseño completamente al Azar simple (DCA), se considera a un solo factor que corresponde a las diferentes concentraciones de cal y sulfuro en la etapa de pelambre y Calero, las cuales afectan a la variable dependiente que son las pruebas de análisis Químico, sensorial y Físico-mecánicos. El modelo estadístico de la investigación es el siguiente $Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \mathcal{E}_{ij}$

Dónde:

Y_{ij} = Valor del parámetro en determinación

μ = Efecto de la media por observación

α_i = Efecto de los diferentes niveles de concentraciones

\mathcal{E}_{ij} = Efecto del error experimental

Para las pruebas de análisis Químico se realizará un análisis de varianza ANOVA, para establecer las diferencias significativas entre las medias, relacionadas con las concentraciones de cal y sulfuro en cada tratamiento.

Además se realizará si es necesario el análisis de Test Tukey que determinará las comparaciones entre los diferentes tratamientos, en caso de haber diferencias medias significativas representativas entre los tratamientos. Para finalmente mediante correlación de datos determinar la tendencia de distribución de los datos de sustancia piel entre los tratamientos cuyas medias presentan diferencias significativas al aplicarse el Test anterior.

CAPÍTULO III

3. MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Caracterización de la materia prima

Se escogió siempre del tipo pieles medianas de vacas pequeñas para todas las pruebas a realizar, así evitamos los errores provocados por la no homogeneidad de la materia prima.

Tabla 1-3: Caracterización de la materia prima para la obtención de Wet Blue

PIEL BOVINA SERRANA ECUATORIANA	
Tipo	Ganado vacuno
Sexo	Vaca
Tamaño	Pequeña
Aspecto	Piel medianamente dura, pelaje de dos colores, piel sin daños a la piel, con superficie sana.
Peso	Aproximadamente de 5 a 8 kg.

Fuente: Curtiduría Hidalgo, 2019.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

Como podemos observar la materia prima es procedente de la región central de la Sierra ecuatoriana, de las provincias de Tungurahua y Chimborazo.

3.2. Resultados obtenidos para las etapas de Curtido y Análisis de las muestras Wet Blue y cuero acabado.

3.2.1. Resultados de los parámetros de control en (Ribera, Calero, Desencalado, Piquelado y Curtido)

Tabla 2-3: Resultados para algunos parámetros en las etapas de Ribera, Calero, Desencalado Piquelado Y curtido

ETAPA	Peso promedio (Kg)	Sal (%)	°Be	pH		Hinchamiento ³
				piel	baño	

³ Corresponde a un resultado cualitativo.

TRATAMIENTO 1 (Cal 2%-Sulfuro2%)						
Ribera	10	15	4,85	10,5	10,5	Notorio
Pelambre y calero			5,089	13	13,5	Muy poco
Desencalado		% CH ₃ COOH ⁴		7,5	---	
		0,7				Blanquecina y
Piquelado	8,1	6	---	3	---	Lisa
Curtido		---	---	3,8	---	Penetración uniforme
TRATAMIENTO 2 (Cal 2,7%-Sulfuro2%)						
ETAPA	Peso (Kg)	% SAL	°Be	pH Piel	pH Baño	Hinchamiento u Observaciones
Ribera	4,6	14	4,9	10	9,5	Notorio
Pelambre y Calero			5,1	12,5	13,5	Poco
Desencalado		% CH ₃ COOH utilizado		7,25	---	
		0,5				Blanquecina y
Piquelado	6,4	6	---	3	---	Lisa
Curtido		---	---	4	---	Penetración, flor de piel uniforme, presenta ralladuras
TRATAMIENTO 3 (Cal 3,4%-Sulfuro2%)						
ETAPA	Peso (Kg)	% SAL	°Be	pH Piel	pH Baño	Hinchamiento u Observaciones
Ribera	3,7	11,16	4,9	10,5	10	Notorio
pelambre y calero			5,1	11	14	Evidente
Desencalado		% CH ₃ COOH utilizado		7,5	---	
	3,2	0,9				Blanquecina y
Piquelado		6	---	3	---	Lisa
Curtido		---	---	3,8	---	Penetración uniforme
TRATAMIENTO 4 (Cal 4,1%-Sulfuro2%)						
ETAPA	Peso (Kg)	% SAL	°Be	pH Piel	pH Baño	Hinchamiento u Observaciones
Ribera	10,2	12	4,9	10,5	10	Notorio
Pelambre y Calero			5,1	11,5	14	Notorio
Desencalado		% CH ₃ COOH utilizado		7,5	---	
		0,5				Blanquecina y
Piquelado	6	6	---	3	---	Lisa
Curtido		---	---	3,8	---	Penetración uniforme

Fuente: ESPOCH, 2020.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

En la presente tabla se presentan los resultados de los parámetros de control de las etapas en el proceso de obtener un cuero terminado, aquí el parámetro más importante a considerar es el pH, ya que mediante este indicador, se procede a realizar algunos controles específicos para poder continuar con la siguiente etapa, así en las etapas de Pelambre y Calero; Desencalado, Piquelado

⁴Aspecto importante de considerar para disminuir el pH en el Desencalado.

y Curtido, éste toma más interés; por otro lado en el tratamiento 3 se trabajó con temperatura de 25°C, a diferencia de temperatura ambiente para los otros tratamientos.

3.2.2. Resultados Obtenidos para los análisis Químicos, Físico-mecánicos y Sensoriales

3.2.2.1. Resultados Obtenidos para el Análisis Químico

Para determinar la sustancia Piel se trabajó las zonas de Cabeza, Lomo, culata y falda; y dentro de estas se escogió la culata para un análisis más minucioso con cuatro repeticiones para cada tratamiento, se hizo esto para demostrar que dentro de una misma piel las diferentes zonas difieren mucho en cuanto a la composición química, por ello se trabajó en específico con la región culata.

- Resultados de Humedad

Tabla 3-3: Resultados de Humedad para las muestras de Wet Blue de la Zona de Culata

CULATA				
Tratamiento	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	Repetición 4
T1	59,134	59,323	58,558	58,459
T2	60,12	59,254	59,547	60,128
T3	59,123	58,598	59,896	59,589
T4	58,989	58,296	59,256	58,123

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

La humedad de las muestras de wet blue previo al análisis de sustancia piel se encuentra en un promedio de 59%, tal como lo indica la tabla anterior, se hizo las determinaciones necesarias para poder realizar los cálculos para la obtención de la sustancia piel.

- Resultado de % Sustancia Piel

Luego de realizar el proceso de secado, se obtienen muestras apropiadas para determinar el contenido de nitrógeno y sustancia mediante la Norma ASTM-D2868-17, *Contenido de Nitrógeno y Sustancia Piel en cueros, cuero azul (wet blue)*; norma que nos proporcionan las siguientes fórmulas para la obtención de la sustancia piel.

$$B = \frac{Vb * Nb}{Na}$$

$$B = \frac{3.2ml * 0,1155N}{0,35N}$$

$$B = 1.056ml$$

$$\%N = \left[\frac{\{(A \pm B) * N * 0,014\}}{W} \right] * 100$$

$$\%N = \left[\frac{\{(25.6ml + 1.056ml) * 0,35N * 0,014\}}{1,0016g} \right] * 100$$

$$\%N = 13,04057508\%$$

$$\%Sust. piel = 5,62 * \%N$$

$$\%Sust. piel = 5,62 * 13,04057508\%$$

$$\%Sust. piel = 73,28803195\%$$

Donde:

B = Blanco Estándar (ml) %N = Porcentaje de Nitrógeno % Sp = Porcentaje de sus. Piel
 Vb = ml de NaOH A = ml de H₂ SO₄ 5.62= Factor para pieles vacunas
 Nb = Normalidad del NaOH B = Blanco estándar (ml)
 Na = Normalidad del H₂ SO₄ N = Normalidad del H₂ SO₄
 W = Gramos de muestra (1g)

Se obtienen dos tablas, la primera corresponde a los porcentajes de sustancia piel para las diferentes zonas de la piel, con cada tratamiento, y en la siguiente tabla, se describe el porcentaje de sustancia piel de la región Culata.

Tabla 4-3: % Sustancia Piel correspondiente a diferentes zonas de la Piel

% SUSTANCIA PIEL						
TRATAMIENTOS	CABEZA	CULATA	LOMO	FALDA		
T1 (2.0%cal y 2%Na ₂ S)	73.29	77.66	80.22	74.99		
T2 (2.7%cal Y 2%Na ₂ S)	77.50	78.38	78.78	79.02		
T3 (3.4%cal y 2%Na ₂ S)	73.54	71.26	68.23	69.76		
T4 (4.1%cal y 2%Na ₂ S)	70.08	73.07	72.81	73.77		

Fuente: ESPOCH, 2020.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

La tabla indica valores de sustancia piel mayor para el tratamiento 2 y 1 respectivamente, pero no nos da una idea muy clara de la interpretación de resultados, los datos no siguen una regla establecida, ni presentan una comparación relativa entre ellas, es por ello que mejor se ha considerado a una zona en específico como lo es la culata.

Tabla 5-3: % Sustancia Piel correspondiente a la Culata en diferentes Tratamientos

% SUSTANCIA PIEL REGIÓN CULATA⁵					
TRATAMIENTOS	x1	x2	x3	x4	
T1 (2.0%cal y 2%Na ₂ S)	79.687	79.892	79.246	79.208	
T2 (2.7%cal Y 2%Na ₂ S)	79.676	79.407	78.306	79.675	
T3 (3.4%cal y 2%Na ₂ S)	67.911	70.843	65.259	69.516	
T4 (4.1%cal y 2%Na ₂ S)	75.909	74.793	77.098	76.679	

Fuente: ESPOCH, 2020.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

Como podemos observar el tratamiento 1 y el tratamiento 2 tienen los valores de porcentaje de sustancia piel mayor a los otros tratamientos, el tratamiento 3 es aquel que presenta el menor valor en porcentaje de sustancia piel.

- Resultado de la Curva de Hidrólisis de Sustancia piel

Se muestran gráficos correspondientes para la curva de hidrólisis por cada tratamiento, luego en el gráfico 5-3 se puede visualizar un contexto general de las curvas de hidrólisis de los cuatro tratamientos para la región de Culata.

⁵ X representa las repeticiones realizadas por cada tratamiento.

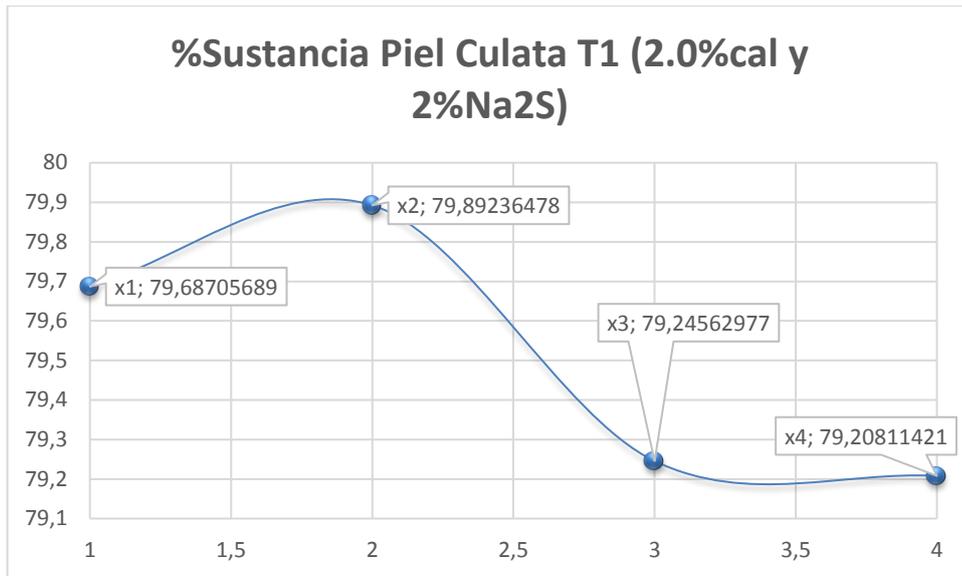


Gráfico 1-3: % Sustancia Piel con el tratamiento 1 para región Culata

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

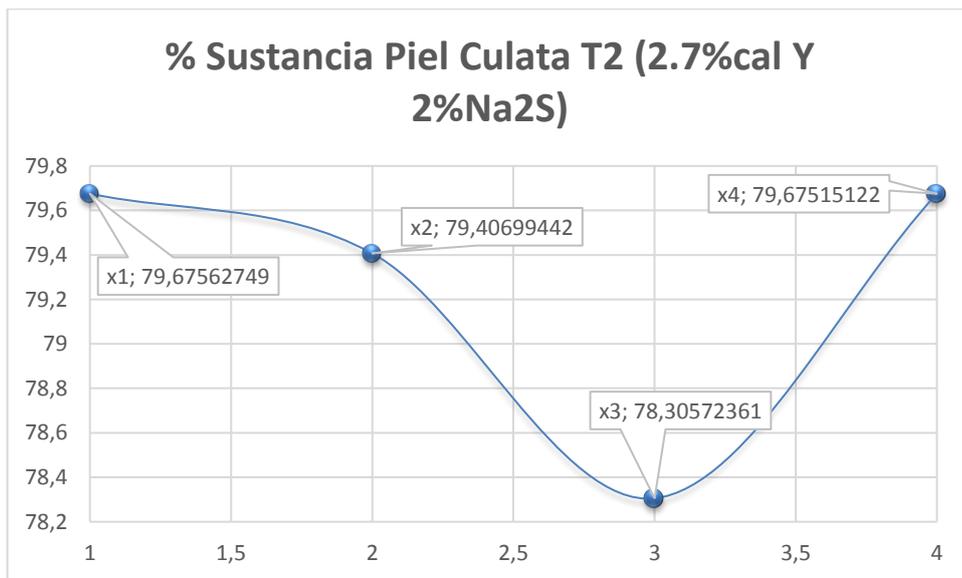


Gráfico 2-3. % Sustancia Piel con el Tratamiento 2 para la región Culata

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

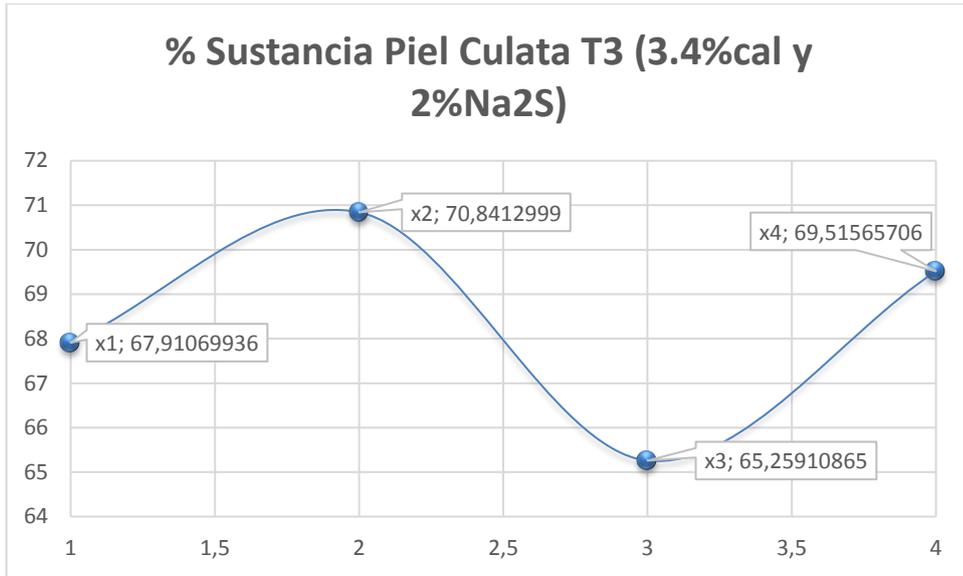


Gráfico 3-3. % Sustancia Piel con el Tratamiento 3 para la región Culata

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

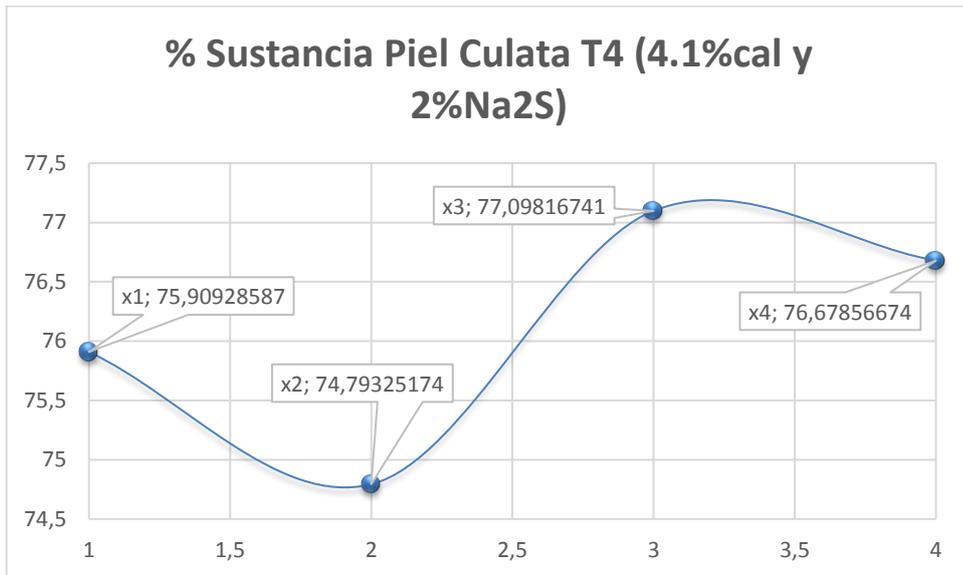


Gráfico 4-3. % Sustancia Piel con el Tratamiento 4 para región Culata

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

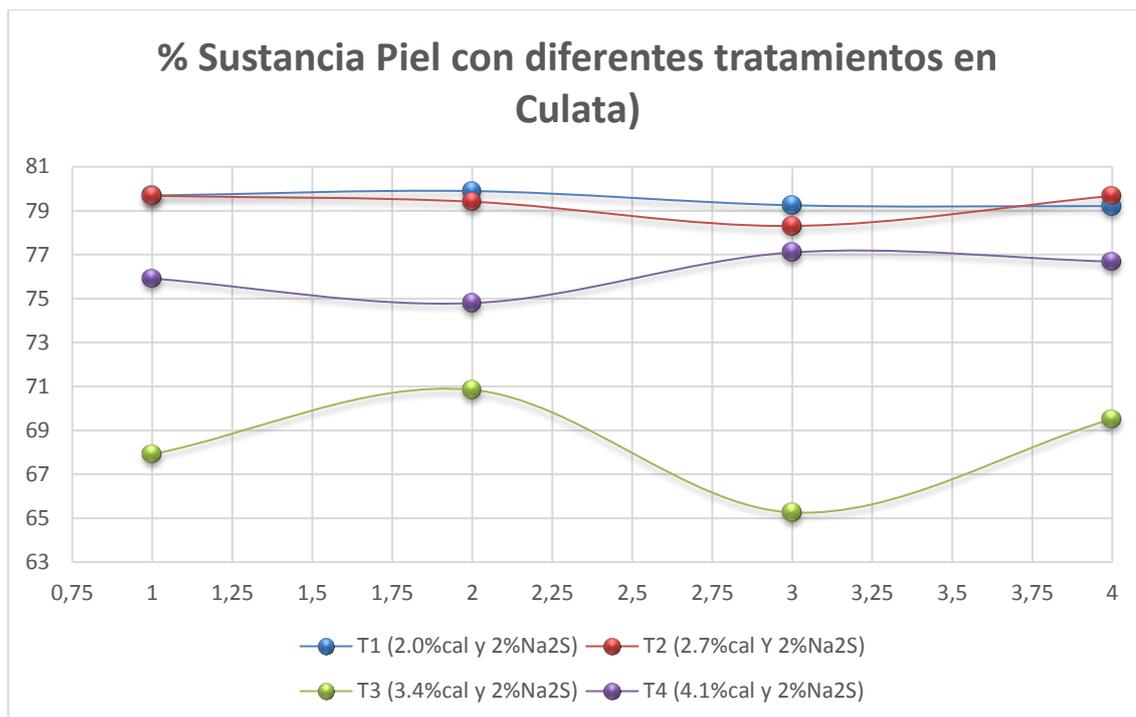


Gráfico 5-3. % Curva de Hidrólisis de la Sustancia piel con diferentes tratamientos en la región Culata

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

De acuerdo al siguiente gráfico, los porcentajes de sustancia piel son mayores para el tratamiento 1 y tratamiento 2, el tratamiento 4 presenta una valor de sustancia piel intermedio y finalmente tenemos al tratamiento 3 con valores bajos de sustancia piel.

El análisis estadístico para la sustancia piel de acuerdo a los diferentes tratamientos se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 6-3: Análisis de Varianza de la sustancia piel en los diferentes tratamientos

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	323.583463	3	107.861154	58.8409671	<0.0001
TRATAMIENTOS	323.583463	3	107.861154	58.8409671	<0.0001
Error	21.9971546	12	1.83309622		
Total	345.580618	15			

Fuente: ESPOCH, 2020.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

Se evidencia que existen diferencias significativas entre las medias de los diferentes tratamientos, pues el valor de p-valor es mucho menor a 0.05, esto nos quiere decir que los resultados obtenidos dependen directamente de los agentes hidrolizantes en la etapa de calero, al menos un tratamiento

es distinto y para ello se realiza una comparación entre los diferentes tratamientos empleando el test de Tukey.

Tabla 7-3: Comparación entre los diferentes tratamientos empleando el test Tukey con alfa de 0.05

TRATAMIENTO	Medias	n	E.E.	
T1 (2.0%cal y 2%Na2S)	79.508	4	0.68	A
T2 (2.7%cal Y 2%Na2S)	79.266	4	0.68	A
T4 (4.1%cal y 2%Na2S)	76.120	4	0.68	B
T3 (3.4%cal y 2%Na2S)	68.382	4	0.68	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes $p>0.05$

Fuente: ESPOCH, 2020.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

El error estimado en esta prueba es del 1.8331, con 12 grados de libertad y con una diferencia media significativa (DMS) que calcula de 2.84232, con estas variables la tabla 7-3 nos manifiesta que entre el tratamiento 1 y tratamiento 2 no existe un grado de significancia, es decir la variable sustancia piel va a tener resultados similares si se utiliza el tratamiento 1 o el tratamiento 2 en la etapa de pelambre y calero, tal como se logra observar en la figura 8-3. Para el tratamiento 3 y tratamiento 4 si existe en cambio un grado de significancia, para ello se procedió a realizar un análisis de regresión entre estos dos tratamientos.

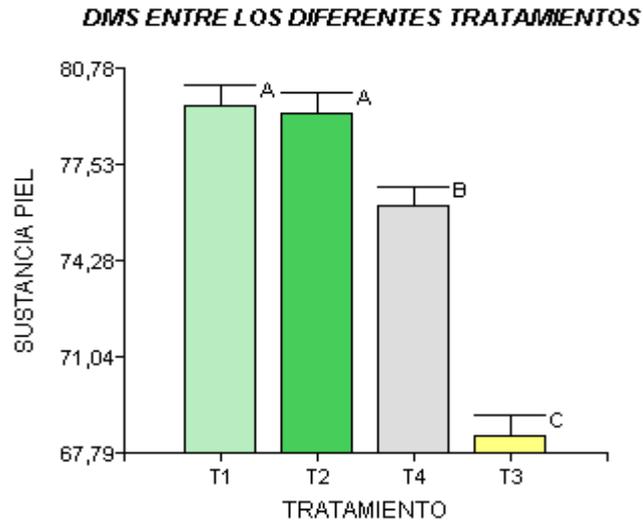


Figura 1-3: Comparación entre los diferentes tratamientos utilizando test de Tukey

Fuente: Info Stat, 2020

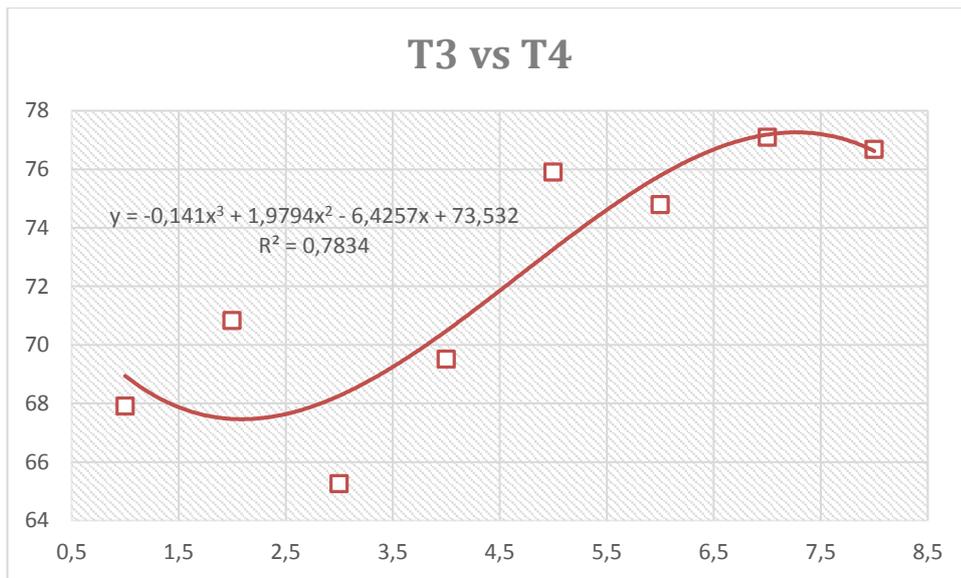


Gráfico 6-3: Análisis de Sustancia Piel en el tratamiento 3 y tratamiento 4

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

Al realizar el análisis de regresión entre los tratamientos de alta significancia correspondientes al 3 y 4, se observa una tendencia positiva polinómica de grado 3, que parte de un intercepto de 73.532, correspondiente al tratamiento 4 en el que se utiliza la mayor concentración de cal en la etapa de Pelambre y Calero, disminuye 6.4257 por unidad de agentes hidrolizantes en el tratamiento 3, luego se incrementa en 1.9794 por unidad cuadrática de agente hidrolizante para finalmente disminuir 0.143 por cada unidad cúbica de agentes hidrolizantes utilizados en el Pelambre y Calero; se reporta un coeficiente de determinación de 78.34% procedente de la comparación entre estos dos tratamiento y del error experimental.

3.2.2.2. Resultados para las pruebas Sensoriales del cuero acabado (Engrasado)

Tabla 8-3: Resultados de las pruebas sensoriales obtenidos para el Cuero Terminado (Engrasado)

Tratamiento	⁶ Espesor (mm)	Tacto	Blandura	Llenura
T1(2.0%cal 2%Na ₂ S)	y 2	Semi blando	4	4
T2 (2.7%cal 2%Na ₂ S)	y 2.27	Semi blando	3	4
T3 (3.4%cal 2%Na ₂ S)	y 2.17	Blando	3	3
T4 (4.1%cal 2%Na ₂ S)	y 1.9	Duro	2	2

Fuente: ESPOCH, 2020.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

Con respecto al tacto y la blandura de los cueros para los diferentes tratamientos, los tratamientos 1 y 2 presentan valores de 4 y 3 respectivamente, ambos son semi blandos; para el tratamiento 3 la puntuación correspondiente a la blandura es de 3 y finalmente tenemos un tratamiento 4 con un ponderado de 2, es un cuero duro.

El análisis de Llenura de los cueros es el siguiente: para el tratamiento 1 y tratamiento 2 se obtiene una puntuación de 4, tenemos un cuero de buena calidad en cuanto a la incorporación de agentes durante los procesos de curtición y acabados, el tratamiento 3 tiene una puntuación de 3 y el tratamiento 4 una puntuación de 2, nos encontramos frente a un cuero no tan lleno, no es muy aceptable la calidad del mismo.

3.2.2.3. Resultados para las Pruebas Físico –Mecánicas (Engrasado)

Tabla 9-3: Resultados para las pruebas Físico-mecánicas en el cuero terminado.

Tratamiento	Resistencia a la Tracción N/cm ²	Porcentaje de Elongación (%)	Lastometría (mm)
T1	1237.94	85	10.44
T2	1284.26	70	10.13
T3	1094.8	127.5	10.08
T4	1341.58	53.75	13.84

Fuente: ESPOCH, 2020.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

⁶ Esta prueba es física, pero se la ha descrito en la presente tabla.

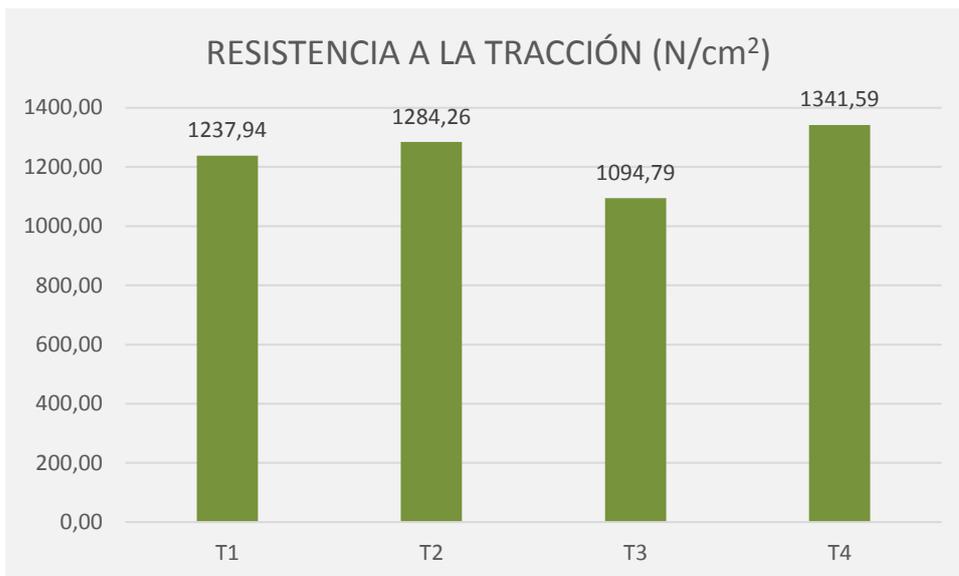


Gráfico 7-3: Resistencia a la Tracción de los cueros acabados para los diferentes tratamientos

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

El gráfico representa la resistencia a la tracción de los cueros acabados, el tratamiento con mayor resistencia a la tracción es el tratamiento 4, con 1341.59; el tratamiento 3 es aquel con el resultado más bajo, de 1094.79; el tratamiento 1 y 2 tienen valores muy parecidos de 1237.94 y 1284.26 N/cm² respectivamente. Todos incumplen con la normativa, que establece un valor de 1500 N/cm² como estándar.

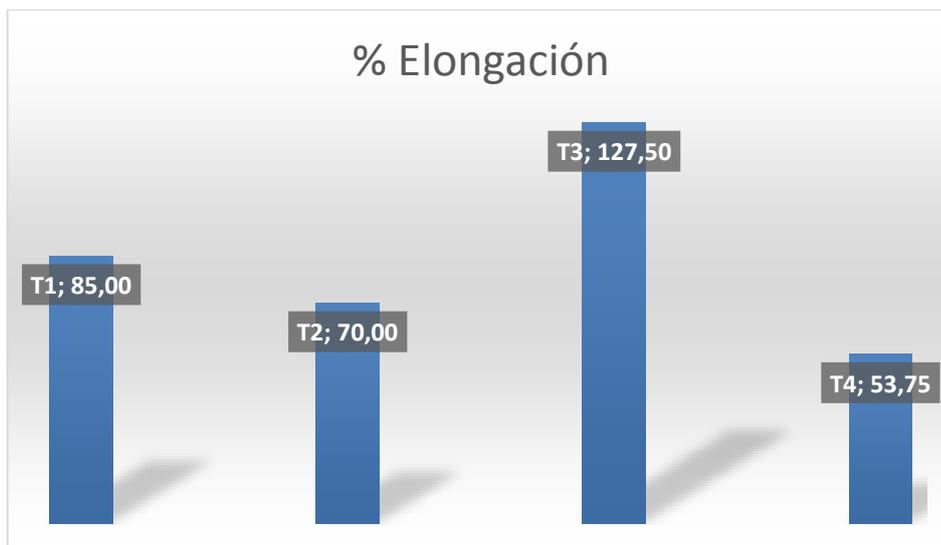


Gráfico 8-3: % Elongación de los cueros acabados para los diferentes tratamientos.

Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

El gráfico muestra los valores correspondientes a porcentaje de elongación para los diferentes tratamientos de los cueros acabados, se aprecia que el tratamiento 3 es aquel que presenta el valor más alto con 127,5%; el tratamiento 4 presenta el resultado más bajo con 53.75%; los tratamientos 1 y 2 presentan valores de 85% y 70% respectivamente; cabe recalcar que el porcentaje mínimo establecido por la norma es 40%, por lo que todos los tratamientos cumplen con el estándar.

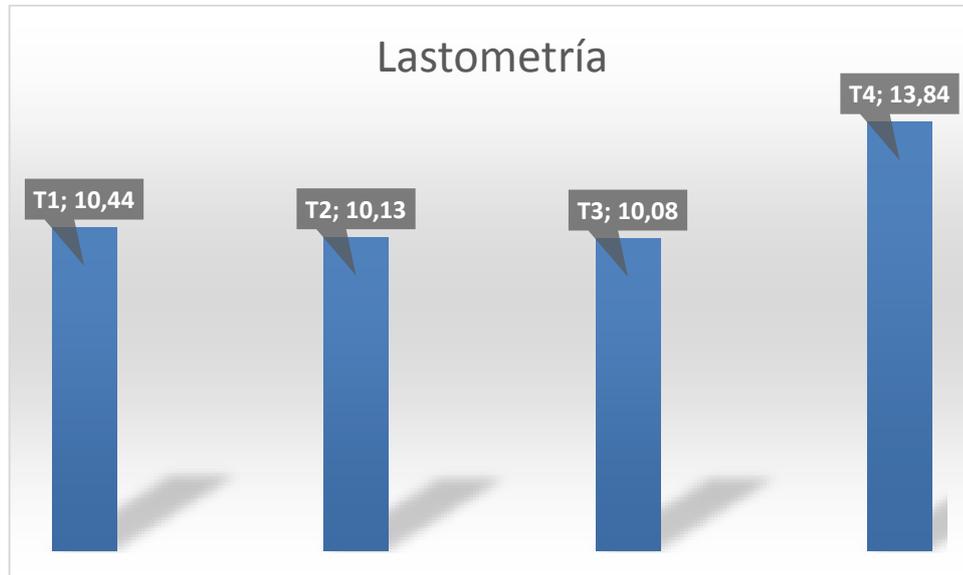


Gráfico 9-3: Lastometría en los cueros acabados para los diferentes tratamientos
Realizado por: Aguilar Granda, David, 2020.

El tratamiento 4 fue el que consigue el valor más alto en lo que se refiere a Lastometría con 13.84 mm, el tratamiento 3 es el que tiene el resultado más bajo con 10.08; los tratamientos 1 y 2 presentan valores de 10.44 y 10.13 mm respectivamente. Todos estos resultados cumplen con el estándar de mayor del mínimo de 7 mm que establece la normativa.

3.3. Análisis de Hipótesis

3.3.1. Hipótesis 1

Se puede utilizar la cal y sulfuro de sodio como agentes hidrolizantes en el proceso de pelambre y Calero.

La cal y sulfuro son agentes hidrolizantes utilizados en la industria de las curtiembres, son los causantes de la hidrólisis de la piel bovina, por lo que se acepta la hipótesis, pues mediante los análisis químicos se determina que tratamiento de estos agentes hidrolizantes es el que produce mayor hidrólisis.

3.3.2. Hipótesis 2

Con la ayuda de las normas (ASTM D 2868-17, IUP) se puede determinar las características físicas, químicas y sensoriales del cuero en el proceso y producto terminado.

Se acepta esta hipótesis, pues gracias a las normativas ASTM y IUP, se determinan las pruebas químicas, de muestreo, físico mecánicas y de manera subjetiva las pruebas sensoriales.

3.3.3. Hipótesis 3

H_0 = No existe diferencias en los resultados de sustancia piel al realizar distintos tratamientos de los agentes hidrolizantes en la etapa de pelambre y calero.

H_i = Existe diferencias en los resultados de sustancia piel al realizar distintos tratamientos de los agentes hidrolizantes en la etapa de pelambre y calero.

Se rechaza la H_0 , ya que según el tratamiento estadístico, existen diferencias significativas entre los cuatro tratamientos, es decir al menos un tratamiento es distinto, en este caso los tratamientos 3 y 4 presentan diferencias significativas, de éstos el tratamiento 3 no cumple el estándar establecido en la ASTM D 2868-17, que establece un valor de sustancia piel de 72.93%.

3.3.4. Hipótesis 4

H_0 = La mejor formulación de los agentes hidrolizantes en la etapa de Calero para la obtención de un producto final (cuero) de características sensoriales y físico-mecánicas de alta calidad, no corresponden a la formulación $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{S}$ (2%-2%), esto basado en la revisión bibliográfica.

H_i = La mejor formulación de los agentes hidrolizantes en la etapa de Calero para la obtención de un producto final (cuero) de características sensoriales y físico-mecánicas de alta calidad, corresponden a la formulación $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{S}$ (2%-2%), esto basado en la revisión bibliográfica.

Se acepta H_0 , ya que mediante el análisis estadístico en cuanto a los análisis químicos de sustancia piel, el tratamiento 1 y tratamiento 2 no presentan diferencias significativas, es decir en la etapa de pelambre y Calero se puede utilizar los tratamientos en combinaciones correspondientes a los dos tratamientos, además de acuerdo a los análisis sensoriales, estos dos

tratamientos son los mejores y tienen resultados muy similares, los análisis físico- mecánicos igual presentan valores muy similares referente a estos dos tratamientos.

3.4. Discusión de Resultados

En la presente investigación se determinó la curva de hidrólisis de piel bovina serrana ecuatoriana, cuyas gráficas se encuentran en el apartado de resultados para los análisis químicos, específicamente con los resultados de porcentaje de sustancia piel, para ello se trabajó con las muestras wet blue, cueros que se obtienen luego de los procesos de curtición. Posteriormente se realizó el control de calidad de los cueros acabados sin una re curtición ni tinturado, para ello se realizaron las pruebas físico-mecánicas y análisis sensorial, Así determinamos el mejor tratamiento efectuado en la etapa de Pelambre y Calero.

Para el análisis Químico de porcentaje de sustancia piel se realizó el análisis estadístico de los resultados obtenidos para los diferentes tratamientos efectuados en la etapa de Pelambre y Calero, se encuentran diferencias significativas en dos tratamientos, el T3 y T4, por otro lado, para los tratamientos 1 y 2 no se encuentran diferencias significativas, es decir la hidrólisis de la piel bovina se produce de igual manera si tratamos a la piel con concentraciones de cal y sulfuro de (2%-2%) o (2.7%-2%), siendo la primera formulación para el tratamiento 1 y la segunda formulación para el tratamiento 2, además con ambos tratamientos se cumple con lo establecido por la norma ASTM D 2868-17, que establece un valor de sustancia piel de 72.93%.

Entre el tratamiento 3 y tratamiento 4, cuyas formulaciones de cal y sulfuro son (3.4%-2%) y (4.1%-2%) respectivamente se identifica que los resultados más bajos se encuentran en el tratamiento 3 (3.4%-2%) con un valor de sustancia piel de 68.4%, por debajo de lo establecido por la norma, por lo que se considera que no es el tratamiento adecuado para Pelambre y Calero, pero es importante describir que es lo que pasó aquí, pues en el tratamiento 4 (4.1%-2%), aquel en donde se utilizó la concentración máxima de cal, se obtienen datos de sustancia piel de 76.1%, mismos que se encuentran dentro del estándar. Entonces debemos analizar también otros factores que intervienen en la etapa de Pelambre y Calero, como lo es la temperatura, pH, naturaleza de los agentes Hidrolizantes.

Aumentando la concentración de cal respecto a los iones Sulfuro se disminuye la turgencia y consecuentemente la apertura estructural se hace más fuerte, pero también se produce una disminución de la sustancia dérmica, así se logra visualizar con los resultados del tratamiento 3 y 4; muy aparte con el tratamiento 3 la sustancia piel ha disminuido mucho más que para el tratamiento 4, esto se debe a que la variable temperatura también modifica el grado de

hinchamiento y turgencia de la piel, al aumentar la temperatura se disminuye el hinchamiento, pero se intensifica la apertura estructural de la piel y consecuentemente la pérdida de sustancia dérmica.

Para las pruebas físico-mecánicas de los cueros acabados, cabe recalcar que no se realizó un re- curtido ni tinturado, entonces se puede anticipar que los resultados para las mismas se verán afectadas.

Al analizar la Resistencia a la Tracción el tratamiento con el valor más alto es el tratamiento 4, con 1341.59; el tratamiento 3 es aquel con el resultado más bajo, de 1094.79; el tratamiento 1 y 2 tienen valores muy parecidos de 1237.94 y 1284.26 N/cm² respectivamente. Todos estos valores no cumplen con la normativa, que establece un valor de 1500 N/cm² como estándar para los cueros acabados y esto se debe a que no hubo una re curtición.

También analizaremos desde el punto de la apertura estructural de la piel, el tratamiento 3 presenta la mayor apertura estructural y consecuentemente mayor pérdida de sustancia dérmica, con su respectivo empeoramiento de la resistencia mecánica.

El porcentaje de elongación también se analizó entre los diferentes tratamientos se aprecia que el tratamiento 3 es aquel que presenta el valor más alto con 127.5; el tratamiento 4 presenta el resultado más bajo con 53.75; los tratamientos 1 y 2 presentan valores de 85 y 70 respectivamente; cabe recalcar que el porcentaje mínimo establecido por la norma es 40%, por lo que todos los tratamientos cumplen con el estándar. El tratamiento 3 dio un cuero suave, elástico, posee una apertura estructural fuerte y el grado de hinchamiento y turgencia muy bajo, por lo que gracias al resultado de porcentaje de elongación se comprueba que es el tratamiento con el resultado para dicha prueba más elevado de entre los demás tratamientos.

Analizando la Lastometría el tratamiento 3 es aquel con el valor más bajo de 10.08 mm, los otros tratamientos se encuentran al igual que el 3 dentro de lo establecido como valor mínimo para Lastometría de 7mm.

Las pruebas sensoriales confirman al tratamiento 3 como un cuero suave y una llenura con una puntuación de 3, es aceptable. Los tratamientos 1 y 2 presentan mejores puntuaciones, son semi blandos a diferencia que el tratamiento 4, un cuero duro, presentan una llenura con una puntuación de 4 cueros de buena calidad en cuanto a la incorporación de agentes durante los procesos de curtición y acabados.

CONCLUSIONES

- Se determinó la curva de hidrólisis de piel bovina serrana ecuatoriana usando agentes hidrolizantes en diferentes tratamientos durante el pelambre y calero, esto gracias a la determinación de la sustancia piel de las muestras de wet blue.
- Para la determinación de la sustancia piel de las muestras wet blue, era necesario realizar los procesos correspondientes a la industria de la curtición, dentro de ellos se realizó el proceso de pelambre y calero con diferentes concentraciones de los agentes hidrolizantes: cal y sulfuro de sodio, por experiencia de los curtidores se establecieron cuatro tratamientos en los cuales se mantuvo constante en 2% la concentración de sulfuro de sodio, la concentración de cal aumenta en 0,7 % por cada tratamiento, iniciando en 2% de cal para el tratamiento 1, aumentando progresivamente en 0,7%, hasta llegar a 4,1% de Cal en el tratamiento 4. Se consideró y se controló las variables de proceso en esta etapa como lo es el pH, temperatura, nivel de baño, velocidad de agitación, entre las más importantes.
- Se determinó las características químicas (porcentaje de sustancia piel) de las muestras wet blue, dándonos resultados favorables de los tratamientos T1, T2 y T4 que se encuentran dentro de lo establecido por la norma ASTM D 2868-17, que establece un valor de sustancia piel de 72.93%. Las propiedades físico-mecánicas y sensoriales del cuero acabado (sin recurtido ni tinturado) se llevaron a cabo mediante normativa IUP y en base a la experiencia de los curtidores de la empresa en donde se realizó las pruebas sensoriales. Las pruebas de resistencia a la tracción dio resultados, mismos que se encuentran fuera de lo establecido por las norma, para resistencia a la Tracción el tratamiento con el valor más alto es el 4, con 1341.59; el tratamiento 3 es aquel con el resultado más bajo, de 1094.79 N/cm², El porcentaje de elongación se aprecia que el tratamiento 3 es aquel que presenta el valor más alto con 127.5; el tratamiento 4 presenta el resultado más bajo con 53.75%; los tratamientos 1 y 2 presentan valores de 85% y 70% respectivamente; la prueba de Lastometría ubicó al tratamiento 3 con el valor más bajo de 10.08 mm, los otros tratamientos se encuentran al igual que el 3 dentro de lo establecido como valor mínimo para Lastometría de 7mm.
- Se identificó mediante el análisis estadístico que existen diferencias significativas relacionadas con el porcentaje de sustancia piel entre los diferentes tratamientos de manera general, pero haciendo un análisis específico con el Test de Tukey, se identificó que: para el tratamiento 1 y 2 no existe una diferencia media significativa, por lo que se concluye que la variable de respuesta

no se verá afectada en términos de resultados diferentes si se realiza el Pelambre y calero o bien con el tratamiento 1 o con el tratamiento 2. Por otra parte existe una diferencia media significativa entre estos dos tratamientos, si los comparamos con el tratamiento 3 y tratamiento 4, de igual manera si comparamos entre si el tratamiento 3 y tratamiento 4 hay un grado de significancia que se lo ha detallado mejor con un análisis de regresión.

- Se identificó al tratamiento 1 (2%-2%) y tratamiento 2 (2.7%-2%), en la etapa de Pelambre y Calero como los mejores en cuanto a la obtención de un cuero acabado de mayor calidad, esto gracias a los resultados proporcionados por las pruebas físico-mecánicas y análisis sensoriales, además con la interpretación del análisis químico y el tratamiento estadístico, se evidenció que estos tratamientos no presentan diferencias medias significativas, por lo que cualquiera de ellos se usaría en la etapa de Pelambre y Calero sin haber modificaciones representativas en cuanto a los valores de sustancia piel y pruebas físico- mecánicas y sensoriales.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda llevar a cabo investigaciones relacionadas con las curvas de hidrólisis pero reemplazando al sulfuro de Sodio por Sulfhidrato de sodio y manteniendo al hidróxido de calcio (Cal), para comparar los resultados obtenidos.
- Se recomienda de igual manera llevar esta investigación a materia prima diferente de la bovina, utilizar piel caprina u ovina para establecer las diferencias entre los resultados.
- Se recomienda además utilizar otros agentes hidrolizantes, (agentes enzimáticos), en la etapa de Pelambre y Calero a más del sulfuro o sulfhidrato y cal y realizar combinaciones entre estos, así determinar la variación de porcentaje de sustancia piel entre las diferentes combinaciones.
- Un tema de investigación muy importante también sería el análisis de los Puntos Isoeléctricos en las diferentes etapas de la industria de la Curtición.

BIBLIOGRAFÍA

ACABADOS ABELLÁN. *El curtido de las pieles: Un proceso con historia* [blog], 2014. [Consulta: 15 de julio 2020]. Disponible en: <http://acabadosabellan.com/el-curtido-de-las-pieles-un-proceso-con-historia/>.

ALVAREZ, P.E. "Características tecnológicas del cuero para capellada de alpaca huacaya (*lama pacos*) adulta, curtido mediante los métodos wet-white y wet-blue " [en línea] (Trabajo de titulación). (pre grado) S.l.: UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA. 2018. p. 46. [Consulta: 15 de junio 2020]. Disponible en: <http://repositorio.lamolina.edu.pe/bitstream/handle/UNALM/3455/alvarez-ascue-pamela-elizabeth.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

AQEIC. AQEIC. *Métodos de ensayos físicos* [blog]. [sin fecha]. [Consulta: 14 de junio 2020]. Disponible en: <http://www.aqeic.org/web/esp/>.

ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D2868 - 17 Standard Test Method for Nitrogen Content (Kjeldahl) and Hide Substance Content of Leather, Wet Blue and Wet White* [en línea]. 2017. S.l.: s.n. Disponible en: <https://www.astm.org/>.

BARRETO, S.,. *Diseño de Calzado. UBA – FADU – DIT* [blog]. [sin fecha] [Consulta: 16 de julio 2020]. Disponible en: barretto@fibertel.com.ar.

BASF. *Vademécum para el Técnico en Curtición.* En: A. BASF (ed.), *Vademécum para el técnico en Curtición.* 3. Ludwigshafen: s.n., 1985, pp. 25-30.

BENNETT, H.G.. *The Manufacture of Leather* [en línea]. S.l.: Read Books Limited. ISBN 9781473340305, 2017. [Consulta: 14 de junio 2020]. Disponible en: <https://books.google.es/books?id=vFc0DwAAQBAJ>.

CURTIDURÍA HIDALGO. *CURTIDURÍA HIDALGO* [blog]. [sin fecha] [Consulta: 16 de julio 2020]. Disponible en: <https://www.hidalgocurtiduria.com/index.php/nosotros>.

GIULIA, P.. *La sostenibilità nell'industria conciaria Sustainability of the tanning industry* [en línea] (Trabajo de titulación). (pre grado) S.l.: UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA.

2016. p.31. [Consulta: 15 de junio 2020]. Disponible en: http://tesi.cab.unipd.it/56595/1/Pavan_Giulia.pdf.

HIDALGO, L.C. "Diseño de la etapa de curtición de piel bovina con la utilización del extracto tánico y gálico del guarango *caesalpiniaspinosa*" [en línea] (Trabajo de titulación). (pre grado) S.l.: ESPOCH. 2013. pp. 22-23. [Consulta: 10 de mayo 2020]. Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/3113>.

JORDÁN, M. Obtención de colágeno por hidrólisis alcalina-enzimática del residuo de "wet blue" en el proceso de curtición [en línea] (Trabajo de titulación). (pre grado) S.l.: ESPOCH. 2011. p. 38. [Consulta: 12 de mayo 2020]. Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/bitstream/123456789/1630/1/236T0048.pdf>.

LUO, W.; et al. "Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Leather material found on a 6th B . C ." *Chinese bronze sword: A technical study.* , vol. 79, (2011), pp. 1630-1633. DOI 10.1016/j.saa.2011.05.023.

MANZO, G. *Chimica e tecnologia del cuoio*. En: M. SERVICE (ed.), *Chimica e tecnologia del cuoio*. S.l.: s.n., 1999. pp. 113-125.

MELÉNDREZ, F. Evaluación de diferentes niveles de silicato de sodio en combinación con guarango utilizados para la curtición de pieles caprinas [en línea] (Trabajo de titulación). (maestría) S.l.: ESPOCH, Facultad de Ciencias, Escuela de Ingeniería Química. 2019. p. 23. [Consulta: 15 de mayo 2020].

MELGAR, D. *Tecnología del Cuero- Procesos de Curtición Control de Calidad y Máquinas*. Tomo 1. HUALHUAS-HUANCAYO: MITINCI Industria. 2000. pp. 15-25.

MOREIRA I PRAT, J. & I CASANOVAS, P. *Química técnica de curtición*. En: C.E.T.D. CETI (ed.), *Química técnica de curtición*. España: UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA, 2002. pp. 35-40. ISBN 84-931837-0-9.

NTE INEN. NTE INEN 0936 *Cuero de Ganado Vacuno. Terminología*. 1984. Ecuador: s.n. 92 (s) del 1984-12-24.

OZGUNAY, H.; et al. "Characterization of Leather Industry Wastes". *Department of Leather Engineering, Faculty of Engineering, Ege University*, 35100 Bornova, Izmir, vol. 16, no. 6

(2007), Turkey. pp. 867-873.

PROCTER, H.R. *The Principles of Leather Manufacture* [en línea]. S.l.: Read Books Limited. ISBN 9781473340343. 2017. [Consulta: 12 de julio 2020]. Disponible en: <https://books.google.es/books?id=0Fc0DwAAQBAJ>.

PROCTER, H.R. *A Text-book of Tanning: A treatise on the conversion of skins into leather, both practical and theoretical* [en línea]. S.l.: Good Press. 2019. [Consulta: 12 de julio 2020] Disponible en: <https://books.google.com.ec/books?id=wMzCDwAAQBAJ>.

QUÍMICA INTERNACIONAL PARA EL CURTIDO, E.. Capitulo_04_Pelambre_Calero.pdf. *Biblioteca Enciclopedia* [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 12 de julio 2020]. Disponible en: <https://www.quimicainternacional.com/biblioteca/enciclopedia/>.

SAMMARCO, U. *Tecnología Conciaria*. En: EDITMA (ed.), *Tecnología Conciaria*. S.l.: s.n., 2011a. pp. 74-82.

SAMMARCO, U. *Tecnología Conciaria*. En: EDITMA (ed.), *Tecnología Conciaria*. S.l.: s.n., 2011b. pp. 55-57.

SCHLICHTE, A.A. *A Study of the Changes in Skins During Their Conversion into Leather*. 2017. S.l.: s.n. ISBN 1473340381, 9781473340381. p. 70.

SOLER I SOLÉ, J. *Procesos de Curtidos*. Barcelona: UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. [sin fecha]. ISBN 84-398-3375-X. p. 15.

VALLEJO, J.; et al. "Evaluation of alkaline-enzymatic hydrolysis to obtain hydrolyzed collagen from tanned leather shavings" *Avaliação da hidrólise al. Revista ION*, vol. 32, no. 1 (2019), pp. 55-62. [Consulta: 08 de julio 2020]. DOI 10.18273/revion.v32n1-2019005.

WALLACE, E.L. "The hydrolysis of chestnut and quebracho" *By. Bureau of Standards Journal of Research*, vol. 7, (1931), pp. 621-630.

ZURITA, G. Análisis descriptivo de la sustentabilidad económica, social y ambiental de la industria del cuero del Ecuador [en línea] (Trabajo de titulación). (Pre grado) S.l.: UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ. 2016. p. 28. [Consulta: 07 de julio 2020]. Disponible en: <http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/5382/1/124320.pdf>.

ANEXOS

ANEXO A: Certificado Curtiduría Hidalgo.



**“CURTIDURIA
HIDALGO”**

fabíanhidalgo2001@yahoo.com

CERTIFICA:

Por medio del presente, yo Juan Francisco Hidalgo Ruiz en mi calidad de Jefe de Producción, de la empresa Curtiduría “Hidalgo y promotor de la investigación entre instituciones educativas y la empresa certifico que el señor David Alejandro Aguilar Granda con CI: 075019708-9, estudiante de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Carrera de Ingeniería Química, realizó su proceso de investigación como tesista dentro de la empresa culminando el trabajo de investigación solicitado que titula: **“DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE HIDRÓLISIS DE PIEL BOVINA SERRANA ECUATORIANA CON AGENTES HIDROLIZANTES A DISTINTAS CONCENTRACIONES DURANTE EL CALERO”** cumpliendo con los requisitos y expectativas solicitadas por parte de la empresa, fomentando el interés en la investigación del área curtiembre.

Ambato, 31 de agosto del 2020.

Atentamente.

Ing. Juan Hidalgo Ruiz

JEFE DE PRODUCCIÓN DE CUTIDURÍA “HIDALGO”

ANEXO B: Materia Prima, Cuero Wet Blue terminado y Bombo de pruebas

A



B



C



NOTAS

A = materia prima
 B = cuero wet blue
 C = bombo de Pruebas

CATEGORÍA DEL DIAGRAMA

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> Por calificar | <input type="checkbox"/> Para información |
| <input checked="" type="checkbox"/> Por aprobar | <input type="checkbox"/> Para archivar |
| <input type="checkbox"/> Por eliminar | <input type="checkbox"/> Certificado |

ESPOCH

FACULTAD DE CIENCIAS
 ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
 Realizado por: David Aguilar

DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE HIDRÓLISIS
 DE PIEL BOVINA SERRANA ECUATORIANA CON
 AGENTES HIDROLIZANTES A DISTINTAS
 CONCENTRACIONES DURANTE EL CALERO

ANEXO C: Controles de Laboratorio para la obtención de cuero

A



B



C



<p>NOTAS</p> <p>A = Control °Be</p> <p>B = Control pH</p>	<p>CATEGORÍA DEL DIAGRAMA</p> <p><input type="checkbox"/> Por calificar <input type="checkbox"/> Para información</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Por aprobar <input type="checkbox"/> Para archivar</p> <p><input type="checkbox"/> Por eliminar <input type="checkbox"/> Certificado</p>	<p>ESPOCH</p> <p>FACULTAD DE CIENCIAS</p> <p>ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA</p> <p>Realizado por: David Aguilar</p>	<p>DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE HIDRÓLISIS DE PIEL BOVINA SERRANA ECUATORIANA CON AGENTES HIDROLIZANTES A DISTINTAS CONCENTRACIONES DURANTE EL CALERO</p>
--	---	---	---

ANEXO D: Análisis Químico de las muestras Wet Blue en el Laboratorio de la Facultad de Ciencias Pecuarias

A



B



NOTAS

A = muestras Wet Blue
B = Titulación Análisis Kjeldahl

CATEGORÍA DEL DIAGRAMA

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> Por calificar | <input type="checkbox"/> Para información |
| <input checked="" type="checkbox"/> Por aprobar | <input type="checkbox"/> Para archivar |
| <input type="checkbox"/> Por eliminar | <input type="checkbox"/> Certificado |

ESPOCH

FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
Realizado por: David Aguilar

DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE HIDRÓLISIS
DE PIEL BOVINA SERRANA ECUATORIANA CON
AGENTES HIDROLIZANTES A DISTINTAS
CONCENTRACIONES DURANTE EL CALERO

ANEXO E: Resultados Pruebas Físico-mecánicas



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS PECUARIAS

LABORATORIO DE CURTIEMBRE DE PIELS

NOMBRE: David Alejandro Aguilar Granda

TIPO DE CUERO: Cuero Bovino (Sin recurtido ni engrase)

FECHA DE ANÁLISIS: 08 de Julio de 2020

ESPECIFICACIÓN: Análisis Físico – mecánicos

NÚMERO DE TRATAMIENTOS: 4 Tratamientos

TRATAMIENTO	Repetición	Resistencia a la Tensión (N/cm ²) Método IUP 6	Porcentaje de Elongación (%) Método IUP 6	Lastometría (mm) Método IUP 9
T1 (2% Sulfuro- 2% Cal)	1	10530.7	80	9.96
	2	14228.1	90	10.91
T2 (2% Sulfuro- 2,7% Cal)	1	11213	32.5	10.14
	2	14472	107.5	10.11
T3 (2% Sulfuro- 3,4% Cal)	1	11679.2	132.5	10.08
	2	10216.7	122.5	10.08
T4 (2% Sulfuro- 4,1% Cal)	1	12691.2	62.5	17.05
	2	13308.8	45	10.64

Julio Cesar Llerena Z.

ING. JULIO CESAR LLERENA ZAMBRANO

TÉCNICO DOCENTE DE LC - FCP



Luis
Eduardo
Hidalgo
Almeida

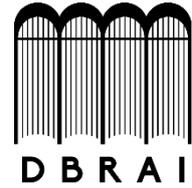
Firmado digitalmente por Luis
Eduardo Hidalgo Almeida
DN: cn=Luis Eduardo Hidalgo
Almeida, gn=Luis Eduardo
Hidalgo Almeida, o=EC Ecuador
Instituto de Posgrado y
Educación Continua
esPOCH, ou=Instituto de Posgrado y
Educación Continua
esPOCH, email=Luis_Eduardo_Hidalgo_Almeida@esPOCH.edu.ec
Motivo: Soy el autor de este
documento
Ubicación:
Fecha: 2020-08-17 10:06:05-00

DR. LUIS HIDALGO ALMEIDA

RESPONSABLE DE CONTROL DE CALIDAD



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE
CHIMBORAZO



DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS
PARA EL APRENDIZAJE Y LA INVESTIGACIÓN

UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS
REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 26 / 08 /2020

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: David Alejandro Aguilar Granda
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Ciencias
Carrera: Ingeniería Química
Título a optar: Ingeniero Químico
f. Analista de Biblioteca responsable: Lic. Luis Caminos Vargas Mgs.



26-08-2020

0250-DBRAI-UPT-2020