



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

"OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ALTO AGOTAMIENTO DE CROMO EN PIELES BOVINAS CON LA UTILIZACIÓN DEL SOFTWARE SIMULINK"

CRISTOFHER ISRAEL TACLE HUMANANTE

Trabajo de Titulación modalidad: Proyectos de Investigación y Desarrollo, presentado ante el Instituto de Posgrado y Educación Continua de la ESPOCH, como requisito parcial para la obtención del grado de:

MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA APLICADA

Riobamba - Ecuador

Septiembre 2020

©2020, Cristofher Israel Tacle Humanante

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



CERTIFICACIÓN:

EL TRIBUNAL DE TRABAJO DE TITULACIÓN CERTIFICA QUE:

El Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo, titulado "OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ALTO AGOTAMIENTO DE CROMO EN PIELS BOVINAS CON LA UTILIZACIÓN DEL SOFTWARE SIMULINK", de responsabilidad del Ing. Cristofher Tacle, ha sido prolijamente revisado y se autoriza su presentación.

Tribunal:

Ing. Luis Eduardo Hidalgo Almeida; PhD.
PRESIDENTE

Luis
Eduardo
Hidalgo
Almeida

Firmado digitalmente por Luis
Eduardo Hidalgo Almeida
DN: cn=Luis Eduardo Hidalgo
Almeida, o=ESPOCH, ou=Instituto
de Progreso y Educación Continua
e=L.hidalgo@esPOCH.edu.ec
Motivo: Soy el autor de este
documento
Ubicación:
Fecha: 2020-09-11 21:06:05:00

FIRMA

Ing. Luis Carlos Hidalgo Viteri; Mag.
DIRECTOR DE TESIS



Firmado electrónicamente por:
**LUIS CARLOS
HIDALGO**

FIRMA

Ing. César Arturo Puentes Guíjarro; PhD.
MIEMBRO DEL TRIBUNAL

CESAR
ARTURO
PUENTE
GUIJARRO

Firmado digitalmente por CESAR
ARTURO PUENTE GUIJARRO
DN: cn=CESAR ARTURO PUENTE
GUIJARRO, o=SECURITY
DATA S.A., 10=ENTIDAD DE
CERTIFICACION DE INFORMACION
Motivo: Soy el autor de este
documento
Ubicación:
Fecha: 2020-09-13 10:59:05:00

FIRMA

Ing. Mabel Mariela Parada Rivera; Mag.
MIEMBRO DEL TRIBUNAL



Firmado electrónicamente por:
**MABEL MARIELA
PARADA RIVERA**

FIRMA

Riobamba, Septiembre 2020

DERECHOS INTELECTUALES

Yo, **Cristofher Israel Tacle Humanante**, soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en este Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo, y que el patrimonio intelectual generado por la misma pertenece exclusivamente a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo



Cristofher Israel Tacle Humanante
C.I. 0603945742

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Cristofher Israel Tacle Humanante, declaro que el presente Trabajo de Titulación modalidad proyectos de investigación y desarrollo, es de mi autoría y que los resultados del mismo proyecto son auténticos y originales los textos constan en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este proyecto de investigación de maestría.

Riobamba, Junio 2020.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Cristofher Israel Tacle Humanante', is written over a faint, circular official stamp. The signature is fluid and cursive.

Cristofher Israel Tacle Humanante
C.I. 0603945742

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo principalmente a Dios y a mi familia.

A mis padres Silvio e Inés.

A mi hijo Adán, gracias por estar ahí siempre.

Cristofher

AGRADECIMIENTO

Quisiera empezar agradeciendo a Dios.

A la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo por brindarme una excelente formación.

A la empresa Cueros EL ALCE por abrirme las puertas para realizar el presente trabajo de titulación.

A los ingenieros Luis Hidalgo, Cesar Puente y Mabel Parada por la asesoría para realizar el presente trabajo de titulación

Cristofher

CONTENIDO

RESUMEN.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Planteamiento del problema.....	1
1.2. Situación Problemática.....	2
1.3. Formulación del Problema.....	2
<i>1.3.1. Preguntas Directrice.....</i>	<i>3</i>
<i>1.3.1.1. Pregunta principal.....</i>	<i>3</i>
<i>1.3.1.2. Preguntas Específicas.....</i>	<i>3</i>
1.4. Justificación de la Investigación.....	3
<i>1.4.1. Justificación Teórica.....</i>	<i>3</i>
<i>1.4.2. Justificación Metodológica.....</i>	<i>4</i>
<i>1.4.3. Justificación Práctica.....</i>	<i>5</i>
1.5. Objetivos de la Investigación.....	5
<i>1.5.1. Objetivo General.....</i>	<i>5</i>
<i>1.5.2. Objetivos Específico.....</i>	<i>6</i>
<i>1.5.3. Hipótesis.....</i>	<i>6</i>
<i>1.5.3.1. Hipótesis General.....</i>	<i>6</i>
CAPÍTULO II.....	7
2. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL.....	7
2.1. Concepto de curtición.....	7
2.2. Curtición con cromo.....	8
<i>2.2.1. Fijación del sulfato de cromo en la piel.....</i>	<i>9</i>
2.3. Nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre.....	10
<i>2.3.1. Impactos del cromo en la salud.....</i>	<i>11</i>
2.4. Curtición con alto agotamiento del cromo.....	12
<i>2.4.1. Diferencias entre el proceso de curtido convencional y curtido con alto agotamiento de cromo.....</i>	<i>13</i>
2.5. ¿Qué es la simulación de procesos?.....	13
<i>2.5.1. Etapas para el proceso de simulación.....</i>	<i>15</i>

CAPÍTULO III.....	20
3. MARCO METODOLÓGICO.....	19
3.1. Localización y duración del experimento.....	19
3.2. Tipo y diseño de la Investigación.....	19
3.3. Identificación de Variables.....	20
3.4. Unidades Experimentales.....	24
3.5. Materiales, Equipos e Instalaciones.....	24
3.5.1. <i>Materiales</i>	24
3.5.2. <i>Equipos</i>	24
3.6. Mediciones Experimentales.....	24
3.6.1. <i>Resistencias Físicas</i>	24
3.6.2. <i>Calificaciones sensoriales</i>	24
3.7. Tratamiento y Diseño Experimental.....	24
3.8. Procedimiento Experimental.....	26
3.9.1. <i>Análisis sensorial</i>	27
3.9.1.1. <i>Llenura</i>	27
3.9.1.2. <i>Blandura</i>	27
3.9.1.3. <i>Tacto</i>	27
3.9.2. <i>Resistencia a la tensión</i>	28
3.9.3. <i>Porcentaje de elongación</i>	30
3.9.4. <i>Lastometria</i>	30
CAPÍTULO IV.....	33
4. MARCO DE RESULTADOS.....	32
4.1. Evaluación de las resistencias físicas de las pieles bovinas curtidas con diferentes niveles sulfato de cromo.....	32
4.1.1. <i>Resistencia a la tensión, N/cm²</i>	32
4.1.2. <i>Porcentaje de elongación, %</i>	32
4.1.3. <i>Lastometria, mm</i>	36
4.2. Evaluación de las calificaciones sensoriales de las pieles bovinas curtidas con diferentes niveles sulfato de cromo.....	37
4.2.1. <i>Llenura</i>	37
4.2.2. <i>Blandura</i>	38
4.2.3. <i>Tacto</i>	39
4.3. Modelado matemático del agotamiento en base al tiempo del curtido y la aplicación de diferentes niveles del cromo en un proceso de curtido por alto agotamiento...44	44

4.3.1.	<i>Proceso de modelación al aplicar 6 % de cromo</i>	44
4.3.2.	<i>Proceso de modelación al aplicar 7 % de cromo</i>	47
4.3.3.	<i>Proceso de modelación al aplicar 8 % de cromo</i>	50
4.4.	Determinación del coeficiente de Correlación de Pearson aplicado a los resultados del agotamiento del cromo frente al tiempo en un proceso de curtido de alto agotamiento.....	52
4.5.	Evaluación de los estadísticos descriptivos de la fracción del cromo agotado en la curtición para cada nivel de curtiembre.....	53
4.6.	Aplicación del modelo matemático para la optimización del proceso de curtido	55
	CONCLUSIONES.....	60
	RECOMENDACIONES.....	61
	BIBLIOGRAFÍA	
	ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-3. Condiciones meteorológicas del cantón Guano.....	19
Tabla 2-3. Operacionalización de las variables	21
Tabla 3-3. Matriz de consistencia.....	21
Tabla 4-3. Esquema del diseño experimental.	25
Tabla 5-3. Esquema del experimento	25
Tabla 6-3. Resistencia a la tensión o tracción.....	29
Tabla 1-4. Valoración estadística de las resistencias físicas del cuero vacuno curtidas con diferentes niveles sulfato de cromo	32
Tabla 2-4. Valoración estadística de las calificaciones sensoriales del cuero vacuno curtidas con diferentes niveles sulfato de cromo	38
Tabla 3-4. Agotamiento de cromo (fracción) frente al tiempo en la aplicación de un nivel de 6% del curtiente.....	45
Tabla 4-4. Agotamiento de cromo (fracción) frente al tiempo en la aplicación de un nivel de 7% del curtiente.....	48
Tabla 5-4. Agotamiento de cromo (fracción) frente al tiempo en la aplicación de un nivel de 8% del curtiente.....	51
Tabla 6-4. Resultados de la determinación del coeficiente de Correlación de Pearson del agotamiento del cromo de los diferentes niveles del curtiente utilizado en el proceso de alto agotamiento.....	53
Tabla 7-4. Medias estadísticas de los tres tratamientos de curtido.....	54
Tabla 8-4. Formulación de hipótesis.	54
Tabla 9-4. Análisis de varianza	54
Tabla 10-4. Medias obtenidas por cada tratamiento	55
Tabla 11-4. Condiciones de optimización para el mejoramiento del agotamiento del cromo en un sistema de curtido de alto agotamiento Matlab Simulink.	56
Tabla 12-4. Agotamiento del cromo en base a las variables de optimización y al modelo del curtido de alto agotamiento en el software Matlab Simulink.	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-2. Enlaces entre sulfato de cromo y fibras de colágeno	9
Figura 1-3. Procedimiento sistemático para la ejecución de la investigación.	20
Figura 2-3. Diagrama de procesos, Curtición de pieles bovinas	23
Figura 3-3. Esquema del procedimiento experimental.	26
Figura 4-3. Máquina para el test de resistencia a la tensión.....	28
Figura 5-3. Máquina para el test de lastometría.....	31
Figura 1.4. Diagrama de procesos optimización del proceso de alto agotamiento de cromo	59
Figura 2-4. Agotamiento de cromo vs tiempo de curtido	59

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-4. Resistencia a la tensión del cuero vacuno curtido con diferentes niveles sulfato de cromo	33
Gráfico 2-4. Regresión del porcentaje de elongación del cuero vacuno curtido con diferentes niveles sulfato de cromo.....	36
Gráfico 3-4. Lastometria del cuero vacuno curtidas con diferentes niveles sulfato de cromo.	36
Gráfico 4-4. Regresión de la llenura del cuero vacuno curtido con diferentes niveles sulfato de cromo.	39
Gráfico 5-4. Regresión de la blandura del cuero vacuno curtido con diferentes niveles sulfato de cromo.	41
Gráfico 6-4. Regresión del tacto del cuero vacuno curtidas con diferentes niveles sulfato de cromo.	43
Gráfico 7-4. Agotamiento (en fracción) del curtiente frente al tiempo en la aplicación del 6% de cromo en un curtido de alto agotamiento.	47
Gráfico 8-4. Agotamiento (en fracción) del curtiente frente al tiempo en la aplicación del 7% de cromo en un curtido de alto agotamiento.	50
Gráfico 9-4. Agotamiento (en fracción) del curtiente frente al tiempo en la aplicación del 8% de cromo en un curtido de alto agotamiento.	52
Gráfico 10-4. Determinación del agotamiento optimizado aplicando las variables de optimización y el modelo del curtido de alto agotamiento Simulink.	58

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A. Receta para el proceso de desencalado, rendido y purgado, piquelado, y desengrase de cuero para la obtención de cuero utilizando 6,7 y 8% de sulfato de cromo III

Anexo B. Receta para el curtido y basificado de utilizando 6% de sulfato de cromo III

Anexo C. Receta para el curtido y basificado de utilizando 7% de sulfato de cromo III

Anexo D. Receta para el curtido y basificado de utilizando 8% de sulfato de cromo III

Anexo E. Receta para acabados en húmedo de cuero al 6,7 y 8 % de sulfato de cromo III

Anexo F. Evidencia fotográfica del proceso desencalado, CURTIEMBRE EL ALCE

Anexo G. Evidencia fotográfica proceso desencalado, CURTIEMBRE EL ALCE

Anexo H. Evidencia fotográfica insumos químicos para el proceso de curtido, CURTIEMBRE EL ALCE

Anexo I. Evidencia fotográfica del proceso de desencalado, y curtido, CURTIEMBRE EL ALCE

Anexo J. Evidencia fotográfica del proceso del perchado y oreado, CURTIEMBRE EL ALCE

Anexo K. Evidencia fotográfica del proceso de rebaje de los cueros a un calibre de 1.5 mm

Anexo L. Evidencia fotográfica del proceso de acabado en húmedo

Anexo M. Evidencia fotográfica del proceso de oreado

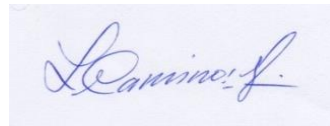
Anexo N. Evidencia fotográfica del proceso de acabado de cuero

Anexo O. Evidencia fotográfica del proceso de las pruebas físicas de los cueros

RESUMEN

El objetivo fue optimizar el proceso de curtido de alto agotamiento de cromo en pieles bovinas basado en la manipulación de las variables del proceso tales como: tiempo de curtido, basicidad, baño y temperatura; en base a la ecuación empírica de Wiegand. El proceso de curtido se llevó a cabo en la empresa de curtiembre “CUEROS EL ALCE” ubicada en el cantón Guano, Chimborazo-Ecuador, se caracterizó por tener 3 tratamientos de 6 repeticiones cada uno, Tratamiento 1 (6% sulfato básico de cromo III); Tratamiento 2 (7% sulfato básico de cromo III) y Tratamiento 3 (8% sulfato básico de cromo III) en los cuales se realizó los procesos de desencalado, piquelado, curtido y acabado final del cuero, se realizó pruebas físicas de resistencia a la tensión (método IUP 6), porcentaje de elongación (método IUP 6) y lastometría (método IUP 9) finalmente se realizó pruebas sensoriales de llenura, blandura y tacto mediante el método de palpación de cuero florintequi. Se determinó que el tratamiento 3 es el más eficiente puesto que partiendo de un valor del 38% de agotamiento se eleva progresivamente por cada avance en el tiempo de análisis hasta llegar a 75%, además reportó la mayor resistencia a la tensión (1185.13 N/cm²), porcentaje de elongación (87.92 %) y lastometría (10.09 mm), así como una calificación de excelente para llenura 4.5 puntos, blandura 4.83 puntos y tacto 4.67 puntos. Se recomienda realizar estudios de optimización de procesos de curtición con sulfato básico de cromo III en otro tipo de pieles para ver la respuesta de los procesos de curtido.

PALABRAS CLAVE: PROCESO DE CURTIDO, PROCESO DE OPTIMIZACIÓN, ALTO AGOTAMIENTO DE CROMO, PIELES BOVINAS.



20-08-2020

0236-DBRAI-UPT-2020

ABSTRACT

The objective was to optimize the high chrome depletion tanning process in bovine hides based on the manipulation of the process variables such as tanning time, basicity, bath, and temperature; based on the empirical Wiegand equation. The tanning process was carried out in the tannery company "CUEROS EL ALCE" located in the Guano canton, Chimborazo-Ecuador, it was characterized by having 3 treatments of 6 repetitions each, Treatment 1 (6% basic chromium III sulfate); Treatment 2 (7% basic chromium III sulfate) and Treatment 3 (8% basic chromium III sulfate) in which the delimiting, pickling, tanning, and final leather finishing processes were carried out, physical tests of resistance to tension (IUP 6 method), percentage of elongation (IUP 6 method) and lastometry (IUP 9 method). Finally, sensory tests of fullness, softness, and touch were carried out using the florintequi leather palpation method. Treatment 3 was determined to be the most efficient since, starting from a 38% depletion value, it progressively rises for each advance in the analysis time until reaching 75%, also, it reported the highest resistance to tension (1185.13 N / cm²), percentage of elongation (87.92%) and lastometry (10.09 mm), as well as an excellent rating for fullness 4.5 points, softness 4.83 points and touch 4.67 points. It is recommended to carry out optimization studies of tanning processes with basic chromium III sulfate in other types of hides to see the response of the tanning processes.

KEYWORDS: TANNING PROCESS, OPTIMIZATION PROCESS, HIGH CHROME DEPLETION, BOVINE SKINS.

CAPÍTULO I

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento del problema

A nivel mundial la producción de cuero destinado para la elaboración de diferentes artículos es un rubro económico que reporta el 1% de la producción económica mundial, del total de la producción mundial en Sudamérica se concentra el 40% de la producción debido a las condiciones favorables para su obtención, pero el negocio ha experimentado una tendencia a la baja en los últimos 10 años, por lo que es necesario aumentar la productividad y disminuir los costos de producción para revertir este efecto. (FAO 2018, 1)

Dentro de países desarrollados se busca que la producción de cuero sea cambiada, ya que es una de las industrias más contaminantes a nivel global, debido al alto consumo de agua y de agentes químicos y al bajo rendimiento en el producto obtenido, por lo que industrias que utilizaban el cuero como materia prima han decidido remplazarlo por polímeros o fibras sintéticas reduciendo el consumo de cuero notablemente, esto ha llevado que la producción se reinvente y se busquen técnicas alternativas que aumenten la competitividad del cuero y el rendimiento tanto económico como de transformación; pero los ajustes que se han hecho aún no son suficientes para recuperar mercados perdidos en la última década. (ONU 2020, 1)

No obstante, se ha podido observar que, en la búsqueda de nuevas tecnologías, se han introducido nuevos agentes químicos en las diferentes etapas de producción, además de que se ha optado por el mejoramiento de la piel en bruto, incluso en industrias de mayor capacidad productiva se ha implementado el control de la producción de la calidad con el uso de software que ayudan al incremento de la producción, pero la propuesta de implementar una herramienta informativa para el control estricto del proceso en todas sus áreas conseguirá solucionar muchos de estos problemas y sobre todo nos aporta mayores réditos económicos. (ONU 2020, 1)

Dentro del contexto nacional del Ecuador, la industria del cuero en los últimos años ha alcanzado niveles de desarrollo elevados, incrementándose así la posibilidad de poder exportar los mismos a mercados mundiales como el caso de China y la Unión Europea, este incremento ha logrado que cada vez más compañías incentiven la tecnificación en los procesos productivos y que se pase de una transformación a escala artesanal a una transformación a escala industrial. (INEC 2019, 1)

El aumento de la industria del cuero en el Ecuador, ha conllevado a que entes gubernamentales traten de controlar los procesos de transformación, debido a que esta industria es elevadamente contaminante, instituciones como el Ministerio del Ambiente y los gobiernos descentralizados buscan frenar la contaminación producto de los efluentes líquidos, por lo que los controles y las visitas a industrias cada vez son más frecuente, esto ha motivado a los curtidores a buscar tecnologías alternas que logren mitigar el impacto ambiental generado, y como no la aplicación de herramientas informáticas que controlen desperdicios fugas, subutilización y otros factores inherentes con el proceso de curtido de las pieles. (FAO 2018, 1)

1.2. Situación Problemática

El problema del proceso convencional de curtido, radica en la gran cantidad de efluente generado y la carga contaminante presente en el mismo (principalmente Cr^{3+} , procedente de la sal sulfato de cromo trivalente usada como agente curtiente), el sulfato de cromo al ser eliminada en los efluentes, causa pérdidas económicas a la empresa, daño al medio ambiente, y cueros de baja calidad por la mala absorción de Cromo.

Por ello la necesidad de encontrar un proceso eficiente, que agote las sales de cromo en el proceso de curtido. Para que la piel alcance una absorción de Cromo adecuada, es necesaria la implementación de un proceso de curtido con alto agotamiento de Cromo.

El proceso de curtido actualmente se realiza en fulones o bombos de tipo cangilón; para adecuar estos procesos a las condiciones de un fulón tradicional, se debe realizar la optimización experimental de las herramientas de alto agotamiento de Cromo (reduciendo el agua, los insumos químicos y el tiempo empleado) y también se debe comprobar la eficiencia del proceso con los ensayos de la calidad de los cueros obtenidos.

Al realizar una formulación de curtido se tiene el problema que los productos son subutilizados es decir no se impregnan en la totalidad de la superficie de la piel por lo tanto es necesario la aplicación de un software informático como es el MATLAB, que permite el control estricto de productos, materia prima y procesos para la optimización del proceso y así conseguir mejores resultados.

1.3. Formulación del Problema

¿Se podrá mejorar la eficiencia presentada en el proceso de alto agotamiento de cromo en pieles bovinas, mediante el modelado y optimización del proceso de curtido?

1.3.1. Preguntas Directrices

1.3.1.1. Pregunta principal

¿Cuáles son las principales corrientes que se alimentan al bombo en la etapa de curtición de pieles bovinas?

1.3.1.2. Preguntas Específicas

¿Cuáles son las principales relaciones matemáticas que componen el modelado del proceso de curtición de pieles bovinas?

¿El uso de software de modelado permitirá establecer el control de las condiciones de operación en el curtido?

1.4. Justificación de la Investigación

1.4.1. Justificación Teórica

En los últimos años en nuestro país se ha pretendido la implementación de nuevas tecnologías para completar el panorama futurista en una planta curtidora, donde el elemento humano tiende a ser reemplazado por la máquina hasta el límite de lo posible, y así optimizar el proceso. Sin embargo, al aplicar el proceso de automatización se afecta a la imagen de la industria del curtido que no consigue desterrar totalmente la imagen del antiguo y entrañable curtidor, calzado con zuecos, ahora con botas de goma, y protegido con su delantal de cuero, ahora de plástico, imagen que pervive en determinados momentos del proceso.

Sólo las condiciones de trabajo se han transformado radicalmente, con la incorporación masiva de los instrumentos y máquinas que la ingeniería, la electrónica y la información facilitan, y que garantizan una espectacular optimización, tanto del rendimiento como de la calidad final, una herramienta muy práctica es la aplicación del software Matlab Simulink., para la optimización del proceso de curtido o transformación de la piel.

Es necesario que se mejore el rendimiento de los procesos de transformación de las pieles para que la curtiembre pueda mejorar sus costos de producción generado por su actividad, con esto se tendrá la capacidad de aumentar la producción y lograr generar oferta para mercados más grandes

y con mayor poder adquisitivo, mismo que permitirá que la empresa sea líder en desarrollo en la provincia y en el país.

De forma teórica esta investigación contribuirá en la búsqueda de crear un modelo matemático el cual ayudará a las empresas relacionadas con la curtición de cuero la búsqueda de la optimización de procesos industriales mediante un software computacional.

1.4.2. Justificación Metodológica

Con la realización de la presente investigación se busca contribuir de forma práctica a la reducción de pérdidas en los costes económicos en cuanto a materia prima como son las pieles bovinas, sales de cromo, ácidos orgánicos y demás insumos necesarios para la curtición de pieles, al formular los procesos utilizando un software estadístico MATLAB Simulink, que vuelve más estrictos los procesos.

Además, se busca reducir el impacto ambiental que genera las aguas residuales ya que estas contienen alto contenido de cromo, metal pesado el cual en altas concentraciones puede causar afectación a la flora y fauna de donde se descarguen las aguas residuales, debido a que no se coloca la cantidad necesaria para la transformación de la piel y existe muchas veces un desperdicio muy alto.

Hay una gran diversidad de aspectos que tienen que ver con el buen desempeño de los procesos de producción en la industria curtidora, uno de ellos es el aspecto tecnológico, asociado al diseño e integración de maquinaria y equipos, o a la calidad de las materias primas (pieles), y los insumos que se utilizan, o también a las prácticas o métodos operativos utilizados en la curtiembre, todos ellos, de igual forma, son tomados en cuenta cuando se busca identificar oportunidades de mejora, a través de la aplicación de herramientas tecnológicas de control son simulaciones.

El presente estudio permite crear una alternativa al método tradicional de curtido a nivel industrial basado en el método de curtido con alto agotamiento de cromo planteado por Josep M. Morera; este fue aplicado para evaluar la eficiencia del proceso con alto agotamiento respecto al proceso tradicional, se realizaron pruebas físicas y químicas para el cuero, según las normas físicas IUP y las normas químicas IUC Y IULTS.

1.4.3. Justificación Práctica

La presente investigación beneficiará al sector industrial dedicado a la producción de cuero y de artículos de cuero terminados, genera plazas de trabajo más técnico y la oportuna dinamización de la economía en la provincia de Tungurahua, específicamente en el cantón Ambato, que es el sector donde se encuentran ubicadas la mayor parte de estas empresas y que al ser promulgados los resultados de la investigación se reflejará en el resto de las provincias del Ecuador, ya que hoy en día, los importantes logros obtenidos gracias al desarrollo de la química, la ingeniería y la electrónica, y los modernísimos sistemas de mediación, análisis y control, permiten extraordinarios incrementos de la producción y garantizan las más elevadas cotas de calidad del producto.

Con respecto a esta investigación se puede observar que el uso de la tecnología es una opción que representa una relativa facilidad de implementación; y con el tiempo de su aplicación, la industria de la curtición podría disminuir considerablemente la contaminación, operar de una forma más segura, injiriendo en responsabilidad social empresarial tanto con el medio ambiente como con sus trabajadores, con mayores eficiencias de producción.

Al desarrollar un procedimiento de curtición con alto agotamiento de cromo, como una alternativa viable, se obtiene cueros respetuosos con el medio ambiente, y que son beneficiados los productores de cuero, las industrias que utilicen el cuero al cumplir con las normas de eco etiquetado, los consumidores de productos de cuero y finalmente cumplir con los requisitos de los cueros al final de su ciclo de vida.

El presente trabajo de investigación busca despertar el interés del sector curtidor nacional, para cambiar sus formulaciones de curtido y aportar de esta manera para la optimización de los recursos de una curtiembre al efectuar procesos más controlados que aseguren la calidad del producto final, y evitar el desperdicio de recursos.

1.5. Objetivos de la Investigación

1.5.1. Objetivo General

Optimizar a través del modelado el proceso de alto agotamiento de cromo en pieles bovinas con la utilización del software Matlab Simulink.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Curtir pieles bovinas utilizando 6, 7 y 8 % de sales de cromo para obtener cueros de primera calidad.
- Cuantificar las corrientes de cada flujo que alimentan al bombo en el proceso de alto agotamiento de cromo y generar el modelo matemático que rige el comportamiento de cada una de las operaciones.
- Analizar el contenido de cromo en las aguas residuales obtenidas y las propiedades físicas - sensoriales de las pieles bovinas luego del tratamiento de alto agotamiento de cromo.

1.5.3. Hipótesis

1.5.3.1. Hipótesis General

¿El modelo matemático de curtición si optimiza el proceso de curtición de alto agotamiento de cromo en pieles bovinas?

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

2.1. Concepto de curtición

Se denomina curtido al proceso mediante el cual las pieles de los animales se transforman en un material denominado cuero, es decir es el proceso de convertir la piel putrescible en **cuero** imputrescible, que se conserva a través del tiempo dándole características de resistencia y belleza. (Espindola 2016, 1)

Los primeros indicios de curtidos de pieles se remontan al inicio de la civilización es decir cuando el hombre primitivo se dio cuenta de que un animal ofrecía algo más que alimento, los antepasados prehistóricos utilizaban las pieles de todo tipo mamíferos como prendas de abrigo que los protegían de las complicaciones del ambiente. (Frankel 2009, 27)

La curtición es el proceso mediante el cual se convierten las pieles de los animales (bovinos, ovinos y porcinos). Una de las principales preocupaciones relacionada con su procesamiento es el uso de técnicas de producción que disminuyan la contaminación residual, sea sólida o líquida. En el proceso de pieles saladas, sólo una parte es transformada en cuero; el resto es eliminado bajo forma de desecho sólido o como efluente en solución. (Chavez 2010, 1)

Se denomina curtición al proceso de someter las pieles de animales a una serie de tratamientos con diversas sustancias llamadas curtientes y otras diversas operaciones, destinadas a producir en ellas modificaciones químicas y físicas, con el fin de convertirlas en material duradero, casi imputrescible, apenas permeable al agua y, a la vez, suave, elástico y flexible, o sea el cuero o la piel curtida. (Bacardit 2004, 78)

El curtido es el proceso físico y químico que permite transformar la piel en un material no putrescible llamado cuero, para lo cual se agregan determinadas sustancias (curtientes) que se incorporan en los espacios intracelulares de la piel. Los procesos físicos y químicos que intervienen en la transformación de la piel en cuero, son los siguientes. (González 2001, 27)

- Físico: Absorción e incorporación del curtiente en la piel.
- Químico: Combinación del curtiente con los componentes proteínicos de la piel formando complejos, sistema que continúa hacia las capas interiores de la misma, permitiendo que todo el conjunto se encuentre combinado.

2.2. Curtición con cromo

El uso del Cromo como agente se debe a la calidad del cuero que se genera; las sales generan un curtido más uniforme y rápido, y se obtiene, además, una mayor superficie. En contraste con las sales de aluminio, estas hacen que el cuero se “hinche” y en ebullición se convierta en un material de consistencia gelatinosa, debido a que los complejos de aluminio que se unen a las proteínas se hidrolizan fácilmente. Con SiO_2 , la penetración del agente es irregular, haciendo cueros duros, de menor resistencia al desgarre y poca afinidad con los colorantes. Con agentes vegetales es lenta, tanto que puede durar desde 70 días hasta dos años. (Soler 2004, 51)

El cuero curtido al Cromo se define como la piel estabilizada gracias a la unión química de la proteína colágeno con la molécula Cromo; por lo tanto los materiales que no interesan curtir (epidermis, tejido subcutáneo y las proteínas que no son colágeno), son eliminados en la etapa de preparación llamada ribera. (Zarate 2005, 35)

La curtición se desarrolla con sales de cromo, el cromo se adiciona como sulfato básico de cromo III $[\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4]$, sal que no es pura sino que va acompañada de sal de cromo comercial y tiene una riqueza del 25% en Cr_2O_3 . Esto es importante ya que influirá en la cantidad de sulfatos vertidos.

La estabilidad de la piel curtida con cromo es debido a la formación de enlaces por coordinación de los átomos de Cromo con los grupos carboxílicos del colágeno de la piel (provenientes de los aminoácidos terminales y aminoácidos ácidos: ácido Aspártico y ácido glutámico). (Artigas 2007, 41)

Para que la reacción entre los grupos carbonilos del colágeno y la molécula cromo acontezca, es necesaria la preparación de la piel con adición de ácidos para generar la ionización de los aminoácidos ácidos y terminales del colágeno, ocasionando que los grupos carbonilos se encuentren cargados negativamente y listos para reaccionar con la molécula de Cromo. Para evitar una hidrólisis del colágeno por la adición violenta de ácidos, primeramente se añade sal común (NaCl). Este proceso de preparación de la piel se llama piquelado. (Julivo 2016, 1)

Posteriormente al proceso de piquelado, se añade el sulfato de cromo, la cual es fijada en un proceso posterior llamado basificado. En este proceso se aumenta el pH del baño mediante la adición de un agente basificante, como ser MgO. Esta acción genera una hidrólisis del sulfato de cromo, lo que conlleva a la formación de macromoléculas o complejos de cromo. Las moléculas

de cromo al encontrarse en las capas interiores de la piel fijadas al colágeno al unirse entre sí dan estabilidad al cuero. (Artigas 2007, 71)

Las Sales de Cromo (Cr_2O_3) se expresan de manera genérica como Cr_2O_3 , debido a que existen diferentes sales curtientes con distinto nivel de basicidad. Dichas sales se fijan en las fibras de colágeno estabilizándose mediante uniones químicas, A través de estas uniones la piel tratada es transformada en cuero. Como se ilustra a continuación en la figura 1-2. (Balseca 2013, 21)

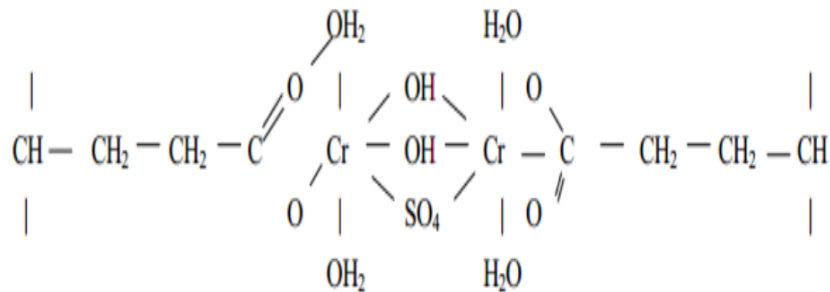


Figura 1-2. Enlaces entre sulfato de cromo y fibras de colágeno

Fuente: (Balseca 2013, 21)

2.2.1. Fijación del sulfato de cromo en la piel

Las herramientas de alto agotamiento de Cromo aplicadas en la metodología del proceso, se basan en los fenómenos de enmascaramiento, olificación y oxalación. Estos efectos se deben gracias a la hidrólisis del sulfato de cromo, como muestra la siguiente ecuación.

Al añadir un álcali se neutraliza el ácido formado por hidrólisis y se favorece a la formación de compuestos básicos desplazándose el equilibrio hacia la derecha. La olificación de las sales de cromo ocurre en un incremento de pH en el proceso de curtido, las moléculas básicas de cromo se condensan entre sí para formar agregados moleculares; posteriormente a este fenómeno, ocurre la oxalación quedando el átomo oxígeno unido a dos átomos de cromo por valencias principales. (Artigas 2007, 76)

El enmascaramiento de las sales de cromo es la formación de complejos entre iones y el átomo de cromo, para evitar la formación de complejos en las capas exteriores antes de tiempo, el basificado debe ser realizado cuando el cromo terminó de penetrar la piel. (Armendariz 2018, 43)

En la actualidad se está ejecutando procesos de Curtición con un 6% de sal de Cromo III en la gran mayoría de empresas curtientes, para obtener wet blue con un promedio de 3,8% de óxido de Cromo III (Cr_2O_3) en el cuero, el mismo que está dentro de los parámetros de calidad (>2,5% en Norma IUC 8 Exigencias de calidad para las clases de cuero más importantes).

2.3. Nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre

En cueros curtidos al cromo convencional, el contenido de cromo fijado a la fibra está entre el 3-4%. Para dichos cueros, el valor estándar de Cr (III) extraíble se encuentra en el rango de 50 – 500 ppm, aunque depende en gran parte de la fórmula de curtido y las condiciones del proceso. La concentración de 50 – 500 ppm es la cantidad disponible para el equilibrio y, según lo indicado anteriormente sobre la distribución del equilibrio, conlleva a una concentración de Cr (VI) en cuero, mucho menor que el límite de detección actual que es de 3 ppm. (Tegtmeyer 2014)

La oxidación directa del Cr (III) fijado a la forma hexavalente bajo condiciones estándar es muy improbable debido a la extrema lentitud de la velocidad de reacción. No es sino a temperaturas iguales o superiores a 800° C cuando la reacción de oxidación comienza a virar hacia el Cr (VI). Esto no representa ningún tipo de riesgo en condiciones normales en el proceso de curtido de cuero. (Tegtmeyer 2014)

La dificultad que presenta el uso de sales de Cromo en el curtido es la cantidad de curtiente que no se fija, y que permanece en los reflujos y los lodos de depuración, lo cual impide la utilización de los materiales residuales, principalmente de este metal. La magnitud de este residual dependerá de la eficiencia del proceso particular del curtido y es determinada por algunas variables: la oferta del metal, el tiempo de operación, la temperatura y el pH del baño de curtido. (Font 2006, 32)

Los diversos compuestos de cromo representan una gran amenaza al ambiente y al hombre debido a sus efectos nocivos. Las intoxicaciones se manifiestan en lesiones renales, gastrointestinales, del hígado, del riñón, de la glándula tiroides y la médula ósea, y la velocidad corporal de eliminación es muy lenta. (Tinajero 2007, 38)

Las industrias de curtiduría de pieles utilizan sales de Cr en sus procesos, que generan cantidades de efluentes líquidos con alto contenido de este metal, el cual, debe ser removido a fin de cumplir con la legislación ambiental. En esta revisión se presenta una descripción de algunas de las técnicas de remoción como la electrolítica o electrodeposición; el intercambio iónico; la precipitación y los sistemas biológicos. (Bacardit 2004, 23)

Cada una de ellas ofrece una solución práctica y viable en términos económicos, ambientales y de mejoramiento continuo de los procesos, permitiendo pensar en una producción sostenible y responsable, en estos efluentes, el cromo puede encontrarse como hexavalente Cr⁶⁺ (en forma de

ion cromato (CrO_4^{2-}) o del ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$); o como trivalente Cr^{3+} ; este último es más estable y 1.000 veces menos tóxico que el Cr^{6+} . (Font 2006, 32)

En la mayoría de casos, el nivel de cromo total que se encuentra en los cuerpos de agua es bajo ($10 \mu\text{g/L}$), dado que en el rango de pH en los que se encuentra el agua, el Cr^{3+} se encuentra en la forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que es insoluble. El Cr^{6+} es soluble predominando la forma de $(\text{CrO}_4)^{2-}$ y donde a pH ácidos solo existe el $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$. Sin embargo, cuando se vierten a los ríos los efluentes, la contaminación alcanza concentraciones superiores a los $25 \mu\text{g/L}$. (Esparza 2001., 26)

La distribución del metal depende de la dinámica y características propias del cuerpo de agua, sus orígenes y la capacidad de bioacumulación por la biota, por lo que se considera que los procesos mixtos de curtición vegetal y sales de aluminio son una alternativa válida para evitar el impacto ambiental. El tratamiento físico-químico de los principales efluente de la curtiembre: pelambre, curtido y remojo de modo que se obtenga un efluente con concentraciones que cumplan la norma en cuanto a sulfuro y cromo y del cual se hay removido la mayor cantidad de materia orgánica y sólidos posible. (Chafila 2011, 12)

2.3.1. Impactos del cromo en la salud

Se presentaron varias consideraciones. Los efectos tóxicos del Cr^{3+} son menores a los del Cr^{6+} , conocido cancerígeno, ya que éste puede ocasionar manifestaciones agudas y crónicas en las personas que hayan estado en contacto directo. En relación con los efectos sobre el medio ambiente acuático, el Cr^{3+} puede ser oxidado a la forma Hexavalente a un pH entre 5.5 y 6, proceso que es favorecido por la presencia de óxido de manganeso. (Balseca 2013, 23)

Los compuestos hexavalentes se absorben por vía digestiva, cutánea y respiratoria; penetran con facilidad en el interior de los eritrocitos, se combinan con la fracción globínica de la hemoglobina, y se reducen posteriormente a estado trivalente; en esta forma tiene gran afinidad por las proteínas plasmáticas, principalmente a la transferrina. (Frankel 2009, 12)

La principal vía de eliminación es la renal (80%). La ingesta produce un cuadro gastrointestinal en forma de vómitos, dolores abdominales, diarreas y hemorragias intestinales. Se han descrito casos de muerte, por colapso cardiocirculatorio; si el paciente sobrevive, puede aparecer una insuficiencia renal aguda. (Hidalgo 2004, 67)

La vía de absorción cutánea es de más fácil acceso al organismo, frente a lo cual cabe destacar el cuadro patológico de la dermatitis alérgica de contacto. En esta los compuestos Cr^{6+} penetran en

la piel más rápidamente que los compuestos Cr^{3+} ; la penetración de los cromatos aumenta con el incremento de pH dependiendo de la naturaleza del anión y la integridad de la epidermis que forma la barrera más importante para la absorción de estos productos, ya que la piel y sus componentes facilitan la reducción de los cromatos y el Cr^{3+} se une fuertemente. (Gratacos 2003, 32)

Los valores límite y en medios biológicos para estos compuestos han sido propuestos por la OSHA que es un Acrónimo para la Occupation al Safety and Health Administration (Administración de Seguridad y Salud Ocupacional), para nuestra región, y que reporta valores de referencia para población general hasta $10 \mu\text{g/L}$ y para población expuesta hasta $20 \mu\text{g/L}$. (Mylchreest 2012, 14)

2.4. Curtición con alto agotamiento del cromo

Hoy en día, el 80-90% de los cueros del mundo se curten mediante el proceso de curtido al cromo. El curtido al cromo utiliza una solución de químicos, ácidos y sales (incluyendo sulfato de cromo). Es un proceso muy rápido, y toma un día producir una pieza de cuero curtido. Primero, el cuero se “apelambra” para eliminar el pelo, luego se “piqueta” dejándolo en una mezcla de sal y ácidos, antes de colocarla en el sulfato de cromo. Todos los cueros salen con un tinte azul claro (conocido como “azul húmedo o wet blue”). (SILVATEAM 2018)

En el 2008, se produjeron cerca de 24 millones de toneladas de cromo, cerca del 2% se utilizó para la producción sulfato de cromo para la fabricación de materiales de curtido de cuero, pero también para colorantes y plásticos. A nivel mundial, se producen cerca de 480.000 toneladas de taninos de cromo por año. (Bacardit 2004, 45)

Los depósitos más importantes de cromo están en África del Sur, representando un 33% de la producción, mientras que en India y Kazakistán este número es de un 20% y 17% respectivamente. Brasil, Finlandia, Omán, Rusia y Turquía han contribuido conjuntamente con un 21% adicional, mientras que otros 12 países productores más pequeños representaron el 9%. Las Principales ventajas del curtido híbrido al cromo respecto a un curtido al cromo tradicional son: (Tapia 2002, 24)

- Un impacto menor en términos de demanda química de oxígeno (COD)
- Altísimo porcentaje de Cr_2O_3 fijado al cuero
- Wet blue más claro y uniforme
- Cueros uniformes llenos y con una firmeza excepcional
- Agua a tratar sin cromo

- Wet blue híbrido y versátil
- Posibilidad de formación de cromo hexavalente reducida al mínimo

Un incremento en el agotamiento del cromo permite aumentar la fijación del curtiente entre las fibras de colágeno, con una menor pérdida del insumo y menor carga de este contaminante en el efluente. El objetivo de un mayor agotamiento del cromo es, además, el de permitir que el elemento se fije fuertemente en la piel, evitando que se desprenda del cuero en procesos posteriores al curtido. (Balseca 2013, 51)

Generalmente los curtidores emplean una sobrecarga de cromo con la finalidad de alcanzar una mayor cobertura del curtiente sobre la piel. Al incrementar la eficiencia del cromo, se facilita que la piel absorba mayor cantidad del cromo presente en el baño, sin la necesidad de aumentar cromo adicional para alcanzar los rendimientos de curtición esperados (entre el 60 y 70%). Para lograr eficiencias de curtido por encima del 80%, se recomienda controlar la concentración del cromo en la solución, tiempo de curtido, temperatura, pH. (López 2012, 1)

2.4.1. Diferencias entre el proceso de curtido convencional y curtido con alto agotamiento de cromo

El proceso convencional de curtido utiliza entre 1,71- 5,85 m³ agua/ton de piel tripa¹ (CPTS, 2005). La sal comúnmente utilizada es el sulfato básico de Cromo III $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ Con una basicidad de 33,33%, esto quiere decir que la sal cuenta con un solo grupo hidroxilo en su molécula. El piquelado es realizado con adición de sal común, seguida de ácido fórmico y sulfúrico en este orden; y el basificado es comúnmente realizado con óxido de magnesio. (Jones 2002, 61)

Los procesos con alto agotamiento de cromo sustituyen el fulón tradicional por un fulón cangilón, por sus características, no necesita de adición de agua para ayudar al movimiento de las pieles. Los procesos con alto agotamiento de cromo se caracterizan por el bajo porcentaje de agua empleada; estos procesos utilizan los mismos insumos químicos que en un proceso convencional, en algunos casos utilizan agentes enmascarantes sustituyendo a los ácidos. (Bacardit 2004, 69)

2.5. ¿Qué es la simulación de procesos?

La simulación de procesos es una representación basada en modelos de procesos químicos físicos, biológicos y otros procesos técnicos y operaciones unitarias en software. Los prerequisites básicos son un conocimiento profundo de las propiedades físicas y químicas de

componentes y mezclas puros, de reacciones y de modelos matemáticos que, en combinación, permiten el cálculo de un proceso en computadoras. (Rivadenieria 2017, 58)

El software de simulación de procesos describe los procesos en diagramas de flujo donde las operaciones de la unidad están posicionadas y conectadas por productos o flujos de información. El software debe resolver el balance de masa y energía para encontrar un punto de operación estable. El objetivo de una simulación de proceso es encontrar las condiciones óptimas para un proceso examinado, este es esencialmente un problema de optimización que debe resolverse en un proceso iterativo. (Blanco Rivero 2003, 16)

La simulación de procesos siempre utiliza modelos que introducen aproximaciones y supuestos, pero permiten la descripción de una propiedad en un amplio rango de temperaturas y presiones que podrían no estar cubiertas por datos reales. Los modelos también permiten la interpolación y extrapolación, dentro de ciertos límites, y permiten la búsqueda de condiciones fuera del rango de propiedades conocidas. (Coss 2003, 68)

El término simulación ha sido interpretado por varios autores desde su formación y conocimiento, desde sus inicios se definió como una técnica numérica para la realización de experimentos en un computador digital, con ciertos tipos de modelos lógicos que describen el comportamiento de un sistema económico, esto con el fin de entender el comportamiento del sistema real o evaluar varias estrategias para la operación del sistema. (Blanco Rivero 2003, 61)

Su objetivo es modelar el mundo real, reduciéndolo a una estructura más simple (modelo) mediante el uso de la computadora, que corresponde a una representación limitada de la realidad atendiendo los propósitos claramente definidos para el estudio o aplicación y luego codificarlo en un entorno de simulación para poder realizar experimentos y analizar los resultados con el fin de mejorar el rendimiento del sistema. (Herrera 2014, 22)

Cuando mayor sea el grado de aproximación de la simulación a la realidad, mayor será su utilidad. Estos experimentos se caracterizan porque el modelo evoluciona o se desarrolla en el tiempo. Este último lo sustenta como un modelo probabilístico que requiere la generación de mecanismos estocásticos (donde las variables son sometidas a influencias o impactos aleatorios, estableciéndose relaciones lógicas, matemáticas y probabilísticas que integran el comportamiento de un sistema bajo estudio cuando se presenta un evento determinado. (Chafía 2011, 45)

También se considera como un experimento estadístico y en consecuencia sus resultados se deben interpretar de esta manera. La simulación implica la generación de una historia artificial de un

sistema, y la observación de esa historia artificial para sacar conclusiones concernientes a las características de la operación del sistema real. (Antezana 2000., 33)

De los planteamientos anteriores se estableció la siguiente definición de simulación: es una herramienta que permite representar, analizar y comprender un sistema o proceso en el mundo real valiéndose de la imitación del mismo en una computadora a través de un software en el que se realizan pruebas o experimentos a distintos escenarios del sistema con el fin de analizar los resultados arrojados y obtener así conclusiones de tal manera que sirva como apoyo para la toma de decisiones en el sistema real, El valor agregado a través del uso de la simulación se sustenta en la posibilidad de representar adecuadamente una amplia gama de posibles escenarios, obteniendo no solo medidas de desempeño sino también una representación gráfica adecuada para el entendimiento por parte del equipo tomador de decisiones y de las directivas de la empresa. (Herrera 2014, 24)

2.5.1. Etapas para el proceso de simulación

Hoy en día es más frecuente encontrar empresas micro, pequeña o mediana (Mipyme), en todos los sectores económicos. En su afán por surgir estas empresas se esfuerzan por cumplirles a sus clientes de diversas maneras, pero sin llevar a cabo procesos de planeación. El proceso de simulación es extenso dado que, etapas como la recolección de la información deben hacerse lo más precisa posible de manera que los datos obtenidos sean verídicos y no se altere el resultado de la simulación, lo que conlleva una inversión en tiempo y dinero que repercute en la economía de la organización, por ello es estrictamente necesario definir el problema, objetivos y limitantes del sistema de manera que se pueda tener la seguridad de que la herramienta a aplicar es simulación. (Antezana 2000., 33)

Una etapa inicial llamada formulación del problema, se nombran las razones de porque se ha escogitado el proceso que se evaluó es decir se la puede considerar esta etapa como definición del sistema bajo estudio. Por su parte, el autor (Blanco Rivero 2003, 34) plantea como inicio del proceso de simulación la elaboración del plan de estudio en el que incluye actividades ya mencionadas por definir los objetivos de la simulación definir cómo se va a medir su desempeño, la información que se espera obtener del modelo o la importancia de la decisión a tomar a partir del modelo, (Banks 2005, 54)

La modelación de un proceso se divide paso este en dos, el primero que comprende el análisis preliminar del sistema, teniendo en cuenta sus restricciones y se determinan las interacciones entre el sistema, además las medidas de efectividad y resultados esperados, el otro incluye la definición

de las variables que forman parte del sistema y los diagramas de flujo que describen el modelo. (Herrera 2014, 25)

Se debe definir el gráfico que representa el modelo haciendo uso de la creatividad y reflejando la realidad del problema a tratar. Seguidamente sigue la recolección de la información requerida para la construcción del modelo, la cual ocupa gran parte del tiempo y es fundamental en la realización del modelo y depende del sistema en el que se va a trabajar. (Hillier 2010, 34)

La etapa siguiente es la implementación del modelo en la computadora, en ésta también enuncia la relevancia de definir qué lenguaje será el usado en la computadora, luego viene la etapa de validación (quienes argumentan que es necesario realizar una serie de pruebas de manera que se pueda cotejar el comportamiento del modelo y su semejanza con la realidad. En seguida prosigue el “diseño experimental”, donde se deben determinar las alternativas a simular, teniendo en cuenta el número de simulaciones que han sido completadas y analizadas. (Banks 2005, 54)

Finalmente se hace referencia a la documentación del programa en la que quede la evidencia para las personas que lo utilicen y posteriores tomas de decisiones. Se indican que se debe realizar una serie de recomendaciones y realizar un informe, este debe resumir la manera como se realizó el estudio y los resultados arrojados por el mismo. Y por último es la ejecución de las propuestas planteadas. (Banks 2005, 23)

2.6. Software Matlab y Simulink

Simulink es un entorno de programación visual, que funciona sobre el entorno de programación Matlab, es un entorno de más alto nivel de abstracción que el lenguaje interpretado Matlab (archivos con extensión .m). Simulink genera archivos con extensión .mdl (de "model"), son un ambiente de desarrollo y simulación gráfica que es utilizado para hacer procesamiento y análisis de datos, desarrollo de aplicaciones y generación de reportes, en todos los campos de la Ingeniería. (Antezana 2000., 21)

El software SIMULINK es un entorno de diagramas de bloque para la simulación multidominio y el diseño basado en modelos. Admite el diseño y la simulación a nivel de sistema, la generación automática de código y la prueba y verificación continua de los sistemas embebidos. Simulink ofrece un editor gráfico, bibliotecas de bloques personalizables y solvers para modelar y simular sistemas dinámicos. (Banks 2005, 36)

MATLAB es un lenguaje de alto nivel y un entorno interactivo para el cálculo, la visualización y la programación numérica. Mediante MATLAB, es posible analizar datos, desarrollar algoritmos y crear modelos o aplicaciones. (Caceres 2017, 26)

El lenguaje, las herramientas y las funciones matemáticas incorporadas permiten explorar diversos enfoques y llegar a una solución antes que con otros lenguajes de programación tradicionales. El software MATLAB y SIMULINK se pueden utilizar en una gran variedad de aplicaciones, tales como: (Dominguez 2018, 12)

- Biología Computacional
- Análisis Financiero
- Verificación y Validación
- Pruebas y Medidas
- Creación rápida de Prototipos y Simulación HIL
- Modelamiento Físico
- Sistemas de Control
- Procesamiento de Imagen y Video
- Procesamiento de Señales y Comunicaciones

El software Simulink viene a ser una herramienta de simulación de modelos o sistemas, con cierto grado de abstracción de los fenómenos físicos involucrados en los mismos. Se hace hincapié en el análisis de sucesos, a través de la concepción de sistemas (cajas negras que realizan alguna operación). Es ampliamente usado en ingeniería electrónica en temas relacionados con el procesamiento digital de señales (DSP), involucrando temas específicos de ingeniería biomédica, telecomunicaciones, entre otros. También es muy utilizado en ingeniería de control y robótica. (Dominguez 2018, 12)

SIMULINK es una toolbox especial de MATLAB que sirve para simular el comportamiento de los sistemas dinámicos. Puede simular sistemas lineales y no lineales, modelos en tiempo continuo y tiempo discreto y sistemas híbridos de todos los anteriores. Es un entorno gráfico en el cual el modelo a simular se construye clicando y arrastrando los diferentes bloques que lo constituyen. Los modelos SIMULINK se guardan en ficheros con extensión *.mdl. Con las nuevas versiones, SIMULINK ha ido ampliando sus librerías de bloques (blocksets) y capacidades. En concreto, destaca el paquete STATEFLOW, que permite la simulación de máquinas de estados. (Caceres 2017, 22)

Además, algunas toolboxes de MATLAB incorporan también bloques de SIMULINK. Es el caso, por ejemplo, de la Control Systems Toolbox, Neural Network Toolbox, Fuzzy Logic Toolbox, System Identification Toolbox,... Finalmente, también existen librerías de bloques que permiten interactuar con tarjetas de adquisición de datos y DSPs. (Hamilton 2017, 35)

Matlab es un lenguaje de programación de alto nivel, que fue creado para brindar soluciones computacionales técnicas y trabaja basándose en matrices, de allí su nombre que proviene del acrónimo MATrix LABoratory. En un principio Matlab solo era utilizado por personas con conocimientos en FORTRAN y C pero luego de popularizarse se vio que este software ofrecía facilidades en su sintaxis para todo aquel que tenga conocimiento básico en algún lenguaje de programación. (Dominguez 2018, 1)

Por su facilidad Matlab se ha convertido en el software de programación preferido para adentrar a personas en el mundo de la programación, es por eso que en institutos y universidades Matlab se ha impuesto sobre otros lenguajes como soporte para cursos básicos y avanzados en los que busca formar profesionales de ciencias informáticas o de ingeniería. (Hernandez 2019, 1)

Su amplia funcionalidad permite resolver problemas relacionados con el procesamiento de señales, además del diseño de aplicaciones de control para lo que cuenta con un grupo de librerías especiales denominadas "Toolbox". Un Toolbox es un grupo de instrucciones orientadas a ciertos tipos de cálculos es decir; cada Toolbox agrupa comandos que usamos para el desarrollo de una solución a un problema específico. (Urquía 2013, 54)

El valor agregado a través del uso de la simulación se sustenta en la posibilidad de representar adecuadamente una amplia gama de posibles escenarios, obteniendo no solo medidas de desempeño sino también una representación gráfica adecuada para el entendimiento por parte del equipo tomador de decisiones y de las directivas de la empresa. (Urquía 2013, 54)

CAPÍTULO III

3. MARCO METODOLÓGICO

3.1. Localización y duración del experimento

El presente trabajo investigativo se llevó a cabo en la empresa de curtiembre “Cueros EL ALCE”, ubicada en el cantón Guano, provincia de Chimborazo, Ecuador. Los análisis de las resistencias físicas se realizaron con los equipos de control de calidad del laboratorio de curtición de la Facultad de Ciencias Pecuarias de la Escuela Superior Politécnica del Chimborazo, la presente investigación tuvo una duración de 60 días. Las condiciones meteorológicas del cantón Guano se describen en la tabla 1-3:

Tabla 1-3. Condiciones meteorológicas del cantón Guano.

INDICADORES	2019
Temperatura (°C).	13.45
Precipitación (mm/año).	42.8
Humedad relativa (%).	61.4
Viento / velocidad (m/s)	2.50
Heliofania (horas/ luz).	1317.6

Fuente: Estación Meteorológica de la Facultad de Recursos Naturales. (2019).

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

3.2. Tipo y diseño de la Investigación

La presente investigación estará establecida dentro de la tipología correlacional, experimental, que se refiere a un estudio correlacional determina si dos variables están correlacionadas o no. Esto significa analizar si un aumento o disminución en una variable coincide con un aumento o disminución en la otra variable.

En la curtición de cueros, se establecerán tres diferentes tratamientos en los cuales serán aplicados diferentes valores de las variables de operación del proceso de curtición, para la posterior valoración de las características tecnológicas de las muestras de cada uno de los tratamientos y la subsecuente comparación con los resultados obtenidos dentro de un tratamiento testigo.

Además la presente investigación se enmarcó en un modelo investigativo cuantitativo, debido a que es el procedimiento que busca cuantificar los datos y en general aplicar alguna forma de

análisis estadístico señalar, entre ciertas alternativas, usando magnitudes numéricas que pueden ser tratadas mediante herramientas del campo de la estadística en vista a que se ha seguido un proceso sistemático de experimentación, el cual se describe en la figura 1-3.

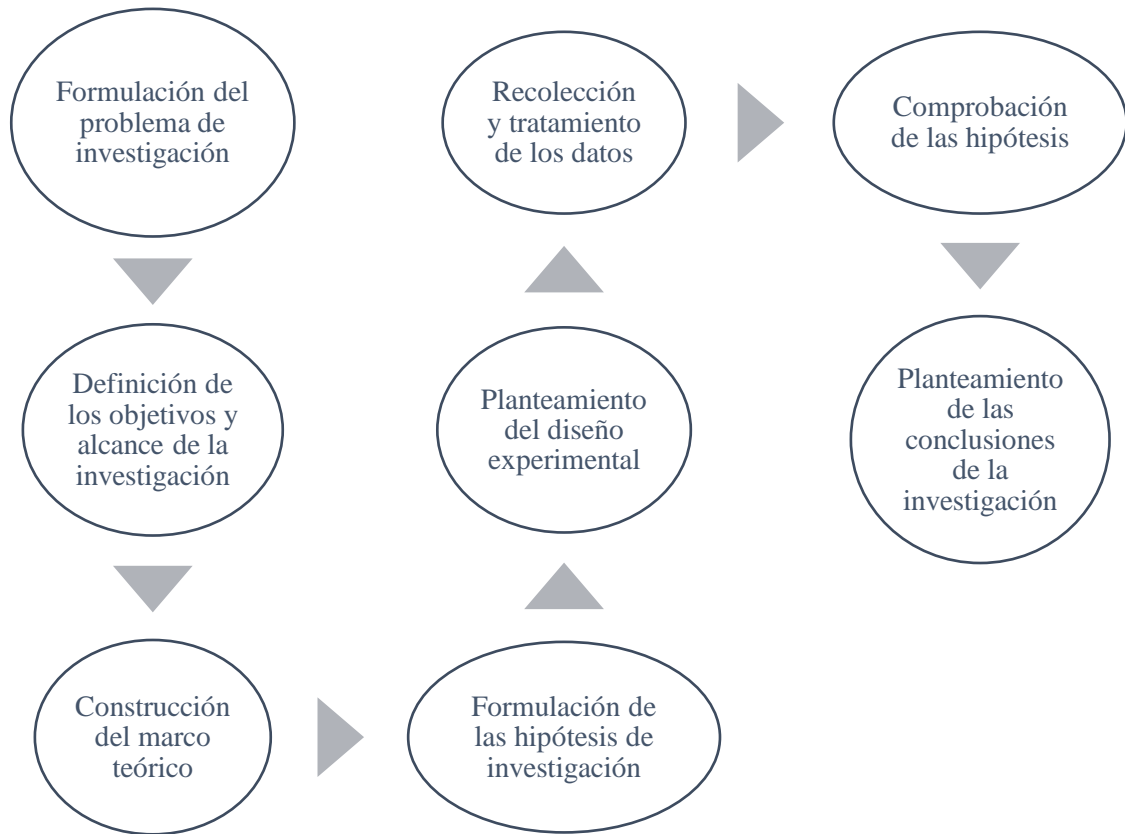


Figura 1-3. Procedimiento sistemático para la ejecución de la investigación.

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

3.3. Identificación de las variables

- Variable independiente: Modelo matemático
- Variables dependientes: Concentración de sales de Cr^{+3} en las pieles bovinas, propiedades físicas finales de las pieles bovinas, y características sensoriales del cuero.

Tabla 2-3. Operacionalización de las variables

VARIABLES	Tipo de Variable	Definición conceptual	Dimensiones	Indicadores	Ítems	Técnica	Instrumento
- Modelo matemático	Independiente	Representación conceptual y matemática con el propósito de analizar y describir un proceso	Representación matemática del tratamiento de curtido	Resistencias físicas y sensoriales	Modelo matemático	Crear un modelo para optimización de proceso de curtido	Software Simulink
- Concentración de sales de Cr ⁺³ en las pieles bovinas - Propiedades físicas finales de las pieles bovinas - Características sensoriales del cuero	Dependientes	Variable que permite estabilizar el colágeno transformando la piel en cuero Variables que permiten determinar las condiciones finales de los cueros Variables que permiten conocer la las sensaciones que provoca a los sentidos el cuero	Curtido mineral con sales de cromo Pelambre, Descalado y purga, curtido Curtido y acabados de las pieles bovinas	Porcentaje de cromo en solución Resistencias físicas y sensoriales Calificaciones sensoriales	6%, 7%, 8% Resistencia a la tensión, N/cm2 Porcentaje de elongación, % Lastimetría, mm Llenura Blandura Redondez	Curtido con sales de cromo III durante 12 horas en bombo de curtiembre Técnica estándar para medir propiedades físicas y sensoriales del cuero Determinación por parte de un juez calificado	Solución acuosa de Oxido de Cromo Equipos para medir las resistencias físicas del laboratorio de Curtiembre Órganos de los sentidos Escala de calificación

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

Tabla 3-3. Matriz de consistencia

Formulación de problema	Objetivo general	Hipótesis General	Variable Independiente	Indicadores	Técnica	Instrumento
- ¿Se puede reducir las pérdidas de materia prima en un proceso de alto agotamiento de cromo en pieles bovinas mediante un software?	Optimizar a través del modelado del proceso de alto agotamiento en pieles bovinas con la utilización del software Matlab Simulink.	¿El modelado con la ayuda del software Matlab Simulink si optimiza el proceso de curtición de alto agotamiento de cromo en pieles bovinas?	Modelo matemático	Modelo matemático Resistencia a la tensión, N/cm ² Porcentaje de elongación, % Lastimetría, mm Solución de cromo III Caudal, concentraciones, temperatura	Curtido con sales de cromo III durante 12 horas en bombo de curtición Técnica estándar para medir propiedades físicas y sensoriales del cuero Fórmulas matemáticas	Lavado en bombo Curtido con sales de cromo III

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

3.4. Diagrama de flujo – Proceso de curtido de pieles

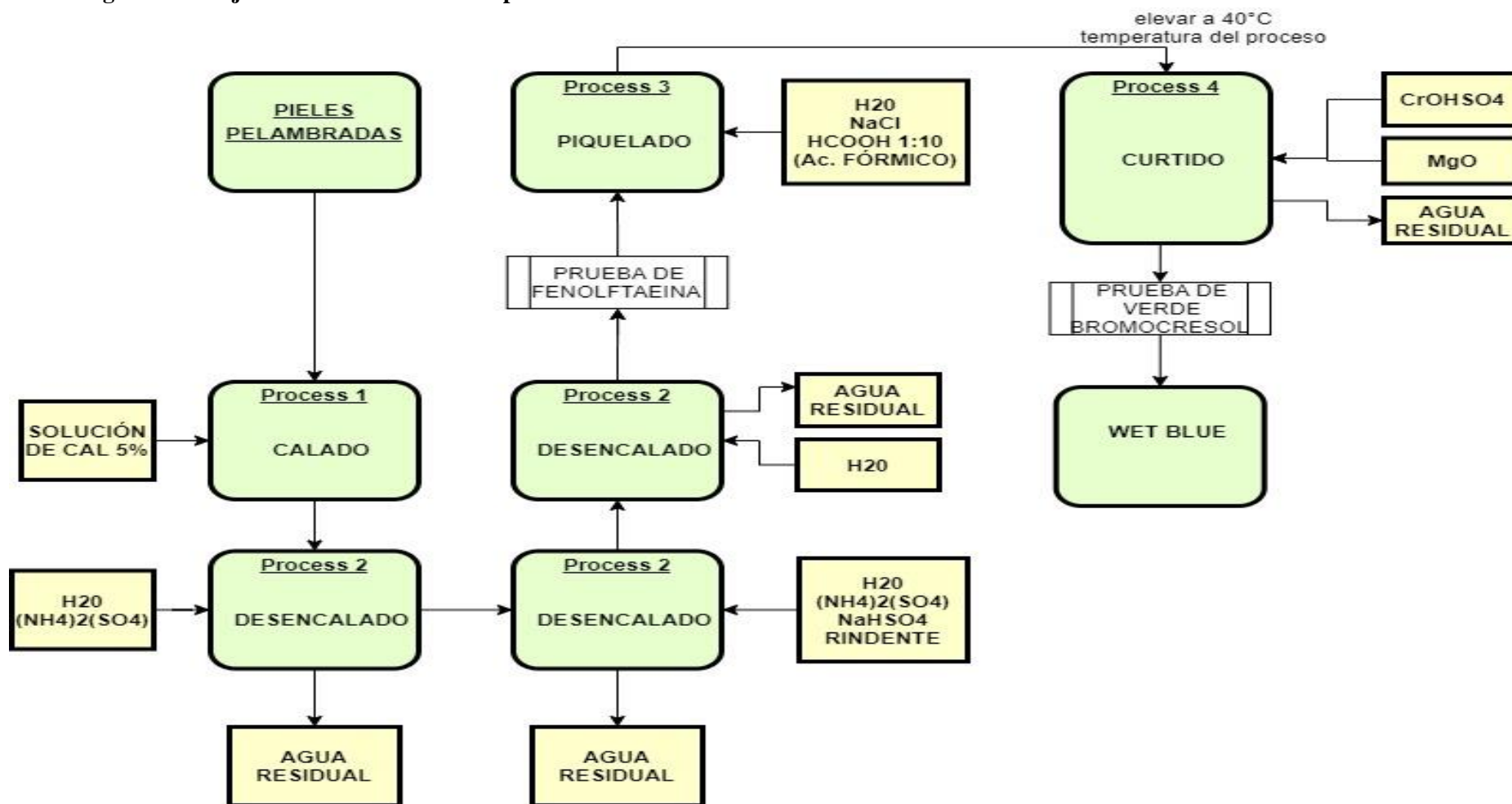


Figura 2-3. Diagrama de procesos, Curtición de pieles bovinas

Fuente: Tacle, Cristopher. 2020

3.5. Unidades Experimentales

Como principales unidades experimentales se establecerán las corrientes alimentadas y corrientes de descarga del bombo en cada uno de los tratamientos, de los cuales se obtendrán muestras que posteriormente serán analizadas para cuantificar las características tecnológicas del cuero.

3.6. Materiales, Equipos e Instalaciones

3.6.1. *Materiales*

- Termómetros
- Contenedores Plásticos
- Cronómetro
- Guantes
- Equipos de protección personal

3.6.2. *Equipos*

- Balanza analítica
- Computadora

3.7. Mediciones Experimentales

3.7.1. *Resistencias Físicas*

- Resistencia a la tensión, N/cm²
- Porcentaje de elongación, %
- Lastometría, mm

3.7.2. *Calificaciones sensoriales*

- Llenura, puntos
- Blandura, puntos
- Redondez, puntos

3.8. Tratamiento y Diseño Experimental

Para la oportuna determinación de la influencia de las principales variables de proceso, la modelación de este y la relación con la calidad y rendimiento final del producto (wet blue) se estableció tres tratamientos con parámetros de operación. Las condiciones de operación que

permitan la optimización del proceso de curtición se determinarán a través del modelado, el cual se fundamentará en las condiciones experimentales obtenidas. Los factores de estudio se establecen en la tabla 4-3:

Tabla 4-3. Esquema del diseño experimental.

Tratamiento	Código	Repeticiones	TUE	# de UE
Niveles de cromo				
6 % de cromo	T1	6	1	6
7 % de cromo	T2	6	1	6
8 % de cromo	T3	6	1	6
Total de unidades experimentales				18

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

En la tabla 5-3, se describe el esquema del experimento que se aplicó en la presente investigación

Tabla 5-3. Esquema del experimento

Fuente de variación	Grados de libertad
Total	18
Tratamiento	1
Error	17

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

3.9. Procedimiento Experimental

El presente trabajo experimental fue establecido en dos fases principales, una fase inicial en la cual se procedió a la obtención de las condiciones y parámetros experimentales de operación y una segunda fase en la cual se procedió a la obtención y caracterización del cuero por medio de la aplicación de las condiciones obtenidas, como se muestra en la figura 3-3.

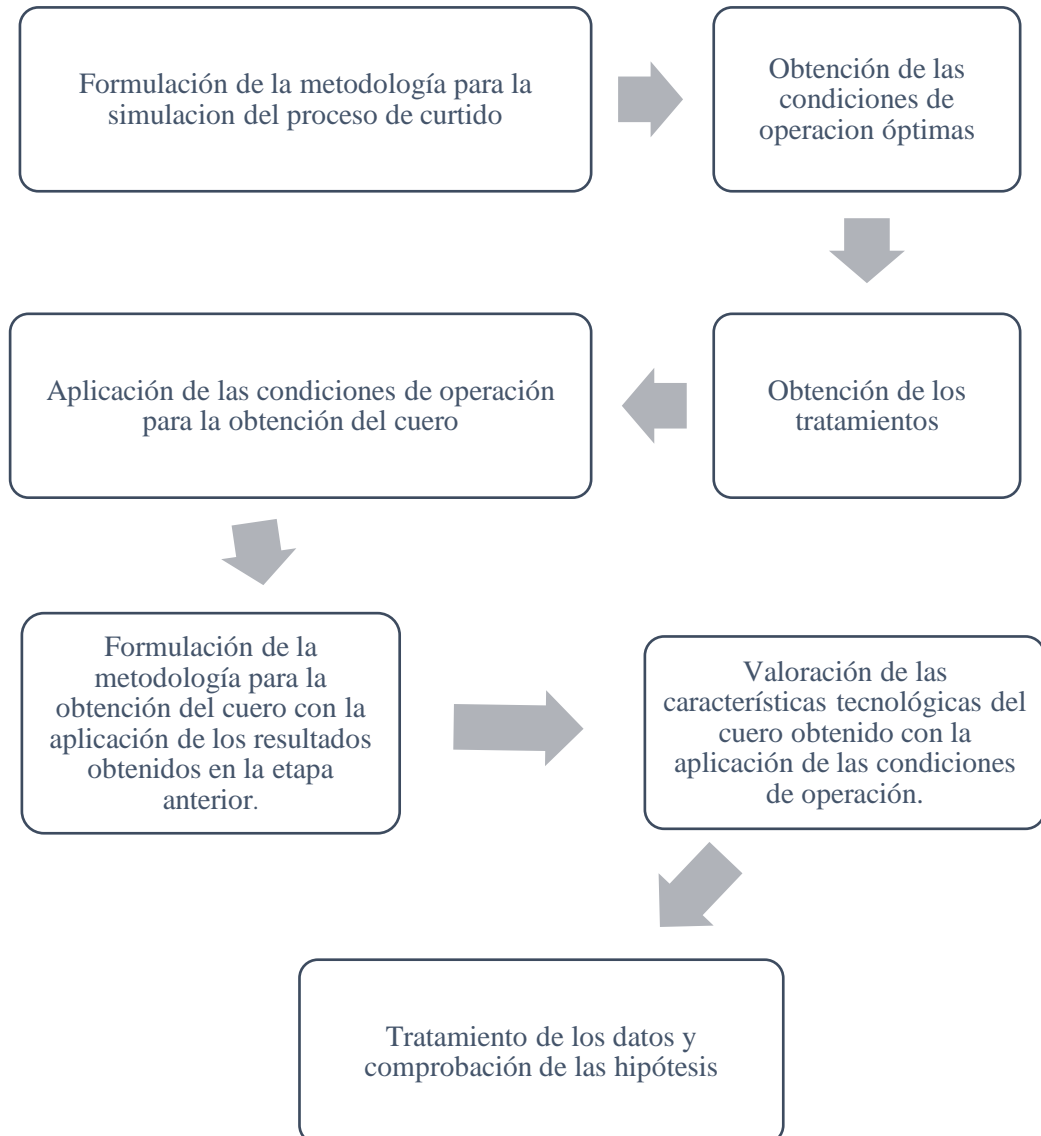


Figura 3-3. Esquema del procedimiento experimental.

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

3.10. Metodología de Evaluación

Para la determinación de las características tecnológicas del cuero obtenido a través de la aplicación del modelado y optimización del curtido se realizarán los siguientes análisis físicos y sensoriales:

3.10.1. Análisis sensorial

Para los análisis sensoriales se realizó una evaluación a través del impacto de los sentidos que son los que indicaron que características debían tener cada uno de los cueros bovinos dando una calificación de 5 correspondiente a Excelente de 4 puntos muy buena, de 3 buena; y de 1 a 2 baja; en lo que se refiere a llenura, blandura y tacto.

3.10.1.1. Llenura

Para detectar la llenura del cuero florintequi se palpó sobre todo la zona de los flancos el cuero y se calificó el enriquecimiento de las fibras de colágeno, los parámetros a determinar se refirieron a identificar, si las fibras de colágeno estuvieron llenas o vacías, y de acuerdo a esto se procedió a establecer la calificación.

3.10.1.2. Blandura

La medición de la blandura del cuero se la realizó sensorialmente es decir el juez calificador tomó entre las yemas de sus dedos el cuero y realizó varias torsiones por toda la superficie tanto en el lomo como en las faldas para determinar la suavidad y caída del cuero y lo calificó en una escala que va de 1 que representa menor caída y mayor dureza, a 5, que es un material muy suave y con buena caída, mientras tanto que valores intermedios fueron sinónimos de menor blandura.

3.10.1.3. Tacto

Para la calificación del tacto del cuero bovino curtido con diferentes curtientes (Tara, sulfato de aluminio, curtiente sintético), se palpó minuciosamente la superficie del cuero y se determinó si el tacto es muy cálido, seco, liso y suave muy similar al de la piel suave ablandada.

3.10.2. Resistencia a la tensión

El objetivo de esta prueba fue determinar la resistencia a la ruptura, que se da al someter la probeta a un estiramiento que es aplicado lentamente, al efectuarse el estiramiento se da el rompimiento de las cadenas fibrosas del cuero.

En un ensayo de tensión la operación se realizó sujetando los extremos opuestos de la probeta y separándolos, la probeta se alargó en una dirección paralela a la carga aplicada, esta probeta se colocó dentro de las mordazas tensoras y cuidado para que no se produzca un deslizamiento de la probeta porque de lo contrario podría falsear el resultado del ensayo,

La máquina que se utilizó para realizar el test está diseñada para:

- Alargar la probeta a una velocidad constante y continua
- Registrar las fuerzas que se aplican y los alargamientos, que se observan en la probeta.
- Alcanzar la fuerza suficiente para producir la fractura o deformación permanente es decir rota, como se ilustra en la figura 4-3.

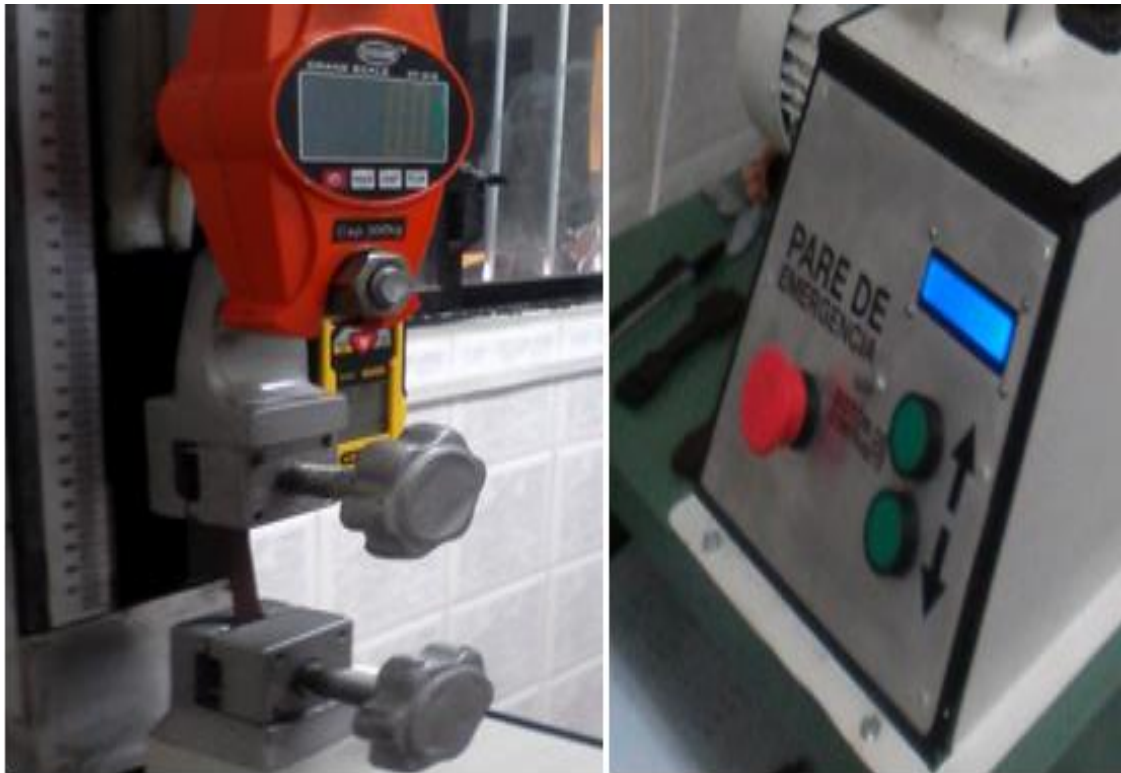


Figura 4-3. Máquina para el test de resistencia a la tensión.

Fuente: (Laboratorio de Curtiembre de Pieles 2019)

La evaluación del ensayo se realizó tomando como referencia en este caso las normas IUP 6.

Tabla 6-3. Resistencia a la tensión o tracción

Test o ensayos	Método	Especificaciones	Fórmula
Resistencia a la tensión	IUP 6	Mínimo 150 Kf/cm ² Óptimo 200 Kf/cm ²	$T = \frac{\text{Lectura maquina}}{\text{espesor de cuero} * \text{ancho (mm)}}$

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

Se procedió a calcular la resistencia a la tensión o tracción según la fórmula detallada a continuación:

$$Rt = \frac{C}{Ax E}$$

Rt = Resistencia a la Tensión o Tracción

C = Carga de la ruptura (Dato obtenido en el display de la máquina)

A = Ancho de la probeta

E = Espesor de la probeta

- Se tomó las medidas de la probeta (espesor) con el calibrador en tres posiciones, luego se tomó una medida promedio. Este dato nos sirvió para aplicar en la fórmula, cabe indicar que el espesor fue diferente según el tipo de cuero en el cual vamos a hacer el test o ensayo.
- Se tomó las medidas de la probeta (ancho) con el Pie de rey, luego se colocó la probeta entre las mordazas tensoras.
- Posteriormente se prendió el equipo y procedió a calibrarlo. A continuación, se encero el display (presionando los botones negros como se indica en la figura; luego se giró la perilla de color negro-rojo hasta encerar por completo el display)
- Luego se puso en funcionamiento el tensómetro de estiramiento presionando el botón de color verde como se indica.
- Finalmente se registró el dato obtenido y se aplicó la fórmula

3.10.3. Porcentaje de elongación

El ensayo del porcentaje de elongación a la rotura se utilizó para evaluar la capacidad del cuero para aguantar las tensiones multidireccionales a que se encuentra sometido en sus usos prácticos. La elongación es particularmente necesaria en los cosidos, en los ojales, y en todas las piezas con orificios o entalladuras sometidas a tensión. Las normas y directrices de calidad de la mayor parte de curtidos especifican el cumplimiento de unos valores mínimos del porcentaje de elongación.

La característica esencial del ensayo es que, a diferencia de la tracción, la fuerza aplicada a la probeta se reparte por el entramado fibroso del cuero a las zonas adyacentes y en la práctica la probeta se comporta como si sufriera simultáneamente tracciones en todas las direcciones. Por ello el ensayo es más representativo de las condiciones normales de uso del cuero, en las que éste se encuentra sometido a esfuerzos múltiples en todas las direcciones.

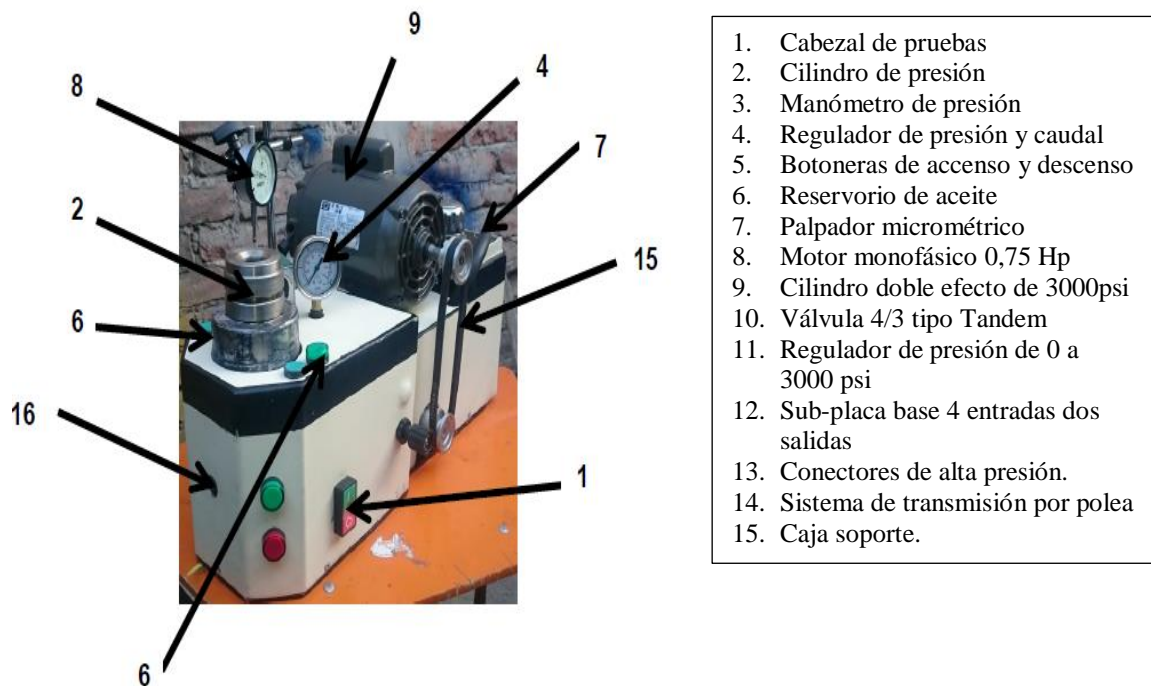
Existen varios procedimientos para medir este porcentaje pero el más utilizado es el método IUP 40 llamado desgarro de doble filo, conocido también como método Baumann, en el que se mide la fuerza media de desgarro y en IUP 44 se mide la fuerza en el instante en que comienza el desgarro, para lo cual:

- Se cortó una ranura en la probeta.
- Los extremos curvados de dos piezas en forma de "L" se introducirán en la ranura practicada en la probeta.
- Estas piezas se fijaron por su otro extremo en las mordazas de un dinamómetro como el que se usa en el ensayo de tracción.
- Al poner en marcha el instrumento las piezas en forma de "L" introducidas en la probeta se separó a velocidad constante en dirección perpendicular al lado mayor de la ranura causando el desgarro del cuero hasta su rotura total.
- La resistencia a la elongación se puede expresar en términos relativos, como el cociente entre la fuerza máxima y el grosor de la probeta, en Newton/mm, aunque a efectos prácticos es más útil la expresión de la fuerza en términos absolutos, Newton/cm².

3.10.4. Lastometría

El cálculo de la lastometría nos sirvió para determinar la deformación que le llevó al cuero de la forma plana a la forma espacial. Esta transformación provocó una fuerte tensión en la capa de flor puesto que la superficie debía alargarse más que el resto de la piel para adaptarse a la forma espacial. Si la flor no fue lo suficientemente elástica para acomodarse a la nueva situación se

quebró y se agrietó. Para ensayar la aptitud al montado de las pieles que deben soportar una deformación de su superficie se utilizó el método IUP 9 basado en el lastómetro. En la ilustración de la figura 5-3, se indica el equipo denominado lastómetro.



1. Cabezal de pruebas
2. Cilindro de presión
3. Manómetro de presión
4. Regulador de presión y caudal
5. Botoneras de accenso y descenso
6. Reservorio de aceite
7. Palpador micrométrico
8. Motor monofásico 0,75 Hp
9. Cilindro doble efecto de 3000psi
10. Válvula 4/3 tipo Tandem
11. Regulador de presión de 0 a 3000 psi
12. Sub-placa base 4 entradas dos salidas
13. Conectores de alta presión.
14. Sistema de transmisión por polea
15. Caja soporte.

Figura 5-3. Máquina para el test de lastometría.

Fuente: (Laboratorio de Curtiembre de Pielés 2019)

CAPÍTULO IV

4. MARCO DE RESULTADOS

4.1. Evaluación de las resistencias físicas de las pieles bovinas curtidas con diferentes niveles sulfato de cromo

4.1.1 Resistencia a la tensión N/cm^2

Al realizar la evaluación de la resistencia a la tensión de los cueros bovinos, no se estableció diferencias estadísticas ($P>0.05$), entre medias por efecto del nivel sulfato de cromo adicionado al proceso de curtición, estableciéndose que numéricamente se registran los valores más altos al trabajar con 8 % sulfato de cromo (T3), con respuesta de 1185.13 N/cm^2 , a continuación se ubican los valores de las medias al trabajar con 7% sulfato de cromo, que registran una resistencia a la tensión de 1091.11 N/cm^2 como se indica en la tabla 1-4.

En tanto que al utilizar una curtición con 6% sulfato de cromo (T1), se aprecia la tensión más baja y que corresponde a 1048.66 N/cm^2 . Es decir, que los resultados más altos se obtuvieron al utilizar mayores niveles de cromo (6%), debido a que al ingresar el curtiente cromo en el interior de la piel para transformarla en cuero se consigue reforzar el tejido interfibrilar.

Tabla 1-4. Valoración estadística de las resistencias físicas del cuero vacuno curtidas con diferentes niveles sulfato de cromo

RESISTENCIAS FÍSICAS	NIVELES SULFATO DE CROMO %			CV	EE	Prob.	Sign.
	6 % T1	7 % T2	8 % T3				
Resistencia a la Tensión, N/cm^2	1048.66 a	1091.11 ab	1185.13 a	6.33	73.89	0.43	ns
Porcentaje de Elongación, %	75.83 b	86.25ab	87.92 a	8.82	3	0.025	*
Lastometría, mm	10.00 a	10.09 ab	10.09 a	0.89	0.79	0.1405	ns

* : Existe diferencias significativas

abc: Medias con letras diferentes en la misma fila difieren estadísticamente según Tukey

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

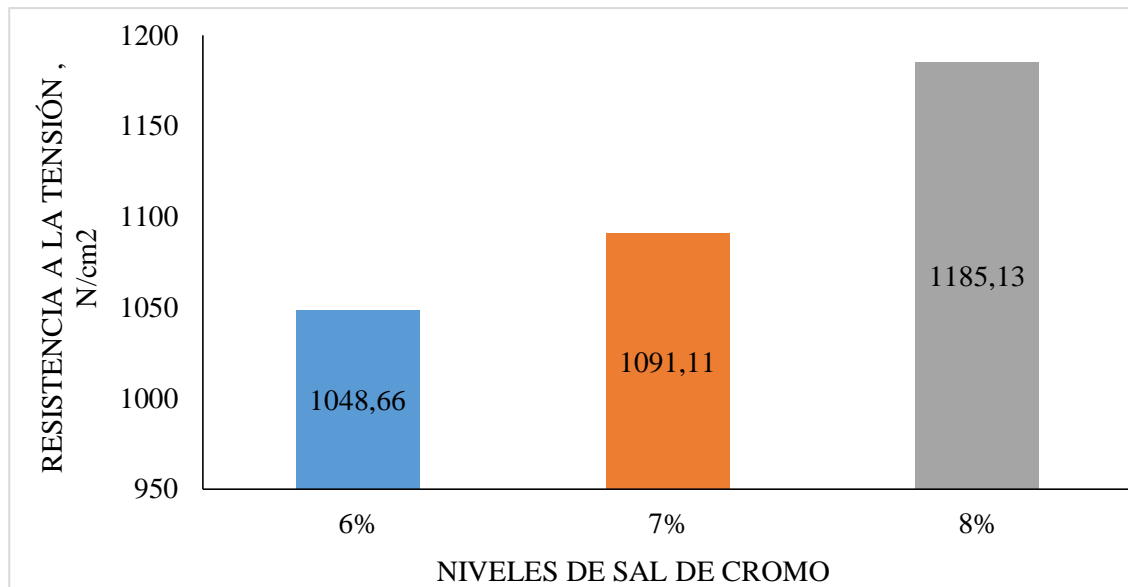


Gráfico 1-4. Resistencia a la tensión del cuero vacuno curtido con diferentes niveles sulfato de cromo

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

Al respecto (Cotance 2004, 68), indica que las pieles curtidas con sales de cromo presentan una elevada estabilidad de las fibras de colágeno para transformarlo en un producto imputrescible llamado cuero por la reacción química de los curtientes minerales. Las sales de cromo trivalente son desde hace más de un siglo una de las más importantes en el proceso de curtición, que ingresan hasta lo más profundo del colágeno para su transformación en un producto imputrescible llamado cuero donde sus fibras puedan alargarse pasando de la forma plana a la tridimensional sin perder su tamaño y forma original.

La estabilidad de la piel curtida con cromo se debe a la formación de enlaces por coordinación de los átomos de cromo con los grupos carboxílicos del colágeno de la piel (provenientes de los aminoácidos terminales y aminoácidos ácidos: ácido Aspártico y ácido glutámico), que refuerzan el tejido fibrilar de colágeno permitiendo resistir a tensiones externas sin romperse ni provocarse agrietamientos, y que serán un buen indicativo del comportamiento del cuero el miento el armado del artículo final o en el uso diario. (Adzet 2005, 43)

Para que la reacción entre los grupos carbonilos del colágeno y la molécula cromo acontezca, es necesaria la preparación de la piel con adición de ácidos para generar la ionización de los aminoácidos ácidos y terminales del colágeno, ocasionando que los grupos carbonilos se encuentren cargados negativamente y listos para reaccionar con la molécula de cromo. Para evitar una hidrólisis del colágeno por la adición violenta de ácidos, primeramente, se añade sal común, sobre todo para que no se desmejore su resistencia a la tensión, que es muy necesaria para la

clasificación del cuero y por ende su precio final. Los resultados expuestos en la presente investigación cumplen con las exigencias de calidad de la (Asociación Española de Normalización del Cuero 2002), donde se manifiesta que para la resistencia a la tensión los valores deberán encontrarse entre 800 a 1200 N/cm² de acuerdo a la Norma técnica NTIUP8 (2002), por lo tanto al comparar los resultados expuestos se aprecia que cumplen con la normativa vigente pero este límite es mayor en los cueros curtidos con 8% sulfato de cromo.

La resistencia a la tensión registrada en la presente investigación es inferior a la registrada por (Olaya 2015, 58), quien reporto que en el análisis de la resistencia a la tensión de las pieles de ternero curtidas con diferentes niveles de los licores de curtiente mineral cromo, reporto la mejor respuesta al curtir con 16% de licor de cromo (T3), con 1625,33 N/cm², así como los reportes de (Puente 2018, 67), quien en la primera fase de investigación que comprendió la curtición de cueros vacunos curtidos con diferentes niveles de cromo (5, 6 y 7%), registro los más altos valores al utilizar 7% de cromo (T3), con 2057,37 N/cm²; así como en la evaluación de la resistencia a la tensión de las pieles bovinas curtidas con diferentes niveles de curtiente vegetal tara, en combinación del 4% de cromo, reporto la mejor respuesta al curtir las pieles bovinas con el 8% de tara (T2), con medias de 2688,60 N/cm²

4.1.2 Porcentaje de elongación, %

El análisis realizado para el porcentaje de elongación de los cueros bovinos, determinó diferencias significativas ($P \leq 0.05$), entre medias por efecto de los diferentes niveles sulfato de cromo aplicados en el proceso de curtido, estableciéndose los resultados más altos en los cueros del tratamiento T3 (8% sulfato de cromo), ya que las respuestas medias fueron de 87.92%, mientras que en los cueros del tratamiento T2 (7% sulfato de cromo), las respuestas fueron de 86.25%, siendo necesario resaltar que los resultados más bajos fueron establecidos en los cueros del tratamiento T1 (6% sulfato de cromo), con elongaciones promedio de 75.83 %.

Es decir que al aplicar mayores niveles sulfato de cromo se consigue elevar la capacidad de alargamiento de los cueros lo que se justifica con lo expresado por (Soler 2004, 21), quien manifiesta que el sulfato de cromo empleada como curtiente forman reacciones con la piel para, promover una temperatura de contracción que esta entre 82-86°C, ideal para proporcionar una buena transformación de las fibras de colágeno de manera que puedan deslizarse fácilmente en el entretejido fibrilar para que se consiga el alargamiento adecuado.

Así mismo (Artigas 2007, 23), menciona que cuanto más básica es una sulfato de cromo (entre 0 y 55%), más afinidad tiene la piel hacia el cromo, debido a que el polímero formado por varias

moléculas sulfato de cromo va aumentando de tamaño (los grupos OH van uniendo las moléculas de cromo entre sí), y por ello la penetración entre las fibras permitirá un adecuado deslizamiento entre sí para que se consiga un mayor alargamiento o elongación de manera que se pueda confeccionar los artículos más exigentes y en el momento del uso diario no provoque molestias mejorando su aceptación por parte de todos los canales que intervienen en el proceso de producción y comercialización del cuero.

El porcentaje de elongación de los cueros vacunos curtidos con diferentes niveles sulfato de cromo que registro un promedio de 83.33%, cumple con las exigencias de calidad de la (Asociación Española de Normalización del Cuero 2002), que la norma técnica NTIUP8 (2002), infiere como límites permisibles de calidad valores que oscilan entre 40 a 80%, condición que se ve cumplida por los tres niveles sulfato de cromo pero que es más evidente al aplicar el 10% sulfato de cromo (87.92 %).

La experimentación en curtición de pieles con sulfato de cromo de la presente investigación son superiores a los registros de (Chasiqiza 2014., 65), quien reportó un resultado de elongación medio del 72.12%, al utilizar 9%, de cromo (Carrasco 2016, 69) quien al realizar la valoración de los resultados obtenidos a la prueba física de porcentaje de elongación de las pieles bovinas se aprecia las respuestas más altas al curtir las pieles con 7% de curtiente vegetal más 6% de órgano cromo con medias de 64.46 %, así como de (Olaya 2015). La evaluación estadística del porcentaje de elongación registró la mejor respuesta al curtir las pieles de ternero con 12% de licores de cromo (T1), con valores 26.63%. Pero son inferiores a los reportes de elongación de (Puente 2018, 111), quien al realizar la curtición de las pieles vacunas con diferentes niveles de cromo estableció los resultados más altos en las pieles vacunas del tratamiento T3 (7% de cromo), con respuestas de 94.38 %.

El análisis de regresión del porcentaje de elongación como se ilustra en el gráfico 2-4. determinó que los datos se dispersan hacia una tendencia lineal positiva es decir que partiendo de un intercepto de 41.04 % la elongación se eleva en 6.042 por cada unidad de cambio en el nivel sulfato de cromo adicionado a la fórmula del curtido de las pieles bovinas, además se aprecia un coeficiente R^2 , del 33.06 % mientras tanto que el 66.94 % restante depende de otros factores que no se han considerado en la presente investigación y que tienen que ver con la calidad de la materia prima debido a que su calidad depende de múltiples factores que no tienen que ver con el proceso de curtido sino más bien del manejo.

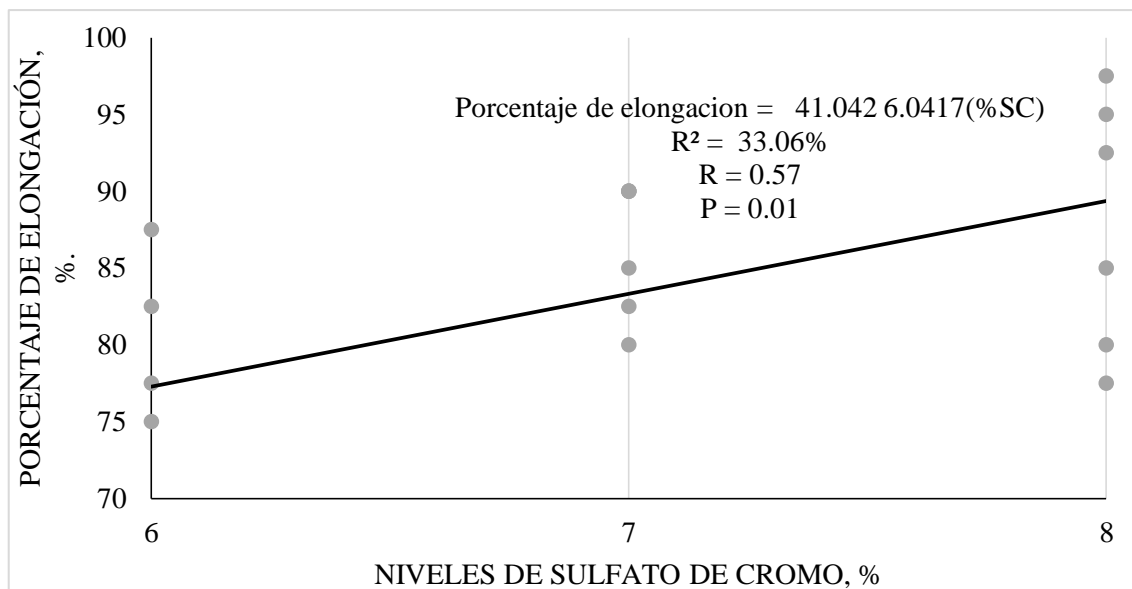


Gráfico 2-4. Regresión del porcentaje de elongación del cuero vacuno curtido con diferentes niveles sulfato de cromo.

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

4.1.3 Lastometría, mm

En el análisis de las resistencia física de lastometría, no se reportó diferencias estadísticas ($P > 0.05$), por efecto de la inclusión en la fórmula de curtido de diferentes niveles sulfato de cromo sin embargo de carácter numérico se aprecia cierta superioridad en las pieles curtidas con 7% sulfato de cromo puesto que se registró el mismo resultado, con medias de 10.09 mm mientras que en los cueros curtidos con 6% sulfato de cromo se obtuvo medias con un valor de 10 mm, como se ilustra en el gráfico 3-4:

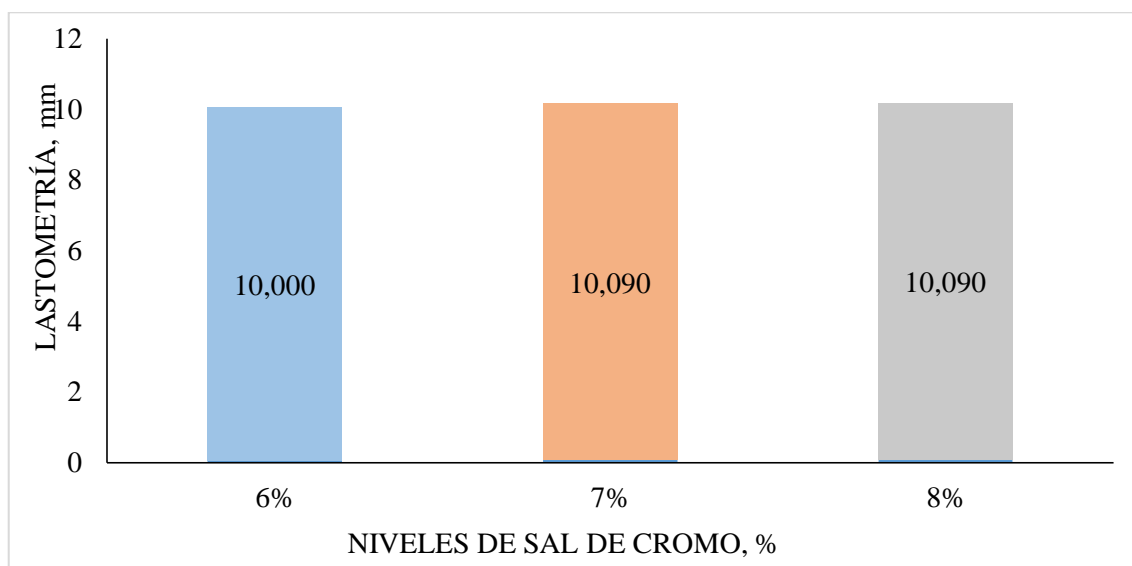


Gráfico 3-4. Lastometría del cuero vacuno curtidas con diferentes niveles sulfato de cromo.

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

Es decir que al aplicar mayores niveles de curtiente cromo se consigue mejorar la lastometría de los cueros bovinos, al respecto (Fontalvo 2009, 54), que como la piel piquelada se contrae a temperaturas superiores a los 40°C, al principio se debe trabajar a temperatura ambiente, y una vez el cuero está atravesado con las sales de cromo, se puede iniciar un aumento gradual de la temperatura del baño de curtición. El aumento de temperatura favorece la disolución de sulfato de cromo, su hidrólisis, que hace disminuir el valor de pH del baño de curtición, aumenta el grado de polimerización de las moléculas de cromo, es decir su tamaño y astringencia, así como la formación de complejos es más rápida y efectiva.

Además (Artigas 2007, 68), indica que cuando los complejos de cromo han atravesado la piel, el aumento de temperatura es beneficioso ya que por un lado favorece la velocidad de difusión de las moléculas de cromo y por otro lado, aumenta la velocidad de reacción entre el cromo y el colágeno, lo que permite que las fibras de colágeno se deslicen entre ellas fácilmente para que al friccionarse entre si no se provoque daño en la capa flor del cuero, que es característica de la lastometría, que consiste en la medición de la rotura de la flor al ejercer una fuerza externa, mediante un embolo de acero que aplica una fuerza ejercida sobre la piel estudia; las características mecánicas de la estructura fibrosa del cuero, sometiendo a esfuerzos normalizados.

La valoración de lastometría de los cueros vacunos al ser comparados con las exigencias de calidad de los cueros vacunos emitidos por la (Asociación Española de Normalización del Cuero 2002), que en la norma técnica NTIUP 8 (2002), infiere un límite permisible de 7.5 mm, que es cumplido en los tres niveles sulfato de cromo pero que es más amplio con mayores niveles de curtiente mineral

4.2. Evaluación de las calificaciones sensoriales de las pieles bovinas curtidas con diferentes niveles sulfato de cromo

4.2.1. Llenura

El análisis estadístico para la valoración de llenura del cuero bovino determinó diferencias altamente significativas ($P < 0,001$), entre medias según el criterio Krukall Wallis, por efecto de la inclusión a la fórmula de curtido diferentes niveles sulfato de cromo, estableciéndose las respuestas más altas en los cueros del tratamiento T3 (8 %), ya que los resultados fueron de 4,5 puntos y condición excelente según la escala propuesta por (Hidalgo 2020, 1) , y que descendió a 3.83 puntos al aplicar 7% sulfato de cromo y su condición fue de muy buena según la mencionada escala, mientras tanto que los resultados más bajos se registraron por los cueros del tratamiento

T1 (6%), que estableció promedios de 2.67 puntos y condición buena, como se indica en la tabla 2-4.

Tabla 2-4. Valoración estadística de las calificaciones sensoriales del cuero vacuno curtidas con diferentes niveles sulfato de cromo

VARIABLES SENSORIALES	NIVELES SULFATO DE CROMO , %			CV	EE	Prob	Sign
	6 %	7 %	8 %				
	T1	T2	T3				
Llenura, puntos	2.67 b	3.83 ab	4.5 a	9.5	0.29	0.0017	**
Blandura, puntos	2.50 b	3.17 ab	4.83 a	6.77	0.24	<0.0001	**
Tacto, puntos	2.83 b	3.5 ab	4.67 b	6.76	0.25	0.0004	**

* : Existe diferencias significativas según el criterio Kruskal Wallis

abc: Medias con letras diferentes en la misma fila difieren estadísticamente según Tukey

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

De los reportes analizadas se deduce que mayores niveles curtiembre sulfato de cromo (8%), mejoran la llenura de los cueros bovinos, puesto que la finalidad de este análisis es determinar el grado de compactación del tejido interfibrilar ya que una características de este tipo de curtiembres es el de proporcionar el relleno homogéneo del tejido interfibrilar de tal manera que no se provoquen cueros demasiado llenos que llevarían consigo el endurecimiento o si ocurre lo contrario cuando se producen cueros muy vacíos los cueros presentan un efecto trapo que no es conveniente para la confección de calzado.

Lo que es corroborado con las apreciaciones de (Hidalgo 2004, 12), quien indica que cuando la piel está bien curtida presenta una alta compactación, para controlar la llenura del cuero se aplica sulfato de cromo; debido a que los cueros están a un pH demasiado bajo, por lo que, para empezar la curtiembre, se procede a un tratamiento con un álcali débil con el fin de obtener cueros con una compactación homogénea para asegurar la fijación del curtiembre por el aumento del tamaño de las partículas, cuanto más básica (entre 0% y 5.5%), es una sulfato de cromo al principio o al final de una curtiembre, más afinidad tiene la piel, para el cromo por ser más grande el polímero formado por unión de varias moléculas sulfato de cromo y por ello la penetración entre las fibras de la piel será menor o más difícil y viceversa.

Al efectuar la regresión para la variable sensorial llenura se aprecia que los datos se dispersan hacia una tendencia lineal positiva altamente significativa que quiere decir que partiendo de un intercepto de 2.75 la calificación de llenura se eleva en 0.92, por cada unidad de cambio en el nivel de curtiembre sulfato de cromo. Además, se aprecia un coeficiente de determinación de 56.02; mientras tanto que el 43.98% restante depende de otros factores no considerados en la presente investigación y que tiene que ver con el manejo y la conservación de la materia prima.

Se aprecia un coeficiente de correlación de 0.75 que quiere decir que existe una asociación positiva con un coeficiente correlaciona de $R = 0.75$; que indica que a mayor nivel de curtiente sulfato de cromo existirá una mayor calificación de la llenura en forma altamente significativa ($P < 0.01$) como se ilustra en el gráfico 4-4.

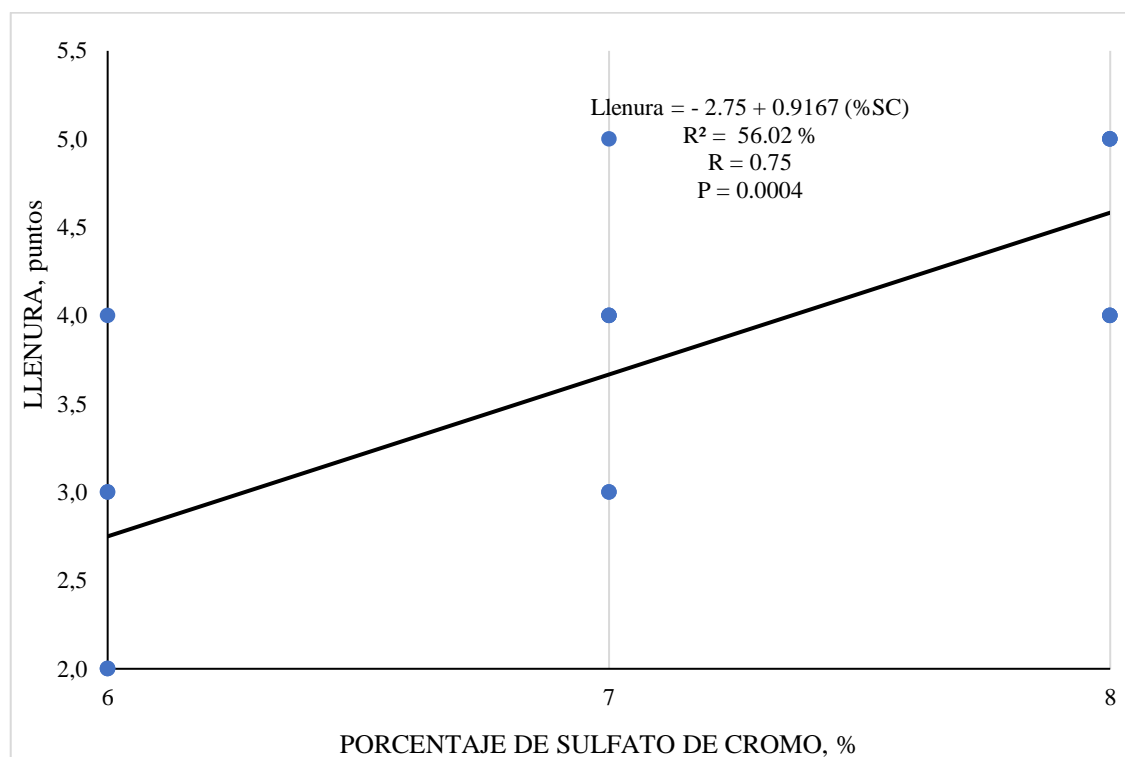


Gráfico 4-4. Regresión de la llenura del cuero vacuno curtido con diferentes niveles sulfato de cromo.

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

Los valores de la presente investigación que indican una llenura promedio de 4.50 puntos al utilizar mayores niveles sulfato de cromo (8%), son inferiores al ser comparados con los registros de (Puente 2018, 115), quien manifiesta que los valores medios obtenidos de llenura de los cueros vacunos registraron diferencias estadísticas entre medias según el criterio Kruskal Wallis, se estableció que los resultados más altos se dieron al utilizar en la curtición 7% de cromo (T3), ya que las respuestas fueron de 4.80 puntos.

4.2.2. Blandura

La evaluación sensorial de la blandura de los cueros bovinos determinaron diferencias altamente significativas ($P < 0,0001$), por efecto de la aplicación de diferentes niveles de curtiente sulfato de cromo, observándose por lo tanto los registros más altos al utilizar niveles superiores de curtiente

sulfato de cromo es decir 8% (T3), ya que las medias fueron de 4.83 puntos y calificación excelente de acuerdo a la escala propuesta por (Hidalgo 2020, 1), que desciende en el lote de cueros curtidos con el 7% de curtiente (T2), con medias de 3.17 puntos, mientras tanto que las puntuaciones más bajas fueron reportadas en los cueros a los que se aplicó 6% sulfato de cromo (T1) con 2.5 puntos, es decir que niveles más altos de curtiente elevan la calificación de blandura.

Lo que puede deberse a lo manifestado por (Bacardit 2004, 62) quien indica que la curtición es por definición una transformación de cualquier piel en cuero, esta transformación está dada por una estabilización de la proteína. Las pieles procesadas son susceptibles de ser atacadas por las enzimas segregadas por los microorganismos, y aunque ese proceso de putrefacción puede eliminarse por secado, no se consigue llegar a un material utilizable por cuanto las fibras se adhieren entre sí y dan un material córneo y frágil, además de carecer de resistencia hidrotérmica.

Por lo que calentándola en medio acuoso se gelatiniza, provocando una insuficiente penetración del curtido para este propósito se crearon las curticiones con cromo que tienen la desventaja de producir un material no muy blando es por eso que se utiliza las sales de cromo, que ayudan a combinarse y enlazarse de mejor forma con los grupos carboxílicos del colágeno generando menor rigidez de la fibra y evita que la misma se carnifique dando como resultado una mejora en las calificaciones sensoriales del cuero especialmente de blandura, suavidad y caída.

Así mismo (Hidalgo 2004, 54) señala que en la evaluación sensorial participan personas especializadas (evaluadores) a las que se les somete a diversas pruebas para que hagan la evaluación de forma objetiva. Los resultados de los análisis afectan una de las características más importantes es la blandura que está directamente relacionada con la basicidad de un complejo de cromo, puede definirse como el porcentaje total de valencias primarias del átomo de cromo que están ocupadas por grupos hidroxilo (OH). Los curtientes con sulfato de cromo, puede haber resultados satisfactorios que hagan del material un cuero de características suaves, por otro lado manifiesta que la calificación de 1 corresponde a un blandura suave y sin caída; 5 equivale a una mayor blandura, es decir, un cuero totalmente suave y sumamente caído y que números intermedios denotan blandura y caída con escala de duro a suave y de ninguna caída a sumamente caído.

Mediante el análisis de regresión de la calificación de blandura de los cueros bovinos que se ilustra en el gráfico 5-4, se aprecia que los datos se dispersan hacia una tendencia lineal positiva altamente significativa de donde se desprende que partiendo de un intercepto de 4.67 la calificación de blandura se eleva en 1.17 por cada unidad de cambio en el nivel de curtiente sulfato de cromo aplicado al curtido.

El coeficiente de determinación fue de $R^2 = 76.0\%$ en tanto que el 24 % restante depende de otros factores no considerados en la presente investigación y que tienen que ver con la calidad de los productos químicos que intervienen en la transformación de piel en cuero que se reflejan sobre todo en la calidad sensorial del cuero.

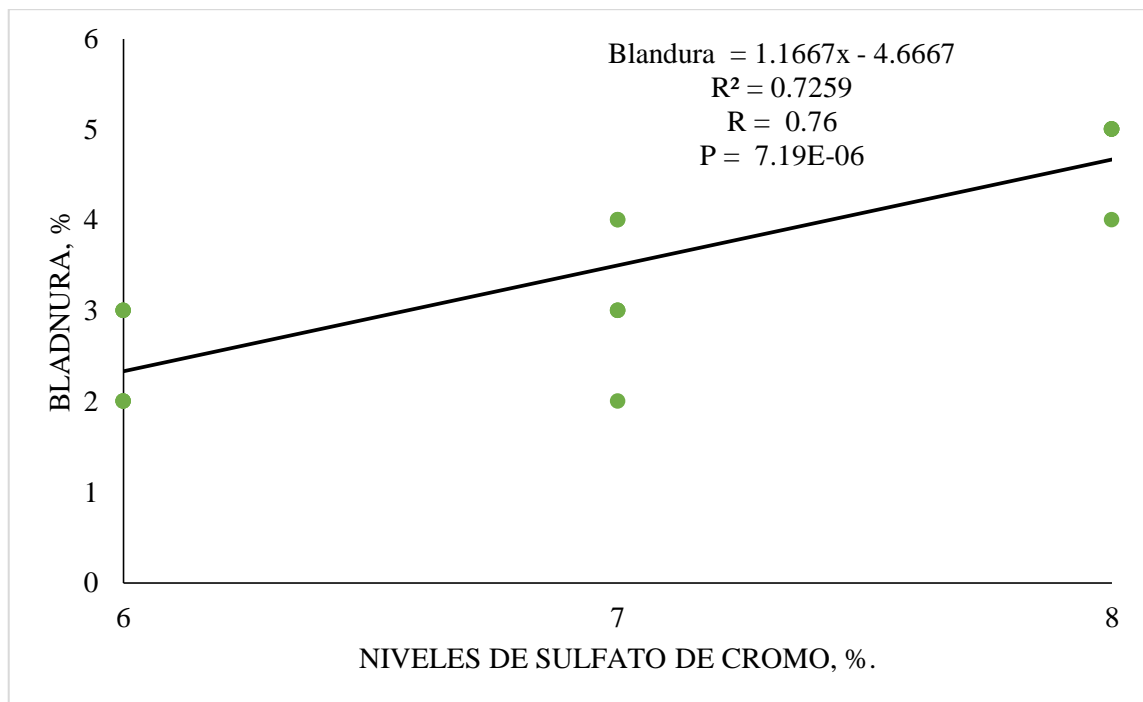


Gráfico 5-4. Regresión de la blandura del cuero vacuno curtido con diferentes niveles sulfato de cromo.

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

El coeficiente de correlación fue de $R = 0.76$ que cualitativamente indica una relación positiva alta es decir que con el incremento del nivel de curtiente sulfato de cromo existirá una elevación de la calificación de blandura de los cueros bovinos en forma altamente significativa, ($P < 0.01$).

Los resultados de la presente investigación que infieren un promedio de 4.83 puntos al utilizar 8% de sal de cromo son superiores al ser comparados con lo que reporta. (Olaya 2015, 49) Al realizar la separación de medias por Tukey, se reportó la respuesta más alta de blandura al curtir con 16% de licores de cromo (T3), con valores de 4.63 puntos y calificación excelente.

4.2.3. *Tacto*

En la evaluación de la calificación sensorial de tacto de los cueros bovinos se observó diferencias altamente significativas entre medias ($P < 0,0004$) como resultado de los diferentes niveles sulfato de cromo adicionado a la fórmula del curtido de los cueros bovinos, por lo que al realizar la

separación de medias se determinó las respuestas más altas, en los cueros del tratamiento T3 (8% sulfato de cromo.), con medias de 4.67 puntos, y calificación excelente de acuerdo a la escala propuesta.

A continuación se ubican los resultados que se registran en los cueros bovinos del tratamiento T2 (7% sulfato de cromo) puesto que las calificaciones fueron de 3.5 puntos, y la ponderación buena según la mencionada escala mientras tanto que las calificaciones más bajas de tacto fueron determinadas en los cueros del tratamiento T1 (6% sulfato de cromo), con medias de 2.83 puntos. Es decir que al aplicar mayores niveles de sulfato de cromo se consigue mejorar la sensación que provoca a los sentidos el cuero.

Al respecto (Morera 2007, 27), indica que para los análisis del tacto de pieles bovinas realizó una evaluación a través del impacto de los sentidos e los que se apreció el enriquecimiento de las fibras colagénicas el cual debió ser uniforme, para que al ser palpado la sensación sea agradable, muy suave, liso. El curtido con cromo permite la conservación de la fibra del cuero y le incorpora ciertas características de morbidez al tacto y elasticidad que son consecuencia de los materiales y de los métodos de trabajo que se emplean

Las pieles que son curtidas con sulfato de cromo adquieren una mejor calificación de tacto puesto que el curtiente mineral, ingresa en todo el espesor de la piel la provocando una reacción de equilibrio químico entre la piel y el cromo y por ello la mayor concentración mayor tendencia a desplazarse en la piel siempre y cuando estén en proporción normal provocando que la sensación que se produce al ser tocada sea muy agradable es decir presente un tacto muy agradable.

El cromo tiene poca afinidad y penetra fácilmente por difusión al colágeno de la piel gracias al efecto mecánico basicidad, temperatura entre otras son factores que influyen en la cantidad de cromo que toma la piel que en igualdad de condiciones cuanto mayor es la cantidad de cromo que se añade a la curtición más llena queda la piel con flor muy suave más compacta menos plástica y más resistente

Describiendo el modelo matemático que se obtuvo a la prueba sensorial de blandura que se ilustra en el gráfico 6-4, se aprecia que los datos se ajustan a una tendencia lineal positiva altamente significativa es decir que partieron de un intercepto de 0.92 la calificación de tacto aumentó en 2.75 por cada punto porcentual adicionado de sulfato de cromo a la fórmula de curtido, reportando un coeficiente de correlación igual a 63.02%, mientras tanto que 36.98% restante se debe a variables que no se pueden controlar en el proceso y que vienen ligadas a los errores aleatorios de la investigación.

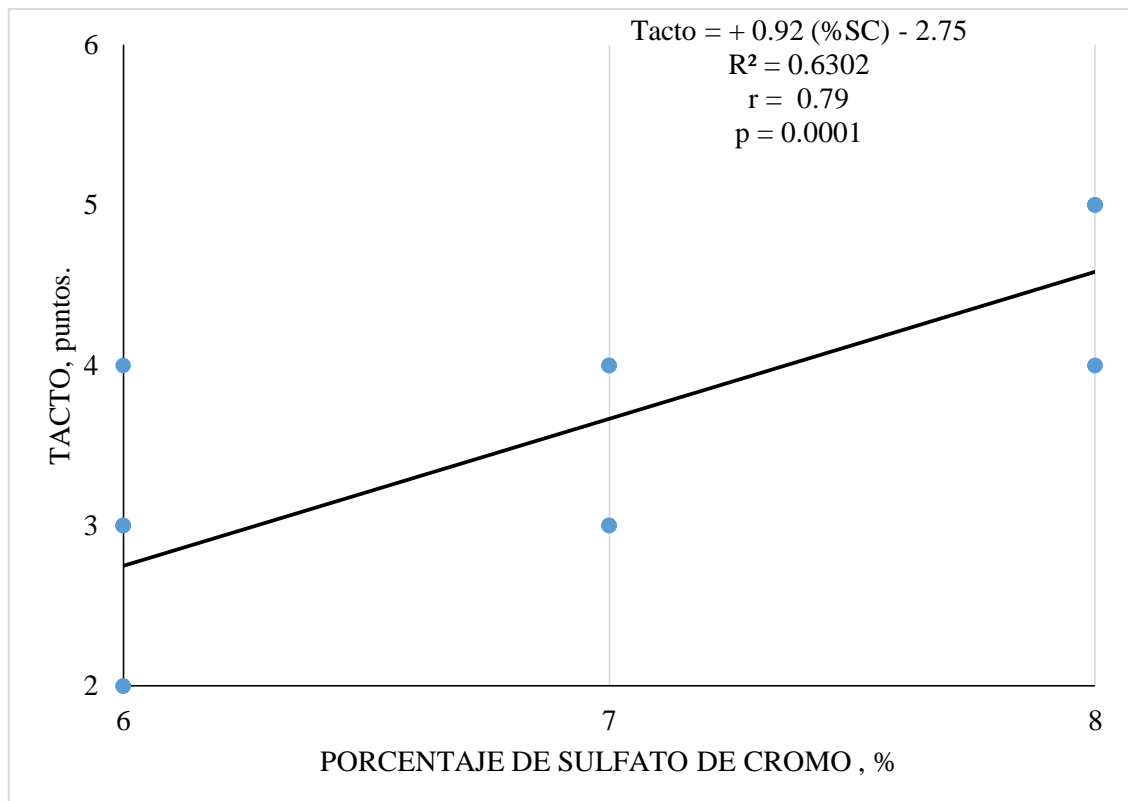


Gráfico 6-4. Regresión del tacto del cuero vacuno curtidas con diferentes niveles sulfato de cromo.

Realizado por Tacle, Cristofher. 2020

Además se aprecia que la correlación presenta una calificación positiva y alta puesto que el coeficiente correlacional fue de $r=0.79$, que nos permite inferir que a medida que se incrementan los niveles de sulfato de cromo en el curtido de las pieles bovinas existirá un aumento en la calificación de tacto en forma altamente significativa ($P < 0.01$).

Los resultados de la calificación de tacto en la presente investigación son superiores a los expresados por (Asto 2017, 56), quien determinó calificaciones de tacto de 3.88 puntos en el lote de cueros curtidos con agente mineral cromo (T2), así como de (Olaya 2015, 49) quien al evaluar diferentes niveles de licor curtiente de cromo registro la mejor respuesta al curtir las pieles con

16% de licores de cromo (T1); con 4.38 puntos y condición muy buena.

4.3. Modelado matemático del agotamiento en base al tiempo del curtido y la aplicación de diferentes niveles del cromo en un proceso de curtido por alto agotamiento

Para realizar el Modelado Matemático del proceso de Agotamiento del curtiente mineral en base al tiempo del curtido y la aplicación de diferentes niveles del cromo (6, 7 y 8%), en el proceso de curtido de pieles bovinas se requirió obtener los resultados que se generaron a medida que se fue ejecutando la investigación. El primer dato importante que se determinó fue el tiempo debido a que cada cierto tiempo es decir cada 15 minutos se estableció que se va a tomar una muestra del agua del bombo para generar los análisis de cromo residual basicidad (pH) y temperatura.

4.3.1. Proceso de modelación al aplicar 6 % de cromo

La presente modelación se inició con la determinación de la concentración de curtiente que para el tratamiento T1 fue de 6% y cada 15 minutos se fue tomando una muestra de agua del bombo y se determinó el cromo residual en el baño de curtido, es decir que partiendo de una concentración de cromo del 6%; a los 15 minutos existe un cromo residual de 4.36 y se aprecia que va disminuyendo a 3.72; 3.42; 3.19; 2.96; 2.84, cada 15 minutos de análisis hasta llegar a valores de 2.59 y 2.62 a los 195 y 210 minutos, respectivamente.

A continuación, se efectuó el análisis de la basicidad que es la capacidad ácido neutralizante de una sustancia química en solución acuosa, es la cualidad de una sustancia de ser una base (no un ácido). Una base es una sustancia que puede aceptar iones de hidrógeno en agua y puede neutralizar un ácido. De los reportes indicados en la tabla 3-4, se aprecia que para el tratamiento T1 es decir cuando se aplicó el 6 % de cromo al curtido de las pieles bovinas se observa un valor inicial de 2.8 de basicidad (pH) y a medida que se incrementa el tiempo de rodado del bombo se puede ver un ascenso de este parámetro señalando valores de pH correspondientes a 2.9; 3, 3.10 y 3.20 cada 15 minutos de observación hasta finalizar con 3.30 a los 210 minutos de observación del agua residual en su orden.

Siendo necesario conocer según (Bacardit 2004, 34) que el principal objetivo del curtido estabilizar la estructura del colágeno y, por consiguiente, la estructura del cuero es importante explicar cómo se realiza, teniendo la molécula del colágeno grupos reactivos positivos y negativos, el cromo se une a los negativos y por el contrario los curtientes vegetales a los positivos. Esta unión se realiza mejor, para fines del curtido, cuando existen condiciones especiales tales como: estado de la

materia cuero (proteínas o colágeno), tamaño de complejo de temperatura, sustancias químicas por pH en cuero y flote, concentraciones y otros.

Para el caso de la temperatura en el tratamiento T1 es decir al aplicar en la curtición de las pieles bovinas el 6% de cromo se aprecia una temperatura inicial del baño de 40°C, y que va descendiendo a 39°C; 38°C; 37°C; 36°C; y así progresivamente cada 15 minutos hasta llegar a 31 °C a los 210 minutos de análisis del agua residual.

Tabla 3-4. Agotamiento de cromo (fracción) frente al tiempo en la aplicación de un nivel de 6% del curtiente

Tiempo minutos		Curtiente %		Basicidad Medida con pH		Temperatura °C		Agotamiento (Fracción)	Agotamiento %
t ₂	t ₁	C ₂	C ₁	B ₂	B ₁	T ₂	T ₁		
15	0	4.36	6	2.8	2.8	40	40	0.27	27.26
30	0	3.72	6	2.9	2.8	39	40	0.38	38.07
45	0	3.42	6	2.9	2.8	38	40	0.43	42.93
60	0	3.19	6	3	2.8	37	40	0.47	46.84
75	0	2.96	6	3	2.8	37	40	0.51	50.62
90	0	2.84	6	3.1	2.8	36	40	0.53	52.70
105	0	2.68	6	3.1	2.8	36	40	0.55	55.31
120	0	2.89	6	3.1	2.8	35	40	0.52	51.80
135	0	2.71	6	3.2	2.8	35	40	0.55	54.76
150	0	2.73	6	3.2	2.8	34	40	0.55	54.54
165	0	2.73	6	3.2	2.8	33	40	0.55	54.53
180	0	2.68	6	3.3	2.8	32	40	0.55	55.25
195	0	2.59	6	3.3	2.8	32	40	0.57	56.87
210	0	2.62	6	3.3	2.8	31	40	0.56	56.34

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

Una vez que se calculó el cromo remanente, la temperatura y la basicidad en pH, se procedió a determinar el agotamiento de cromo o la fracción del cromo colocado en el proceso de curtido de las pieles bovinas que se fijó en la piel y se retiró del agua residual. De los resultados expuestos se aprecia que en un inicio es decir a los 15 minutos se redujo el 27.26% del total del cromo del baño y se fijó en la piel y que fue incrementándose a 38.07%; 42.93%; 46.84% a los 15, 30 y 45 minutos respectivamente hasta terminar agotándose el cromo en un porcentaje de 56.87% y 56.34%; a los 195 y 210 minutos en su orden.

El resultado más importante es el agotamiento de la fracción de cromo que se remueve del agua y que se fija en la piel en el análisis de los resultados del agotamiento de cromo se aprecia que a medida que aumenta el tiempo de análisis en base al rodado del bombo el agotamiento del cromo es mayor. En el análisis de los resultados expuestos se aprecia que el tiempo tiene relación directa con la fracción de cromo agotado del proceso de curtido.

Lo que tiene su fundamento en lo expuesto por (Adzet 2005, 34), quien menciona que el proceso de curtición considera la transformación de la piel, en otra materia que no se descomponga por efecto de la incorporación de cromo en la estructura de la piel, la estabilización del cuero se realiza sólo cuando se fija el cromo y otro material curtiente. Esta fijación se realiza exclusivamente dentro de las fibrillas, entre moléculas y moléculas y no entre fibrillas y fibrillas. Cuando existe cromo entre ellas solo actúa n como rellenanates, lubricantes, etc. Sólo el 0.5% del óxido de cromo es necesario para realizar este efecto curtiente.

Por lo que es necesario aplicar sistemas de agotamiento del cromo basados en los resultados de la presente investigación que se centran en la utilización de una herramienta informática para conocer cuánto de cromo se está agotando y determinar las medidas correctivas si es que este porcentaje es muy elevado basados en las normativas vigentes de emisión de cromo al agua residual de la curtiembre que indican como límite exigido en la legislación ecuatoriana para el vertido de cromo en aguas residuales (TULSMAS 2011), un límite permisible de 0.5 mg Cr/l.

Debido a la gran cantidad emitida de cromo, que se refleja en pérdida de dinero y a la vez un impacto ambiental negativo, es que se viene desarrollando o se propone la recuperación del cromo para reusarla. Existen varias opciones para recuperar y reutilizar el cromo proveniente de los baños agotados o residuales pero las más conocidas son la precipitación del cromo con un álcali y su posterior redisolución con ácido sulfúrico para su reutilización después de un correspondiente acondicionamiento y el reciclado de los baños residuales para subsiguientes curtidos.

Como se puede ver en la gráfico 7-4, que indica el agotamiento de la fracción de cromo frente al tiempo de rodado del baño de curtido de las pieles bovinas se afirma que a medida que se aumentan los minutos de análisis existe una mayor fijación del cromo en la piel con lo que se puede verificar que hay variación el porcentaje de remoción puesto que partiendo de un valor del 27.26% a los 15 días se eleva progresivamente por cada avance en el tiempo de análisis hasta llegar a 56.34% al final de la observación es decir a los 210 minutos.

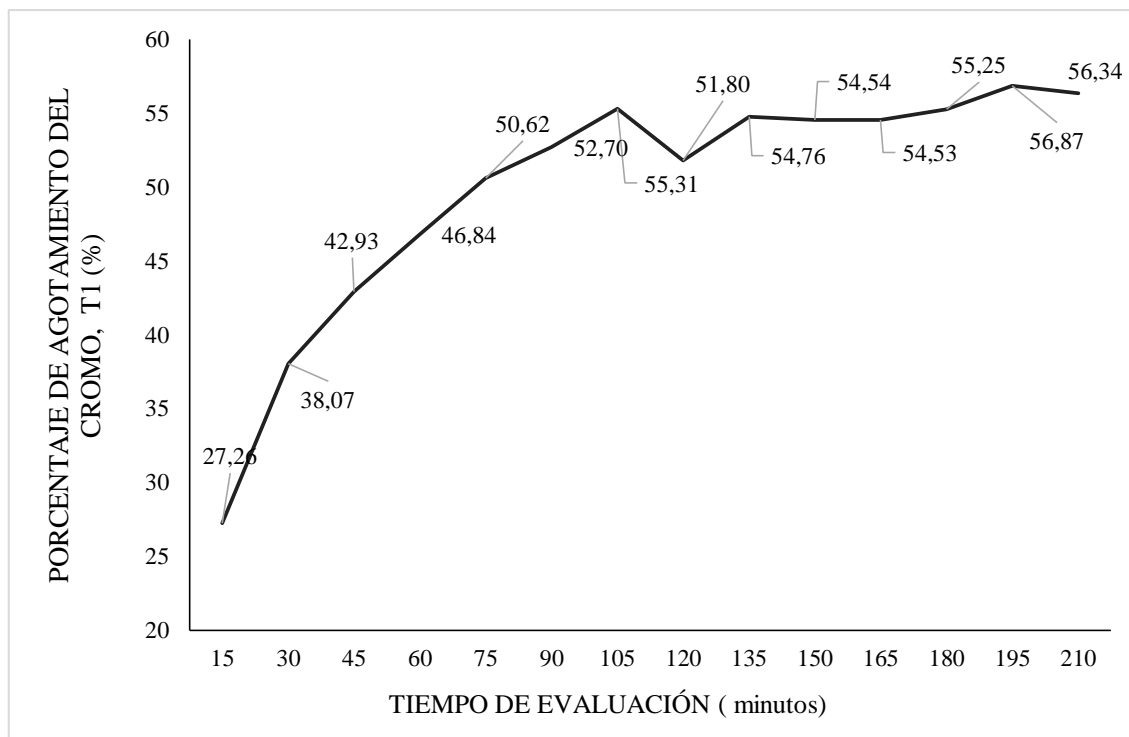


Gráfico 7-4. Agotamiento (en fracción) del curtiente frente al tiempo en la aplicación del 6% de cromo en un curtido de alto agotamiento.

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

4.3.2. *Proceso de modelación al aplicar 7% de cromo*

Como se puede ver en la tabla 4-4, que indica el agotamiento de la fracción de cromo que se colocó para en proporción del 7%, frente al tiempo de rodado del baño de curtido de las pieles bovinas se afirma que a mayor tiempo de rodado del bombo existió una mayor fijación del cromo en la piel apreciándose por lo tanto que se presenta variación en el porcentaje de remoción del cromo puesto que partiendo de un valor de 31.80% a los 15 minutos se eleva progresivamente por cada avance en el tiempo de análisis hasta llegar a 65.73% al final de la observación es decir a los 210 minutos.

Es necesario considerar que al realizar el curtido con cromo se debe evitar, altas temperaturas, al principio para luego incrementarla progresivamente, sobre todo al final del curtido. La basificación, ya sea por medio de sales con mayor basicidad o por carbonato, debe hacerse cuando menos 1 hora después de haber empezado el curtido y debe ser realizado por parte (en caso de sales básicas de cromo) o duna manera muy lenta (en caso de soluciones soda -ash). El basificado, al final del curtido, se ha comprobado que tiene muchos efectos desventajosos sobre codo en flancos y en la flor en genera. Al realizar un mayor agotamiento del cromo se ahorra material, tiempo y energía.

Tabla 4-4. Agotamiento de cromo (fracción) frente al tiempo en la aplicación de un nivel de 7% del curtiente

Tiempo Minutos		Curtiente %		Basicidad Medida con pH		Temperatura °C		Agotamiento (Fracción)	% Agotamiento
t ₂	t ₁	C ₂	C ₁	B ₂	B ₁	T ₂	T ₁		
15	0	5.09	7.00	2.90	2.90	40.00	40.00	0.31	31.80
30	0	4.34	7.00	2.90	2.90	39.00	40.00	0.44	44.41
45	0	3.99	7.00	3.00	2.90	38.00	40.00	0.50	50.09
60	0	3.72	7.00	3.00	2.90	37.00	40.00	0.54	54.64
75	0	3.46	7.00	3.10	2.90	37.00	40.00	0.59	59.05
90	0	3.31	7.00	3.20	2.90	36.00	40.00	0.61	61.49
105	0	3.13	7.00	3.20	2.90	36.00	40.00	0.64	64.53
120	0	3.37	7.00	3.20	2.90	35.00	40.00	0.60	60.43
135	0	3.27	7.00	3.30	2.90	35.00	40.00	0.63	63.88
150	0	3.18	7.00	3.30	2.90	34.00	40.00	0.63	63.63
165	0	3.18	7.00	3.40	2.90	33.00	40.00	0.63	63.62
180	0	3.13	7.00	3.40	2.90	32.00	40.00	0.64	64.46
195	0	3.02	7.00	3.40	2.90	32.00	40.00	0.66	66.35
210	0	3.06	7.00	3.40	2.90	31.00	40.00	0.65	65.73

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

Los resultados la concentración de cromo en la presente investigación para el tratamiento T2, es decir con la aplicación de 7% de sulfato de cromo al inicio del proceso con intervalos de 15 minutos muestran que la concentración de la sal de cromo fue reduciéndose paulatinamente desde un nivel del 7% del minuto 0 desciende a un valor de 5.09% a los 15 minutos así como a 4,34% al minuto 30, así como a 3.99% al minuto 45, y así sucesivamente para terminar en una concentración de cromo del 3.06% al minuto 210 de la evaluación.

Por otro lado en el efecto que tiene el tiempo de análisis sobre la basicidad en pH para el tratamiento T2, es decir con una concentración del 7% en sal de cromo, en el curtido de las pieles bovinas, se aprecia que de un valor inicial 2.9 se va incrementando a 3.00; 3.10; 3.30; a los 15, 30 y 45 minutos de evaluación en su orden; para finalizar con un valor de basicidad en pH de 3.40 en el minuto 210.

Es decir que la basicidad tiene relación directamente proporcional al tiempo ya que a mayor tiempo mayor es la basicidad del baño del curtido, cuando se utiliza 7 % de curtiente cromo.

En lo referente a la basicidad es necesario señalar lo que reporta (Hidalgo 2004, 46), quien menciona que el proceso de curtido es llevado normalmente en tambor. Después de que el cromo ha penetrado total y uniformemente, la basicidad del licor es incrementada para una adición controlada de álcali que permita fijar el cromo y esto debe ser hecho muy lenta y cuidadosamente para evitar peligro de precipitación del cromo existente en el baño.

Respecto a la influencia de la temperatura en relación al tiempo de evaluación en el tratamiento T2 es decir con la aplicación en la curtición de las pieles bovinas del 7% de sal de cromo, se aprecia que en al inicio de la evaluación se registra una temperatura de 40°C y debido al movimiento de bombo, y la reacción de la piel con la sal de cromo va disminuyendo paulatinamente hasta llegar a 31°C al minuto 210.

Por consiguiente, una vez que se determinó la temperatura, el agotamiento del curtiente y la basicidad en el tratamiento T2, se pudieron determinar el porcentaje de agotamiento de cromo en las pieles bovinas, es decir cuánto del cromo se fijó y disminuyó en el baño de análisis. Es así que los resultados fueron de 31.8% a los 15 minutos después de iniciado el proceso, 44.41%, 50.09% a los 30 y 45 minutos, hasta llegar a un agotamiento del 65.73% a los 210 minutos.

Como se puede ver en la gráfica 8-4, que indica el porcentaje de agotamiento de la fracción de cromo aplicado al proceso de curtido versus al tiempo de curtido de las pieles bovinas se corrobora que a mayor tiempo mayor fijación del cromo en la piel con lo que se puede afirmar que hay variación el porcentaje de agotamiento de la sal de cromo puesto que partiendo de un valor del 31.8% se eleva progresivamente por cada avance en el tiempo de análisis hasta llegar a 65.73% al final de la observación es decir a los 210 minutos.

Siendo favorables los resultados expuestos debido a que se consigue un alto agotamiento del sulfato de cromo, debido a que este elemento es considerado como peligroso por la contaminación más acentuada de los efluentes.

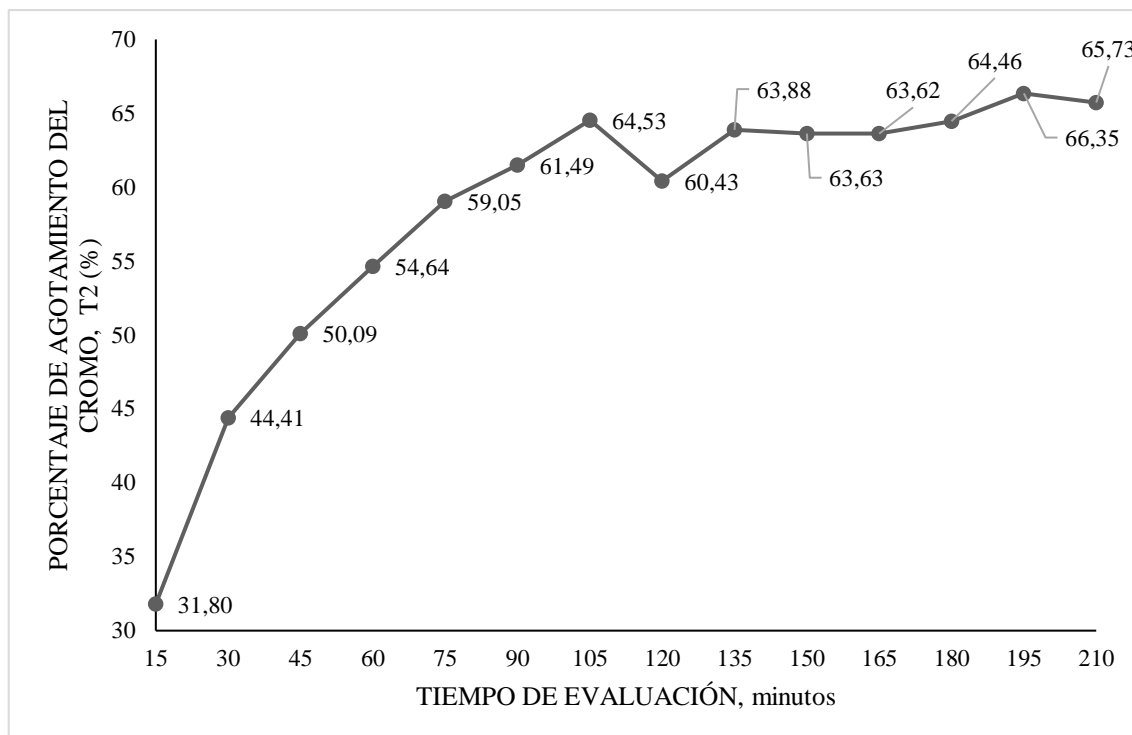


Gráfico 8-4. Agotamiento (en fracción) del curtiente frente al tiempo en la aplicación del 7% de cromo en un curtido de alto agotamiento.

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

4.3.3. *Proceso de modelación al aplicar 8 % de cromo*

Los resultados obtenidos en la presente investigación al aplicar 8% de sulfato de cromo (T3), al inicio del proceso experimental con intervalos de 15 minutos muestran que la concentración de la sal de cromo fue reduciéndose paulatinamente desde un nivel del 8% al inicio de la curtición de las pieles bovinas, a 5.82% al minuto 15, así como a 4.95% al minuto 30, y 4.57% al minuto 45 así sucesivamente, para finalmente a los 195 y 210 minutos registrar la menor concentración de curtiente y que fue de 3.45% y 3.49% en su orden.

Es decir que existió una disminución en la concentración de curtiente en forma inversamente proporcional con el tiempo puesto que a mayor tiempo de análisis se evidencia una disminución en la concentración del curtiente cromo recordando que las cantidades de sal de cromo añadidas depende de cada curtidor y del tipo de piel que se desea obtener, sin embargo es necesario que el proceso de curtido se realice de manera óptima para permitir que esta concentración sea muy baja al final de la observación puesto que si la concentración no disminuye adecuadamente es un reflejo que el cromo no ha ingresado en el interior de la piel sea por muy baja cantidad de cromo o una insuficiente penetración del curtido.

Por otro lado en relación a la basicidad determinada en valores de pH en el tratamiento T3 es decir cuando se utiliza una el 8% de sulfato en el baño de curtido de las pieles bovinas que se muestra en la tabla 5-4; se aprecia que de un valor inicial 3.10 elevándose hasta 3.60 a los 210 minutos de tratamiento.

Es decir que la basicidad en pH, tiene una relación directamente proporcional al tiempo puesto que a mayor tiempo de análisis existirá una elevación en el pH del baño de curtido al cromo Según (Artigas 2007, 35); la basicidad de un complejo de cromo puede definirse como el porcentaje total de valencias primarias del átomo de cromo que están ocupadas por grupos hidróxilo. El cromo trivalente en solución tiene una fuerte atracción por los iones OH. Las sales básicas de cromo se diferencian unas de otras por los números de grupos OH unidos al átomo de cromo. Las aguas residuales generadas en el proceso de curtido de pieles están altamente cargadas de cromo, por lo que necesitan ser tratadas para evitar su impacto al ambiente

Tabla 5-4. Agotamiento de cromo (fracción) frente al tiempo en la aplicación de un nivel de 8% del curtiente

Tiempo Minutos		Curtiente %		Basicidad Medida con pH		Temperatura °C		Agotamiento (Fracción)	Agotamiento %
t ₂	t ₁	C ₂	C ₁	B ₂	B ₁	T ₂	T ₁		
15	0	5.82	8.00	3.10	3.10	40.00	40.00	0.36	38.00
30	0	4.95	8.00	3.10	3.10	39.00	40.00	0.51	51.00
45	0	4.57	8.00	3.10	3.10	38.00	40.00	0.57	57.00
60	0	4.25	8.00	3.20	3.10	37.00	40.00	0.62	62.00
75	0	3.95	8.00	3.20	3.10	37.00	40.00	0.67	67.00
90	0	3.78	8.00	3.30	3.10	36.00	40.00	0.70	70.70
105	0	3.57	8.00	3.30	3.10	36.00	40.00	0.74	74.00
120	0	3.86	8.00	3.40	3.10	35.00	40.00	0.69	69.00
135	0	3.62	8.00	3.40	3.10	35.00	40.00	0.73	73.00
150	0	3.64	8.00	3.40	3.10	34.00	40.00	0.73	73.00
165	0	3.64	8.00	3.40	3.10	33.00	40.00	0.73	73.00
180	0	3.58	8.00	3.50	3.10	32.00	40.00	0.74	74.00
195	0	3.45	8.00	3.50	3.10	32.00	40.00	0.76	76.00
210	0	3.49	8.00	3.60	3.10	31.00	40.00	0.75	75.00

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

Respecto al factor temperatura en el curtido del tratamiento T3 es decir la aplicación en la curtición de las pieles bovinas del 8% de sulfato de cromo la temperatura al inicio de la evaluación

fue de 40°C y debido al movimiento de bombo, y la reacción de la piel con el sulfato de cromo va disminuyendo paulatinamente hasta llegar a 31°C al minuto 210.

El resultado más importante es el agotamiento de la fracción de cromo que se remueve del agua y que se fija en la piel estableciéndose que a medida que aumenta el tiempo el agotamiento es mayor. En el análisis de los resultado expuestos se aprecia que el tiempo tienen relación directa con la fracción de cromo agotado del proceso de curtido los que tiene su fundamento en lo expuesto por (Adzet 2005, 34), los procesos con alto agotamiento de cromo se caracterizan por el bajo porcentaje de agua empleada; estos procesos utilizan los mismos insumos químicos que en un proceso convencional, en algunos casos utilizan enmascarantes sustituyendo a los ácidos.

Como se puede ver en el gráfico 9.4, que indica el agotamiento de la fracción del sulfato de cromo versus al tiempo de curtido de las pieles bovinas se corrobora que a mayor tiempo mayor fijación del cromo en la piel puesto que partiendo de un valor del 38% se eleva progresivamente por cada avance en el tiempo de análisis hasta llegar a 75% a los 210 minutos.

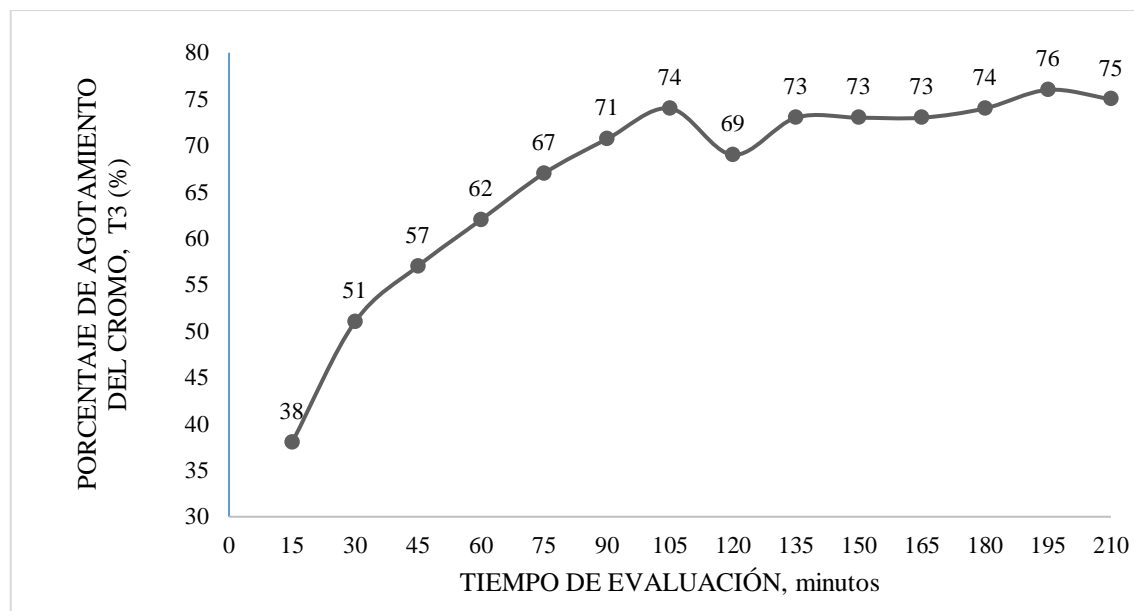


Gráfico 9-4. Agotamiento (en fracción) del curtiente frente al tiempo en la aplicación del 8% de cromo en un curtido de alto agotamiento.

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

4.4. Determinación del coeficiente de Correlación de Pearson aplicado a los resultados del agotamiento del cromo frente al tiempo en un proceso de curtido de alto agotamiento

Para la determinación de la variabilidad existente entre los diferentes niveles de sulfato de cromo en función del tiempo de evaluación se utilizó la matriz correlacional de Pearson que se reporta en la tabla 6-4, observándose diferencias entre cada uno de los niveles de sulfato de cromo debido

a que los resultados determinaron una probabilidad de 0.01. Con lo que se puede inferir que el agotamiento del cromo es diferente en cada uno de los niveles de cromo evaluados.

Tabla 6-4. Resultados de la determinación del coeficiente de Correlación de Pearson del agotamiento del cromo de los diferentes niveles del curtiente.

	VARIABLE	TIEMPO
Agotamiento (fracción) Nivel 6% cromo	Correlación de Pearson	.857**
	Sig. (bilateral)	.001
	N	14
Agotamiento (fracción) Nivel 7% cromo	Correlación de Pearson	.866**
	Sig. (bilateral)	.001
	N	14
Agotamiento (fracción) Nivel 8% cromo	Correlación de Pearson	.869**
	Sig. (bilateral)	.001
	N	14

** . La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral).

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

En la valoración del coeficiente de Correlación de Pearson se aprecia que para los niveles de 6%, 7% y 8% los coeficientes correlacionales fueron de $r = 0.857^{**}$, $r = 0.866^{**}$ y $r = 0.869^{**}$ que indica correlaciones positivas altas es decir que a medida que continua el proceso de rodaje del baño de curtido existirá un incremento en la fracción de agotamiento del cromo en las pieles en forma altamente significativa ($P > 0.01$)

4.5. Evaluación de los estadísticos descriptivos de la fracción del cromo agotado en la curtición para cada nivel de curtiente

Una vez que se determinó que para la variable fracción de agotamiento del sulfato de cromo en función del tiempo de evaluación existieron diferencias altamente significativas ($P < 0.01$), entre los tratamientos evaluados, se procedió a la separación de medias según Tukey, estableciéndose que la fracción más alta de cromo agotada se obtuvo en las pieles del tratamiento T3 (8%) puesto que la fracción media fue de 66.42 seguida de las respuestas reportadas en los cueros del tratamiento T2 (7%), con respuestas de 58.15; mientras tanto que la fracción de agotamiento más baja fue la registrada en el tratamiento T1 con resultados de 49.84 como se indica en la tabla 7-4.

Tabla 7.4. Medias estadísticas de los tres tratamientos de curtido.

Tratamiento	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
6%	14	49,84	8,49	(44,51; 55,18)
7%	14	58,15	9,91	(52,81; 63,49)
8%	14	66,62	11,05	(61,28; 71,96)

Desv.Est. agrupada = 9,87247
Realizado por: Tacle, Cristofher. 2020

4.6. Comprobación de Hipótesis

En la tabla 8-4 mostramos el planteamiento de la hipótesis

Tabla 8-4. Formulación de hipótesis.

Método	
Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0,05$

Se presupuso igualdad de varianzas para el análisis.
Realizado por: Tacle, Cristofher. 2020

En el análisis de varianza se calculó el valor de F (10.11) y además obtuvimos el valor de F_{tabla} (3.23) por lo que podemos concluir que alguna media de los tratamientos es significativamente diferente por ende rechazamos la hipótesis nula y aceptamos la hipótesis alternativa como se muestra en la tabla 9-4.

Tabla 9-4. Análisis de varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Tratamiento	2	1970	985,19	10,11	0,000
Error	39	3801	97,47		
Total	41	5772			

Realizado por: Tacle, Cristofher. 2020

Además en la tabla 10-4 mostramos las diferencias significativas entre medias de cada uno de los tratamientos.

Tabla 10-4. Medias obtenidas por cada tratamiento

<u>Tratamiento</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Agrupación</u>
8%	14	66,62	A
7%	14	58,15	A B
6%	14	49,84	B

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Realizado por: Tacle, Cristofher. 2020

4.7. Aplicación del modelo matemático para la optimización del proceso de curtido

Una vez que se ha realizado el análisis del agua del baño de curtido cada 15 minutos al curtir las pieles vacunas con diferentes niveles de cromo (6, 7 y 8%), se procedió a la ejecución del proceso de simulación utilizando el software Simulink, con el cual se pretende optimizar la fracción de cromo que fue agotado puesto que ingreso a la piel y no se evacuo hacia los residuos líquidos de la tenería.

La optimización del proceso de curtido significa cambiar las condiciones con las que se realizó el curtido del cuero es decir el optimizar o mejorar el tiempo, la basicidad inicial y final, la temperatura para generar que se alcance un mayor agotamiento del Cromo, es por eso que a través del análisis del modelo matemático que se representa en la siguiente ecuación y del software Simulink, para la simulación del proceso de curtido se consigue calcular cuáles son las condiciones adecuadas para obtener un mayor agotamiento del cromo

$$A = 0.387 \cdot \log \frac{t_2}{t_1} + 1.09 \cdot \log \frac{C_1}{C_2} + 0.697 \cdot \log \frac{B_2}{B_1} + 0.0198(T_2 - T_1)$$

Dónde:

- t : tiempo de curtido
- C : concentración del curtiente
- B : basicidad del baño
- T : temperatura del baño

Para determinar las condiciones adecuadas del proceso de curtido lo primero que se calcula es el tiempo que debe ser 28 horas como mínimo de curtido para conseguir el ingreso de la mayor parte de la fracción de cromo en la piel comprendido desde que la piel se encuentra depilada hasta la transformación en cuero (wet blue), y que la variación de la temperatura promedio deberá ser de $\Delta T \leq 9$; debido a que en los diferentes procesos la temperatura varia significativamente ya que se

inicia con temperaturas de 25°C en depilado y en otros procesos existe fluctuaciones que contemplan inclusive temperaturas ambiente e incluso frías.

La basicidad es un parámetro que fue determinado en el proceso del curtido propiamente dicho puesto que al utilizar un cromo con basicidad del 33% que es el estándar comercial de este tipo de productos para la industria del cuero; para que no exista una reacción inmediata de este producto en esas condiciones con los grupos carboxílicos superficiales del colágeno debemos bajar el pH a un valor de 2.9 a 3.2 al inicio de la curtición teniendo como mejor respuesta un valor de 3.10 como se indica en la tabla 11-4, y de esa manera el cromo penetra fácilmente al interior de la piel provocándose un alto agotamiento del baño de curtido, puesto que no va a existir en este valor de pH , una reacción entre el grupo carboxílico del colágeno componente de la estructura fibrosa de la piel con el cromo de basicidad 33% permitiendo una distribución homogénea y un alto agotamiento del baño.

Tabla 11-4. Condiciones de optimización para el mejoramiento del agotamiento del cromo en un sistema de curtido de alto agotamiento Simulink.

Condición de optimización	Valor	Unidades
Tiempo	28	Horas
Variación de la temperatura	$\Delta T \leq 9$	°C
Nivel del curtiente	8	%
Basicidad (pH) inicial	3.1	g/L
Basicidad (pH) final	3.8	g/L
Baño	70	%

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

Además, a través de las pruebas del cuero se pudo determinar que la opción adecuada para el curtido de las pieles fue el nivel 8% puesto que se consigue las mejores resistencias físicas como sensoriales, así como también al determinar la fracción de agotamiento del cuero se aprecia esta similitud por lo que se afirma que al curtir las pieles con el 8% de sulfato de cromo se conseguirá un producto de primera calidad

Una vez distribuido y agotado el baño se debe provocar la reacción entre el grupo carboxílico del colágeno y el cromo de basicidad 33%; para lo cual, se debe elevar el pH a un valor de 3.8 y de esa manera se obtiene como resultado la transformación de piel a cuero en un proceso de alto agotamiento de la fracción de cromo.

Este efecto curtiente según (Artigas 2007, 34) se logra cuando 2 o más átomos de cromo se enlazan formando moléculas mayores (mayor basicidad). Pero, si esas moléculas son demasiado grandes se dificulta su penetración en la sustancia dérmica la basicidad de un complejo de cromo puede definirse como el porcentaje total de valencias primarias del átomo de cromo que están ocupadas por grupos hidróxilo. El cromo trivalente en solución tiene una fuerte atracción por los iones OH. En la práctica se puede decir que el poder curtiente de una sal de cromo aumenta al aumentar su basicidad.

Finalmente después de determinar las condiciones adecuadas para el proceso de curtido de las pieles bovinas se obtiene que a nivel de simulación después de aplicar el modelo matemático la fracción de agotamiento optimizado del cromo será a las 2 horas del 40% y que asciende a 57.0%; 66.0%; 73.0% a las 4, 6 y 8 horas; así como los resultados a las 10, 12 y 14 horas serán de 80.0%; 85.0%; 90.0%; de 90% a 96% desde las 14 horas hasta las 22 horas, como se indica en la tabla 12-4:

Tabla 12-4. Agotamiento del cromo en base a las variables de optimización y al modelo del curtido de alto agotamiento en el software Simulink.

TIEMPO (Horas)	AGOTAMIENTO OPTIMIZADO (fracción)
	$A = 0.387 \cdot \log \frac{t_2}{t_1} + 1.09 \cdot \log \frac{C_1}{C_2} + 0.697 \cdot \log \frac{B_2}{B_1} + 0.0198(T_2 - T_1)$
2	40.0 %
4	57.0 %
6	66.0 %
8	73.0 %
10	80.0 %
12	85.0 %
14	90.0 %
16	87.0 %
18	92.0 %
20	92.0 %
22	92.0 %
24	93.0 %
26	96.0 %
28	97.0 %

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

Finalmente a las 28 horas se aprecia el menor agotamiento simulado de la fracción del cromo que se utilizó en el curtido de las pieles puesto que los resultados fueron del 97% que menciona que

apenas un 3% de todo el cromo utilizado es eliminado en los residuos industriales de la curtiembre por lo tanto no se incumplirá con la normativa ambiental vigente para nuestro país que indica como límite máximo permisible (1.5 veces el caudal promedio del sistema de alcantarillado), no debe ser mayor de 0.5 mg/l.

Es decir que los resultados indican una relación directamente proporcional entre el porcentaje de agotamiento del cromo y el tiempo de evaluación; es decir que partiendo de un 40% de agotamiento del cromo en el baño de curtido a las 2 horas del análisis se va reduciendo el cromo del baño es decir ingresa hasta el interior de piel para transformarla en un producto imputrescible y finalizar en un porcentaje de agotamiento del cromo equivalente al 97% a las 28 horas, como se ilustra en el gráfico 10-4.

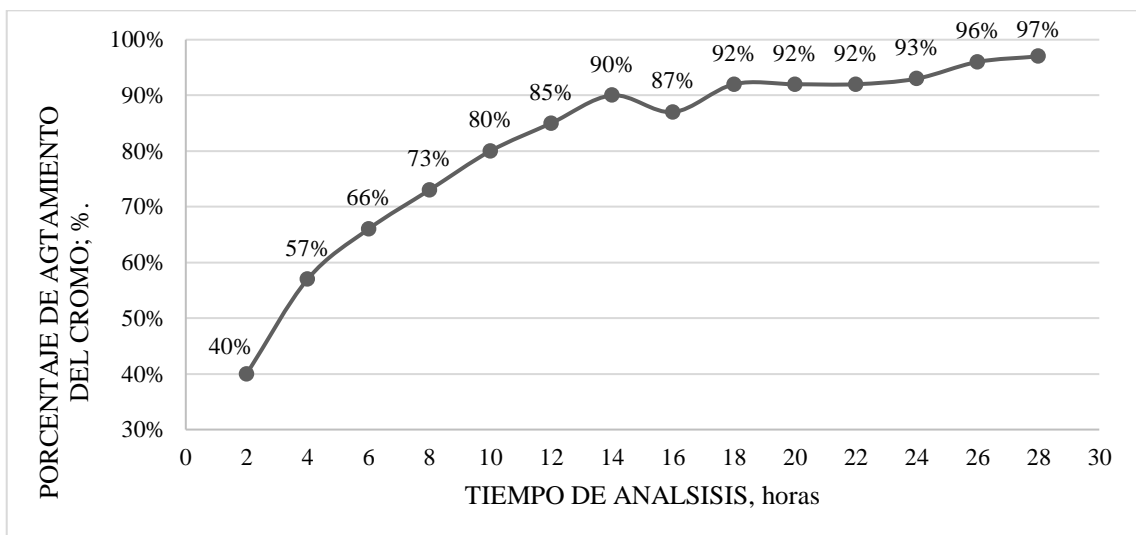


Gráfico 10-4. Determinación del agotamiento optimizado aplicando las variables de optimización y el modelo del curtido de alto agotamiento Simulink.

Elaborado por: Tacle, Cristofher. 2020

En la figura 1-4 podemos describir como se realizó el diagrama de procesos en simulink basado en la ecuación empírica de Wiegand y en base a las variables de tiempo de curtido, la concentración de sal de cromo, la basicidad del proceso y la temperatura del proceso, de esta manera se establecieron bloques para cada uno de ellos y mediante el producto con las diferentes constantes se pudo determinar el agotamiento de cromo en las pieles bovinas.

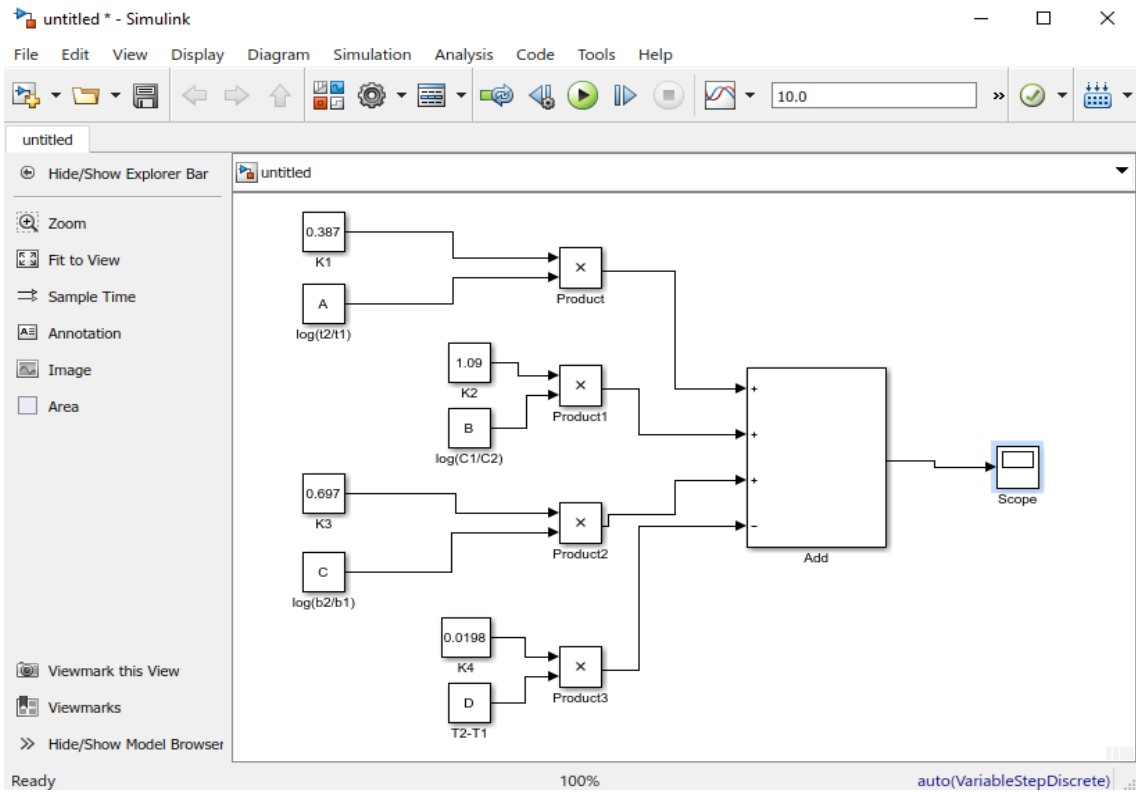


Figura 1-4. Diagrama de procesos optimización del proceso de alto agotamiento de cromo

Realizado por: Tacle, Cristopher. 2020

En la figura 2-4 ve puede visualizar el agotamiento de la sal de cromo en relacion al tiempo en el proceso de optimización.

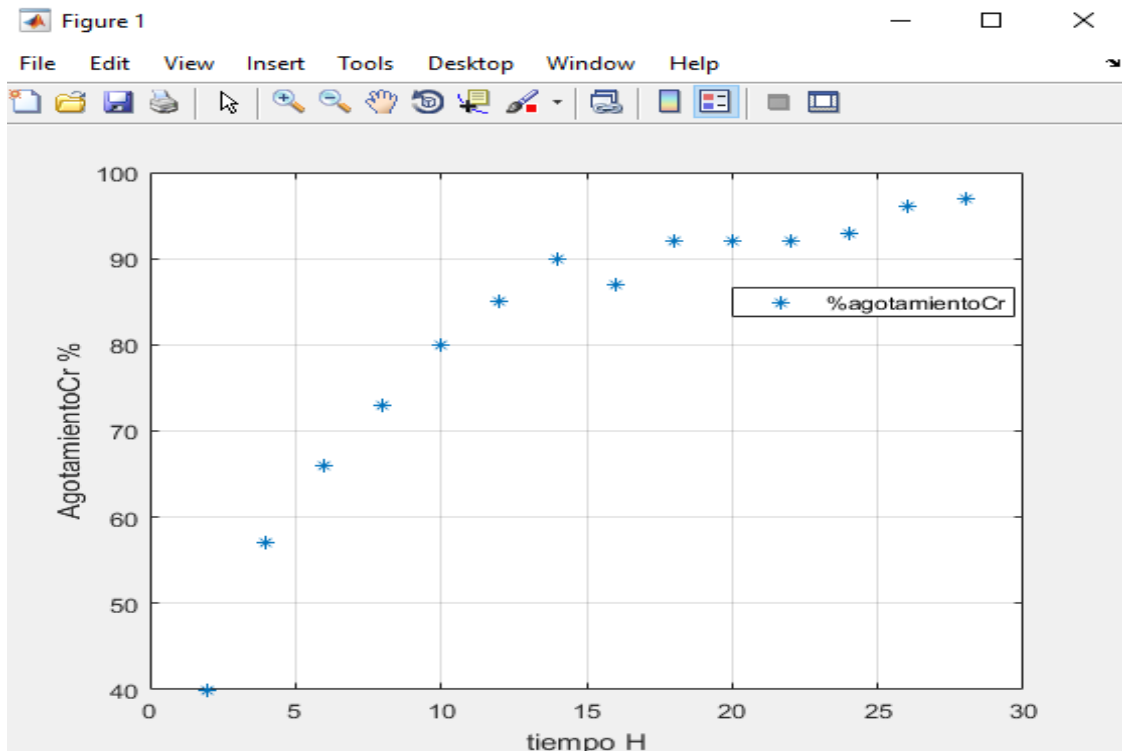


Figura 2-4. Agotamiento de cromo vs tiempo de curtido

Realizado por: Tacle, Cristopher 2020

CONCLUSIONES

De los resultados expuestos se derivan las siguientes conclusiones:

- Se curtió 18 pieles bovinas a 6%, 7% y 8% de sulfato básico de cromo III logrando cueros de 1.5 mm de calibre con muy buenas características físicas y sensoriales los cuales fácilmente podrían ser considerados como materia prima para la elaboración de calzado o vestimenta.
- En los 3 tratamientos se cuantificó las corrientes de alimentación al bombo (corriente de agua y corriente de químicos curtientes) en base al peso de las pieles bovinas en el proceso de curtido y mediante la manipulación de las variables tiempo de curtido, basicidad, baño y temperatura se logró establecer el modelo matemático que rige este proceso.

$$A = [0.387 \cdot \log(t_2/t_1)] + [1.09 \cdot \log(C_1/C_2)] + [0.697 \cdot \log(B_2/B_1)] + [0.0198 \cdot (T_2 - T_1)]$$

- Se determinó mediante el análisis de aguas residuales, análisis físicos – sensoriales que el tratamiento T3 al 8% de sulfato básico de cromo III tiene las mejores condiciones de operación del proceso, al tener un agotamiento del 75% de sal cromo, un valor medio de agotamiento de sal de cromo de 0.6643, una mayor resistencia a la tensión (1185.13 N/cm²), un porcentaje de elongación (87.92%), y lastometría (10.09 mm), así como una calificación excelente para llenura de 4.5 puntos, blandura de 4.83 puntos y tacto 4.67 puntos, por lo que podemos concluir que tiene las condiciones necesarias para ser considerado un cuero de primera calidad.

RECOMENDACIONES

De las conclusiones expuestas se derivan las siguientes recomendaciones:

- Se recomienda realizar estudios similares en empresas que manejan volúmenes industriales de curtido de pieles especialmente en la región centro del país ayudando así a tecnificar estos procesos.
- Se recomienda realizar estudios de optimización de procesos de curtición en otro tipo de pieles para ver la respuesta de los procesos de curtido.
- Para llegar a mejorar mucho más el proceso de producción de cuero por curtido con sal de cromo se recomienda realizar optimizaciones en el proceso de apelmbrado, proceso de desencaldado, proceso de piquelado e incluso en el proceso de acabado del cuero mediante simulación de procesos.
- Se recomienda realizar estudios similares con concentraciones más bajas de sal de cromo como por ejemplo en el rango del 4% - 6% para ver la respuesta del proceso de curtido.
- En la búsqueda de conseguir un mayor porcentaje de agotamiento de cromo en las pieles bovinas se recomienda ajustar las condiciones de trabajo de las variables como son el tiempo de curtido, pH del proceso, temperatura del proceso y concentración de sal de cromo.

BIBLIOGRAFÍA

- Adzet, J.** (2005). Química Técnica de Tenerife. Valencia: Romanya-Valls.
- Antezana, P.** (2000). Sistemas dinámicamente extensibles y modificables. (*Tesis de Pregrado*). Universidad Católica, Caracas.
- Antezana, O., & Gonzalo, A.** (2001). Desarrollo de Aplicaciones C++ Modificables o Extensibles en Tiempo de Ejecución instituto de Investigación en Informática Aplicada Universidad Católica Boliviana. *RevActa Nova*. 2 (1), 23-56.
- Armendariz, J.** (2018). Aprovechamiento de piel de caprino. Recuperado el 10 de agosto de 2019, de <https://es.scribd.com/document/105071736/Manejo-de-La-Piel-de-Caprinos>.
- Artigas, M.** (2007). Avances en la curtición de pieles. (1ª ed). Barcelona: Latinoamericana.
- Asociación Española de Normalización del Cuero.** (2002). Normas Españolas de las resistencias físicas del cuero. Barcelona: AQUIC.
- Asto, L.** (2017). Comparación De Diferentes Tipos De Curtientes Para El Curtido De Pieles Ovinas. (*Tesis de Pregrado*). Escuela Superior Politécnica De Chimborazo, Riobamba.
- Bacardit, A.** (2004). El acabado del cuero. Igualada: CETI.
- Balseca, A.** (2013). Ficha Informativa Procesamiento de Cuero. (1ª ed). Quito: Corporación Financiera Nacional (CFN).
- Banks, J.** (2005). Introduction to Discrete-Event System Simulation India. (4ª ed). Nueva Delhi: Pearson Education.
- Blanco Rivero, L., & Fajardo Piedrahita, I.** (2003). Simulación con Promodel. (*Tesis de Pregrado*). Escuela Colombiana de Ingeniería Industrial , Bogota.
- Caceres, M.** (2017). Todo a cerca el softwars MATLAB. La Habana: Enciclopedi Cubana ECURED.
- Carrasco, M.** (2016). Aplicación de un sistema de curtición mixta con la utilización de diferentes niveles de órgano-cromo en la obtención de cuero para calzado. (*Tesis de Pregrado*). Escuela Superior Politencia de Chimborazo, Riobamba.
- Chafra, P.** (2011). Estudio de un sistema físico-químico a escala prototipo de tratamiento de aguas residuales provenientes de una curtiembre. (*Tesis de Pregrado*). Universidad San Francisco de Quito, Quito.
- Chasiquiza, A.** (2014). Comparación de la curtición con extracto de poli fenoles vegetales De Caesalpinia Spinosa, con una curtición mineral con sulfato de cromo para pieles caprinas. (*Tesis de Pregrado*). Escuela Superior Politecnica de Chimborazo, Riobamba.
- Chavez, A.** (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las pocilbes formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 17 (9), 41-50.
- Coss, R.** (2008). Simulación un enfoque práctico. (2ª ed). México DF: Limusa.

- Cotance.** (2004). Ciencia y Tecnología en la Industria del Cuero. Igualada: Curtidores Europeos.
- Dominguez, J.** (2018). ¿Qué es Simulink? reseña de programación avanzada. Recuperado el 22 de Septiembre de 2018, de <https://www.coursehero.com/file/54461767/Que-es-Simulinkdocx/>.
- Esparza, E., & Gamboa, N.** (2001). Contaminación debida a la industria curtiembre. *Revista de Química* 1 (15), 41-63.
- Espindola, F.** (2016). La industria de los cueros (a base de sales de cromo con agentes vegetales). Recuperado el 22 de abril de 2019, de <https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/03/PART2.pdf>.
- Etter, D.** (2007). Solucion de Ingenieria con MATLAB. (2ª ed). Texas: METLIS.
- FAO.** (2018). Cueros y Pieles. Recuperado el 15 de diciembre de 2019, de <http://www.fao.org/3/y5143s/y5143s18.htm>.
- Font, J., & Marsal, A.** (2006). Libro de calidad para la producción de piel y cuero libre de cromo VI. (2ª ed). Elche: Escola d'Adoberia d'Igualada.
- Fontalvo, J.** Características de las películas de emulsiones acrílicas para acabados del cuero. (2ª ed). Medellín: Rohm and Hass.
- Frankel, A.** (2009). Manual de Tecnología del Cuero. Buenos Aires: Limusa.
- Garcia Reyes, H., Garcia Dunna, E., & Cardenas Barrón, L.** (2006). Simulación y Análisis de sistemas con Promodel. (2ª ed). Mexico DF: Pearson.
- Garcia Reyes, I., Garcia Dunna, E & Cardenas Barrón, L.** (2006). Simulación y Análisis de sistemas con Promodel. Mexico DF: Pearson.
- González, E.** (2001). Toxicocinética y evaluación de riesgos para la salud producidos por la exposición a los compuestos de cromo. *Medicina y seguridad en el trabajo*, 1 (38).
- Gratacos, S.** (2003). Tecnología Química del cuero. (2ª ed). Barcelona: Universidad Politecnica de Cataluña.
- Hamilton, C.** (2016). Simulink. Recuperado el 22 de agosto de 2019, de https://ocw.upc.edu/sites/all/modules/ocw/estadistiques/download.php?file=51427/2011/1/54513/tema_5_simulink-5156.pdf.
- Herrera, J., & Becerra, A.** (2014). Diseño General de las Etapas de Simulación de Procesos con Énfasis en el Análisis de Entrada. *Twelfth LACCEI Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology*, 24-29.
- Hidalgo, L.** (2004). Texto básico de Curtición de pieles. (2ª ed). Riobamba: ESPOCH.
- Hillier, F. S., & Lieberman, G. J.** (2010). Investigación de Operaciones. (9ª ed). Mexico D.F.: McGraw Hill.
- Jones, C.** (2002). Manual de Curtición Vegetal. Buenos Aires: Edit. LEMIN.

- Julivo, B.** (2016). Métodos de Extracción e Identificación de Taninos. Recuperado el 20 de diciembre de 2019, de <https://es.scribd.com/document/334032289/Metodos-de-Extraccion-e-Identificacion-de-Taninos>.
- Laboratorio de Curtiembre de Pieles.** (2019). Análisis de los ensayos físicos. Riobamba: ESPOCH.
- Morera, J.** (2007). Química Técnica de Curtición. (2ª ed). Cataluña. CETI.
- Olaya, E.** (2015). Evaluación de la curtición de pieles de ternero a diferentes niveles de licor de curtiente mineral para artículos de confección. (*Tesis de Pregrado*). Escuela Superior Politecnica de Chimborazo, Riobamba.
- Puente, C.** (2018). Aplicación De Un Proceso De Curtido De Pieles Bovinas sin cromo Utilizando Oxazolidina en Combinación Con Caelsalpinia Spinosa (Tara). (*Tesis de Posgrado*) Universidad Nacional Mayor De San Marcos, Lima.
- Rivadenieria, C.** (2017). Propuesta de un modelo de simulación en el laboratorio de ingeniería de producción industrial de la universidad de las Américas, para mejorar. (*Tesis de Posgrado*). Universidad de las Américas, Quito.
- SILVATEAM.** (2018). Curtición híbrida al cromo. Recuperado el 22 enero de 2020, de <https://www.silvateam.com/es/productos-y-servicios/productos-para-curtiembre/procesos-de-curtido-ecotan/curtici-n-h-brid-a-al-cromo.html>.
- Soler, J.** (2004). Procesos de Curtido. Barcelona: Edit CETI.
- Tapia, J.** (2004). Estudio de reducción fotocatalizada de cromo hexavalente. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 4 (47), 34-67.
- Tinajero, J.** (2007). Guía para el control y la prevención de la contaminación industrial: curtiembre. Recuperado el 11 de agosto de 2019, de <https://www.virtualpro.co/revista/industria-del-cuero-y-las-curtiembres/17>.
- TULSMAS.** (2015). Revisión y actualización de la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes recurso agua. Recuperado el 20 de enero de 2020, de <https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2018/05/Acuerdo-097.pdf>.
- Urquía, M., & Villalba, M.** (2013). Modelado y Simulación de eventos discretos. Madrid: UNED.
- Zarate, B.** (2005). El proceso de la curtiembre y la palettería en el Perú. Lima: UNALM.

ANEXOS

Anexo A. Receta para el proceso de desencalado, rendido y purgado, piquelado, y desengrase de cuero para la obtención de cuero utilizando 6,7 y 8% de sulfato de cromo III.

PROCESO W (49,6 kg)	OPER.	PRODUCTO	%	CANTIDAD	En g/kg	T°C	TIEMPO	
Desencalado		Agua	200	99,2	kg	20	20 min.	
		Sulfato de amonio	1	496	g			
	BAÑO	BOTAR BAÑO						
		Agua	200	99,2	kg	20	20 min.	
		Sulfato de amonio	1	496	g			
		Bisulfato de sodio	0,5	248	g			
Rindente	1	496	g	60 min.				
Rendido	BAÑO	Botar baño						
		Agua	200	99,2	kg	Ambiente	30 min.	
Piquelado	BAÑO	Botar baño						
		Agua	100	49,2	kg	Ambiente	10 min.	
		NaCl (sal)	7	3,47	kg			
		HCOOH1:10(Ac. Formico)	1,0	1500	g		30 min.	
		HCOOH1:10(Ac. Fórmico)	1,0	1500	g		30 min.	
Botar baño								

Anexo B. Receta para el curtido y basicado de utilizando 6% de sulfato de cromo III.

PROCESO	OPER.	PRODUCTO	%	CANTIDAD	En g/kg	T°	TIEMPO
Curtido	Curtir	Sulfato de cromo III	6	2,97	kg	40	120 min
				Rodar 2 horas			
	Basificación	Oxido de magnesio	0,38	188	g	40	
				Rodar 3 horas			
				Botar Baño			
				Perchar y Raspar Calibre 1,5 mm.			

Anexo C. Receta para el curtido y basicado de utilizando 7% de sulfato de cromo III.

PROCESO	OPER.	PRODUCTO	%	CANTIDAD	En g/kg	T°	TIEMPO
Curtido	Curtir	Sulfato de cromo III	7	3,44	kg	40	120 min
	Rodar 2 horas						
	Basificación	Oxido de magnesio	0,38	186	g	40	
	Rodar 3 horas						
Botar Baño							
Perchar y Raspar Calibre 1,5 mm.							

Anexo D. Receta para el curtido y basicado de utilizando 8% de sulfato de cromo III.

PROCESO	OPER.	PRODUCTO	%	CANTIDAD	En g/kg	T°	TIEMPO
Curtido	Curtir	Sulfato de cromo III	8	3,96	kg	40	120 min
	Rodar 2 horas						
	Basificación	Oxido de magnesio	0,38	188	g	40	
	Rodar 3 horas						
Botar Baño							
Perchar y Raspar Calibre 1,5 mm.							

Anexo E. Receta para acabados en húmedo de cuero al 6,7 y 8 % de sulfato de cromo III.

PROCESO	OPER.	PRODUCTO	%	CANTIDAD	En g/kg	T°	TIEMPO
REMOJO	BAÑO	Agua	200	160	kg	Ambiente	20 min.
		Tenso activo (deja)	2	3200	g		
		HCOOH (Ac. Fórmico)	2	3200	g		
	Botar baño						
Recurtir	BAÑO	Agua	100	80	kg	40	240 min.
		Cromo	3	2400	g		
	BAÑO	Recurtiente Fenólico	2	1600	g	Ambiente	40 min.
		Agua	300	60	kg		
Botar baño							
Tinturado	BAÑO	Agua	100	80	kg	90	30 min
		Rellenante de falda dispersante	2	1600	g		
		Anilina negra de atravesado	2	1600	g		
		Grasa sulfitada	3	2400	g		
		Grasa Sulfonada	5	4	kg		
		Grasa Sulfatada	5	4000	g		
Fijar	BAÑO	HCOOH (Ac. Fórmico) 1:10	1	800	g	20 min.	
		HCOOH (Ac. Fórmico) 1:10	1	800	g	20 min.	
		Anilina de superficie	0,5	400	g	10 min.	
		Tara	0,5	400	g	10 min.	
	BAÑO	Agua	200	160	kg	Ambiente	20 min.
Botar baño							
Perchar (apilar flor con flor y tapar con fundas negras)							
Secado							

Anexo F. Evidencia fotográfica del proceso desencalado, CURTIEMBRE EL ALCE.



Anexo G. Evidencia fotográfica proceso desencalado, CURTIEMBRE EL ALCE.



Anexo H. Evidencia fotográfica insumos químicos para el proceso de curtido, CURTIEMBRE EL ALCE.



Anexo I. Evidencia fotográfica del proceso de desencalado, y curtido, CURTIEMBRE EL ALCE.



Anexo J. Evidencia fotográfica del proceso del perchado y oreado, CURTIEMBRE EL ALCE.



Anexo K. Evidencia fotográfica del proceso de rebaje de los cueros a un calibre de 1.5 mm.



Anexo L. Evidencia fotográfica del proceso de acabado en húmedo.



Anexo M. Evidencia fotográfica del proceso de oreado.



Anexo N. Evidencia fotográfica del proceso de acabado de cuero.



Anexo O. Evidencia fotográfica del proceso de las pruebas físicas de los cueros.

