

FACULTAD DE CIENCIAS PECUARIAS ESCUELA DE INGENIERÍA EN INDUSTRIAS PECUARIAS

"COMPARACIÓN DEL SISTEMA DE CURTICIÓN TRADICIONAL VERSUS UN SISTEMA DE CURTICIÓN ECOLÓGICA EN PIELES CAPRINAS"

TESIS DE GRADO

Previa la obtención del título de: INGENIERO EN INDUSTRIAS PECUARIAS

AUTOR JOAQUÍN BALLA QUINCHE

RIOBAMBA – ECUADOR

2010

Esta Tesis fue aprobada por el siguiente Tribunal

Ing. M.C. Luis Rafael Fiallos Ortega PhD. **PRESIDENTE DEL TRIBUNAL**

Ing. M.C. Luis Eduardo Hidalgo Almeida. **DIRECTOR DE TESIS**

Ing. M.C. José María Pazmiño Guadalupe. **ASESOR DE TESIS**

Riobamba, 9 de febrero del 2010

AGRADECIMIENTO

Al cumplir una etapa más de mi vida estudiantil quiero dejar constancia del más profundo agradecimiento:

A Dios, por su maravillosa bendición, al darme la vida y mantenerme con salud durante el tiempo que duró esta investigación.

A mi Madre y a mi Padre, que me iluminaron el camino a seguir.

A mis hermanos que con tanto desvelo y abnegación, día a día encaminaron mis pasos hacia el logro de mi más grande anhelo.

Al Ing. M.C. Luis Hidalgo Almeida, Director de Tesis, que con vocación formadora enriqueció mi intelecto constituyéndose en la lumbrera que necesitaba mi camino en busca de conocimientos y gracias.

Al Ing. M.C. José Pazmiño G. Asesor de tesis, que con sus sabios consejos, permitió la culminación de este mi Tesis de Grado, siendo un pilar fundamental para el desarrollo de todas las actividades ejecutadas.

A todos los docentes de la Facultad de Ciencias Pecuarias de la Escuela de Ingeniería en Industrias pecuarias por sus sabias enseñanzas en el trayecto de mi formación profesional. Dejo constancia de mi agradecimiento a quienes colaboraron para cristalizar la presente investigación,

Joaquin

DEDICATORIA

La presente investigación la dedico en primer lugar a Dios, dador de la vida y creador del cielo y de la tierra, y con mucho amor a mi hija Gisseli Carolina, quien es la fuerza que me inspira para seguir adelante, anhelando conseguir para ella todo lo mejor y a mis padres por que con sus esfuerzos hicieron de mi un hombre de bien:

Joaquin

RESUMEN

En el Laboratorio de Curtiembre de Pieles de la Facultad de Ciencias Pecuarias, de la ESPOCH, se realizó la Comparación del sistema de Curtición Tradicional versus un Sistema de Curtición Ecológica en Pieles Caprinas, modelados bajo un Diseño Completamente al Azar (DCA), con arreglo bifactorial, en 3 ensayos consecutivos con 2 tratamientos y 8 repeticiones por tratamiento. Los resultados indicaron que con la curtición tradicional se consigue mejor tensión (161,3 N/cc), una buena elongación (55,04 %) y una alta distención (8,49 mm), que son características necesarias para la confección de calzado. Además se registra que al curtir los cueros en forma tradicional se mejora la llenura (3,96 puntos) y redondez (4,17 puntos), lo que hace de la badana un material saturado de cromo entre las fibras colagénicas, que no se deforma con el uso diario pero que puede producir una ligera molestia al usuario. El mejor beneficio costo fue evidenciado en las pieles curtidas en forma ecológica (1,40); ya que, reportó una ganancia del 40% superior a la que nos proporciona las entidades bancarias de la localidad. Por lo que se recomienda curtir las pieles caprinas en forma ecológica ya que al no emplear el acido sulfúrico en el piquelado de las pieles preservamos el medio ambiente y aplicamos Tecnologías Limpias en los procesos de producción del cuero.

ABSTRACT

At the Skin Tanning Lab of the Cattle and Livestock Science Faculty of the ESPOCH the comparison of the Traditional Tanning System versus an Ecological Tanning System in goat skins modeled under a completely at random design (DCA) with bi-factorial arrangement, in 3 consecutive trials, 2 treatments and 8 replications per treatment was carried out. The results indicated that with the traditional tanning a better stress (161.3 N/cc), a good elongation (55.04%) and a high distension (8.49mm) which are the features necessary for shoe manufacturing, are achieved. Moreover it is shown that with the traditional skin tanning fullness (3.96 points) and roundness (4.17 points) are improved which makes the sheepskin a material saturated with chromium between the colagenic fibers which does not deform with the daily use, and can produce a slight problem to the user. The best benefit-cost was evident in the skins tanned in the ecological way (1.40), as it reported a 40% gain higher than that provided by the banking entities of the place. It is therefore recommended to tan the goat skins in the ecological way as upon not using the sulfuric acid in the beaking of the skins the environment is preserved and clean technologies in the leather production processes are applied.

CONTENIDO

| | | | Pág. |
|------------------------|------------------|--|----------------------|
| Abst Lista Lista | a de C a de G | uadros ráficos nexos | V Vi Vii Ki |
| l. | <u>INT</u> | RODUCCIÒN | 1 |
| II. | RE\ | <u>/ISIÓN DE LITERATURA</u> | 3 |
| | A. | LA PIEL DE LOS ANIMALES COMO MATERIA PRIMA | 3 |
| | В. | PROCESOS PARA CURTIR PIELES | 4 |
| | 1. | <u>Remojo</u> | 5 |
| | 2. | Pelambre y calero | 6 |
| | 3. | <u>Depilado</u> | 7 |
| | 4. | <u>Descarnado</u> | 8 |
| | 5. | Dividido | 9 |
| | 6. | <u>Desencalado</u> | 10 |
| | 7. | Rendido | 12 |
| | 8. | <u>Piquel</u> | 12 |
| | 9. | <u>Despiquelado</u> | 13 |
| | 10. | <u>Curtido</u> | 13 |
| | C. | POSIBILIDADES DE REDUCIR EL CONTENIDO EN CROMO | |
| | | DE LAS AGUAS RESIDUALES | 14 |
| | 1. | Medidas "clásicas" de procedimiento | 15 |
| | 2. | Enmascaramiento (bloqueo) del sulfato | 16 |
| | 3. | Influencia del piquelado | 18 |
| | 4. | Influencia de la temperatura | 19 |
| | 5. | <u>Duración del curtido</u> | 19 |
| | 6. | Productos químicos peligrosos | 20 |
| | a. | Acido sulfúrico | 22 |
| | D. | RECOMENDACIÓNES IUF SOBRE TECNOLOGÍAS LIMPIAS | |
| | | PARA LA PRODUCCIÓN DE CUERO | 24 |
| | 1. | <u>Piel en bruto</u> | 24 |

24

| | b. | Secado | 25 |
|------|----|--|----|
| | c. | Salado en seco | 25 |
| | d. | Uso de antisépticos | 25 |
| | e. | Eliminación parcial de sal | 26 |
| | 2. | Procesado en ribera | 26 |
| | a. | Remojo | 26 |
| | b. | Proceso clásico pelambre-calero | 26 |
| | C. | Métodos pelambre-calero con recuperación de pelo | 27 |
| | d. | Reciclado directo del baño de calero | 27 |
| | e. | Dividido de pieles encaladas | 28 |
| | f. | Desencalado con CO ₂ | 28 |
| | g. | Otros desencalados libres de amoníaco | 28 |
| | 3. | Operaciones de curtición | 29 |
| | a. | Cantidad baja de sal en baños de piquelado | 29 |
| | b. | Operaciones de desengrase | 29 |
| | c. | Producción de wet-white | 30 |
| | d. | Reciclado directo de los baños de curtición cromados | 30 |
| | e. | Recuperación después de la precipitación | 31 |
| | f. | Proceso de curtición de alto agotamiento | 31 |
| | g. | Curtición libre de cromo | 31 |
| | 4. | Operaciones de post-curtición | 32 |
| | E. | TÈCNICAS PARA INVERTIR LA SECUENCIA DEL | |
| | | PROCESO CONVENCIONAL PARA UNA PRODUCCIÓN DE | 32 |
| | | CUERO MÀS LIMPIA | |
| | 1. | Métodos experimentales | 35 |
| | 2. | El consumo del agua | 39 |
| | 3. | <u>Ventajas ambientales</u> | 40 |
| | 4. | Viabilidad tecno - económica | 41 |
| | 5. | Tecnologías para tratar el cromo y otras sustancias | 43 |
| | | peligrosas | |
| III. | MA | TERIALES Y MÉTODOS | 44 |
| | A. | LOCALIZACIÓN Y DURACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN | 44 |
| | | | |

Tratamiento de pieles frescas o enfriadas

a.

| | C. | MATERIALES, EQUIPOS E INSTALACIONES | 45 |
|-----|-----|--|----|
| | 1. | <u>Materiales</u> | 45 |
| | 2. | Reactivos | 45 |
| | 3. | <u>Equipos</u> | 45 |
| | D. | TRATAMIENTOS Y DISEÑO EXPERIMENTAL | 46 |
| | 1. | Esquema del experimento | 47 |
| | E. | MEDICIÒNES EXPERIMENTÀLES | 47 |
| | 1. | Mediciónes sensoriales | 47 |
| | 2. | Mediciònes físicas | 48 |
| | F. | ANÁLISIS ESTADÌSTICOS Y PRUEBAS DE SIGNIFICÀNCIA | 48 |
| | G. | PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 49 |
| | 1. | Formulación para la curtición tradicional | 49 |
| | 2. | Formulación para la curticiòn ecológica | 50 |
| | 3. | Descripción del experimento | 51 |
| | a. | Remojo | 51 |
| | b. | Pelambre | 51 |
| | C. | Desencalado | 51 |
| | d. | Rendido | 52 |
| | e. | Rendido | 52 |
| | f. | Curtido | 52 |
| | g. | Neutralizado | 53 |
| | h. | Recurtido | 53 |
| | i. | Engrase | 54 |
| | j. | Escurrido secado y aserrinado | 54 |
| | I. | Ablandado y estacado | 55 |
| | m. | Acabado | 55 |
| | Н. | METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN | 55 |
| | 1. | Análisis sensorial | 55 |
| | 2. | Análisis de las resistencias físicas | 56 |
| IV. | RE: | SULTADOS Y DISCUSIÓN | 58 |
| | A. | EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL | |
| | | CUERO CAPRINO POR EFECTO DE LA COMPARACIÓN DE | |

B. UNIDADES EXPERIMENTALES

| | | LA CURTICIÓN TRADICIONAL VERSUS LA CURTICIÓN | 58 |
|------|------------|---|-----|
| | | ECOLÓGICA (FACTOR A) | |
| | 1. | Resistencia a la tensión o tracción (N/cc) | 58 |
| | 2. | Porcentaje de elongación | 61 |
| | 3. | Lastometría | 87 |
| | В. | EVALUACIÓN DE LAS CALIFICACIONES SENSORIALES | 89 |
| | | DEL CUERO CAPRINO POR EFECTO DE LA | |
| | | COMPARACIÓN DE LA CURTICIÓN TRADICIONAL | |
| | | VERSUS LA CURTICIÓN ECOLÓGICA (FACTOR A) | |
| | 1. | <u>Llenura</u> | 89 |
| | 2. | <u>Blandura</u> | 93 |
| | 3. | Redondez | 96 |
| | C. | EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL | 99 |
| | | CUERO CAPRINO POR EFECTO DE LOS ENSAYOS | |
| | | (FACTOR B) | |
| | 1. | Resistencia a la tensión | 99 |
| | 2. | Porcentaje de elongación | 101 |
| | 3. | <u>Lastometría</u> | 101 |
| | D. | EVALUACIÓN DE LAS CALIFICACIONES SENSORIALES | 102 |
| | | DEL CUERO CAPRINO POR EFECTO DE LOS ENSAYOS | |
| | | (FACTOR B) | |
| | 1. | <u>Llenura</u> | 102 |
| | 2. | <u>Blandura</u> | 102 |
| | 3. | Redondez | 104 |
| | Ε | ANALISIS ECONÓMICO DEL CUERO CAPRINO | 105 |
| | 1. | Costos de producción | 105 |
| | 2. | Beneficio/costo | 105 |
| V. | CO | <u>NCLUSIONES</u> | 107 |
| VI. | <u>RE</u> | COMENDACIONES | 108 |
| VII. | <u>LIT</u> | ERATURA CITADA | 109 |
| | ANE | EXOS | |
| | | | |

LISTA DE CUADROS

| N° | | Pág. |
|-----|---|------|
| 1. | PRINCIPALES PRODUCTOS QUÍMICOS UTILIZADOS EN LA CURTICIÓN. | 21 |
| 2. | TIEMPO Y PODER DE CONSUMO EN LOS PROCESO CONVENSIONALES VERSUS LOS PROCESOS ECOLÓGICOS. | 42 |
| 3. | CONDICIÓNES METEOROLÓGICAS DEL CANTÓN RIOBAMBA. | 44 |
| 4. | ESQUEMA DEL EXPERIMENTO. | 47 |
| 5. | ESQUEMA DEL ADEVA. | 48 |
| 6. | RESUMEN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL CUERO CAPRINO POR EFECTO DE LA COMPARACIÓN DE LA CURTICIÓN TRADICIONAL VERSUS LA CURTICIÓN ECOLÓGICA (FACTOR A). | 62 |
| 7. | EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS SENSORIALES DEL CUERO CAPRINO POR EFECTO DE LA COMPARACIÓN DE LA CURTICIÓNTRADICIONAL VERSUS LA CURTICIÓN ECOLOGICA (FACTOR A). | 90 |
| 8. | ESTADÍSTICAS DESCRIPTIVAS PARA LLENURA DE LA COMPARACIÓN DE DOS DIFERENTES SISTEMAS DE CURTICIÓN (TRADICIONAL VERSUS ECOLÓGICO), EN CUEROS CAPRINOS. | 92 |
| 9. | ESTADÍSTICAS DESCRIPTIVAS PARA BLANDURA DE LA COMPARACIÓN DE DOS DIFERENTES SISTEMAS DE CURTICIÓN (TRADICIONAL VERSUS ECOLÓGICO), EN CUEROS CAPRINOS. | 95 |
| 10. | ESTADÍSTICAS DESCRIPTIVAS PARA LA REDONDEZ DE LA COMPARACIÓN DE DOS DIFERENTES SISTEMAS DE CURTICIÓN (TRADICIONAL VERSUS ECOLÓGICO), EN CUEROS | 98 |

CAPRINOS.

- 11. EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL CUERO 100
 CAPRINO POR EFECTO DEL TIPO DE ENSAYO EN LA
 COMPARACIÓN DE LA CURTICIÓNTRADICIONAL VERSUS LA
 CURTICIÓN ECOLOGICA (FACTOR B).
- 12. EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS SENSORIALES DEL 103
 CUERO CAPRINO POR EFECTO DEL TIPO DE ENSAYO EN LA
 COMPARACIÓN DE LA CURTICIÓNTRADICIONAL VERSUS LA
 CURTICIÓN ECOLOGICA (FACTOR B).
- 13. ANALISIS ECONOMICO DEL CUERO CAPRINO. 106

LISTA DE GRÀFICOS

| Nο | | Pág. |
|-----|--|------|
| 1 | Tratamiento de la piel de cabra con ácido sulfúrico. | 36 |
| 2 | Reacciones en el enmascaramiento del cromo. | 36 |
| 3 | Cambios que debe sufrir el pH durante el proceso convencional de curtido del cuero de cabra. | 37 |
| 4 | Acoplamiento electrostático de los grupos amino. | 38 |
| 5 | Cambios en el carácter de la carga de la piel en el proceso convencional de curtición de la piel de cabra. | 38 |
| 6. | Formulación para la curtición tradicional. | 49 |
| 7. | Formulación para la curtición ecológica. | 50 |
| 8. | Resistencia a la tensión de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos. | 60 |
| 9. | Línea de regresión de la Lastometría en función de la resistencia a la tensión de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos. | 62 |
| 10. | Porcentaje de elongación a la ruptura de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos. | 86 |
| 11. | Línea de regresión de la blandura en función del porcentaje de elongación de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos. | 86 |
| 12. | Lastometría o distensión de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos. | 86 |

- 13. Línea de regresión de la blandura en función de la lastometría de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.
- Llenura de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición
 (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.
- 15. Blandura de la comparación de dos diferentes sistemas de 94 curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.
- Redondez de la comparación de dos diferentes sistemas de 97
 curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.

LISTA DE ANEXOS

Nο

- 1. Resistencia a la tensión de los cueros caprinos en la curtición tradicional versus la curtición ecológica.
- 2. Porcentaje de elongación del cuero caprino en la curtición tradicional versus la curtición ecológica.
- 3. Lastometría del cuero caprino de la curtición tradicional versus la curtición ecológica.
- 4. Llenura del cuero caprino de la curtición tradicional versus la curtición ecológica.
- 5. Blandura del cuero caprino de la curtición vegetal versus la curtición ecológica.
- 6. Redondez del cuero caprino de la curtición tradicional versus la curtición ecológica
- 7. Análisis de las Resistencias físicas del cuero caprino.

I. INTRODUCCIÓN

Para nadie es un secreto que la industria que transforma las pieles de los animales en cueros vistosos, coloridos, suaves y elegantes, es una fuente generadora de contaminación de agua, aire y suelo. La gran cantidad de productos químicos utilizados, que van desde jabones humectantes y odorizantes hasta ácidos fuertes y álcalis, hacen de esta industria un sector que siempre está en la mira de las autoridades ambientales. Las empresas del sector han sido testigos de los grandes avances que cada día hacen las diferentes casas productoras y comercializadoras de productos químicos, las cuales producen los insumos para el procesamiento de las pieles, la importancia cada vez mayor que se concede a las cuestiones ecológicas ha conducido a la imposición de medidas más estrictas para la depuración de dichos desagües, con especial consideración de las sales de cromo trivalente que quedan sin utilizar.

La conciencia ecológica y, en ocasiones, las leyes cada vez más exigentes, han llevado a las curtiembres y los laboratorios químicos a montar costosos centros de investigación dedicados exclusivamente a encontrar productos sustitutos, que tengan menor impacto ambiental, gracias a que hay una amplia competencia y gama de empresas multinacionales que producen insumos químicos, diferentes sectores industriales como los textiles, los plásticos, la madera, entre otros, al igual que para la empresa del cuero, se posibilita una mayor disponibilidad de productos e insumos en el mercado, lo que favorece y ha logrado la reducción de los costos en el proceso del procesamiento de las pieles. Esa dura lucha por el posicionamiento en el mercado también ha hecho que el desarrollo de químicos de menor impacto ambiental se haya acelerado en los últimos veinte años.

Desde un punto de vista ambiental, el rubro curtiembre siempre ha sido mirado como una industria contaminante neta, sin tener en cuenta que aprovecha un subproducto altamente putrescible y de biodegradación lenta. Ahora bien, es cierto que el proceso del curtido genera una importante carga contaminante, sin

embargo, tomando las medidas y precauciones necesarias, esta puede contrarrestarse adecuadamente. La obtención de cuero, que constituye la más antigua de las aplicaciones de las industrias, se fundamenta siempre en la necesidad de proteger la piel de los animales del endurecimiento y de la putrefacción. El cuero cumple un rol funcional y resulta competitivo dentro del contexto socio- económico debido a su geografía y medios productivos, es decir, el material está disponible y a un costo que permite explotarlo comercialmente, satisfaciendo una necesidad y demanda real.

En esta investigación se describe el desarrollo y adaptación del sector industrial de curtiembre alcanzado en el tiempo, sobre el cambio de concepción en el proceso productivo, en el cual se tiende a innovar, desarrollar y/o ajustar dicho proceso, buscando mejorar la competitividad del sector y disminuyendo los impactos ambientales generados mediante el empleo de productos químicos amigables. De esta forma la implementación de iniciativas de producción más limpia contribuye a mejorar la calidad de vida de las actuales y futuras generaciones. En general, las soluciones a los problemas de contaminación vienen a través de una combinación de medidas preventivas y de control de la contaminación. Así, se logran importantes ahorros y en definitiva, se optimizan los recursos. Por lo anotado, en el presente trabajo se plantearon los siguientes objetivos:

- Realizar la comparación de un sistema de curtición tradicional versus un sistema de curtición ecológica en pieles caprinas para transformar totalmente los procesos de curtición.
- Eliminar el proceso de piquelado y consecuentemente la utilización de cloruro de sodio y el ácido sulfúrico que aumentan la salinidad en los efluentes residuales y que disminuyen significativamente el pH de los baños de curtición de las pieles caprinas.

 Evaluar la rentabilidad del cuero a través del indicador B/C, en la curtición de pieles caprinas, por medio de la utilización de un sistema de curtición ecológico, en el que se eliminan los procesos más contaminantes.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

A. LA PIEL DE LOS ANIMALES COMO MATERIA PRIMA

Adzet, J. (1985), afirma que el material de partida para la preparación del cuero lo constituye la piel de los animales, su naturaleza es, sobre todo, adecuada al carácter del cuero obtenido. La piel en bruto se obtiene de toda clase de ganado vacuno como toros, bueyes, vacas, y terneros, además de las pieles de oveja, piel de cabra, piel de cerdo, piel de caballo y muchas pieles especiales de animales salvajes, animales acuáticas y reptiles. A esto hay que añadir los animales peleteros, animales salvajes y domesticados, cuyas pieles son dedicadas a ser curtidas y con ello valorizadas.

Artigas, M. (1987), afirma que mientras la naturaleza, ha creado en las fibras naturales, por ejemplo, algodón, lana, y seda, un modelo de macromoléculas mono dimensionales estructuradas, en lo que se refiere a estructura química y estructura fina en consideración a la resistencia y la aptitud de aislamiento del calor, la piel animal es la muestra de un buen material industrial, la piel de los mamíferos está constituida histológicamente por tres partes: la epidermis (piel superficial), el cutis o corium (piel propia del cuero) y el subcutis (tejido conjuntivo situado debajo de la piel). Solamente en Peletería interesa el mantenimiento de los cabellos formados en la epidermis, y las escamas en el caso de los reptiles y animales marinos. En otros casos para la obtención del cuero hay que quitar la epidermis y de la misma forma el tejido conjuntivo situado debajo de la piel.

Hidalgo, L. (2004), señala que el papel principal en la estructura de la piel productora del cuero lo juegan las escleroproteínas, de las cuales, los colágenos tienen la máxima importancia en la formación del cuero. Estos constituyen el 98%

de la sustancia seca de la piel del cuero. Además pertenecen a ésta la elastina que igualmente interviene en el proceso de curtición formador del cuero, mientras que el tercer constituyente, la queratina, forma la parte principal de la lana y de los pelos y salvo en Peletería, es eliminada. Toda piel, una vez retirada del tronco del animal, pasa inmediatamente a un estado de tremenda labilidad, si no se toma una medida inmediata para deshidratar esa piel que está recubierta de gérmenes que producen en pocas horas la autolisis de esa piel. Si no se le somete a algún tratamiento que evite la hidrólisis de las proteínas que la componen, la piel estará perdida. La parte externa del animal tenía defensas hacia el exterior, es por lo tanto la parte de la piel que sucumbe lentamente al ataque de los microorganismos.

B. PROCESOS PARA CURTIR PIELES

Bûhler, B. (1990), señala que los procesos para curtir pieles sirven para separar la epidermis y el tejido conjuntivo que hay debajo de la piel y para preparar la piel propia del cuero para la curtición. Inicialmente la primera etapa se llama de ribera que comprende aquellos procesos que permiten la eliminación del pelo o lana de la piel. Es la etapa que presenta el mayor consumo de agua y su efluente presenta un elevado pH, devuelve el estado húmedo inicial a aquellas pieles que se conservaron antes de ser llevadas a la curtiembre; también permite la limpieza y desinfección de éstas antes de comenzar el proceso de pelambre. Este proceso emplea sulfuro de sodio y cal para eliminar la epidermis de la piel además del pelo que la recubre. Antes de comenzar con la etapa de curtido se procede al descarne, donde se separan las grasas y carnazas todavía unidas a la parte interna de la piel. Se efectúa el remojo y el lavado para eliminar la sal, la tierra, la sangre, el estiércol, etc., que estuvieren adheridos al cuero.

• Embadurnado químico con una solución de Sulfuro de Sodio y cal, aplicado a efectos de obtener el aflojamiento y posterior eliminación de los pelos.

- Descanso del material, para permitir la penetración de los productos aplicados, con una duración variable que depende de la temperatura ambiente.
- Pelado del cuero, que puede hacerse manualmente o con una máquina especial.
- Apelambrado en aspas: cuando los cueros salen del proceso anterior, generalmente llevan restos de pelos en los bordes y/o lomos; por ende se coloca en piletas con aspas giratorias con soluciones diluidas en sulfuro de sodio y cal, para eliminar totalmente restos de pelos, bulbos y raíces. Estas piletas quedan alternativamente en movimiento durante cuarenta y ocho horas, según lo aconseje el estado del proceso

1. Remojo

Hidalgo, L. (2004), afirma que el remojo es un proceso que sirve para rehidratar la piel, eliminar la sal y otros elementos que se adhieren como sangre, excretas y suciedad en general. El remojo es la primera operación a que se someten las pieles en la fabricación y consiste en tratarlas con agua dentro de una tina, molineta o bombo. El objetivo del remojo es limpiar las pieles de todas las materias extrañas y devolverlas al estado de hidratación que tenían cuando eran pieles frescas. La complejidad de la operación de remojo depende fundamentalmente del método de conservación. Las pieles frescas no necesitan un remojo propiamente dicho, sino más bien un lavado a fondo para limpiar la piel, eliminando la sangre, linfa y excrementos.

En http://www.cueronet.com. (2008), se reporta que en el caso de las pieles caprinas saladas en el remojo además de limpiarlas deberemos eliminar la mayor parte de la sal común y devolver a la piel su estado original de hidratación. La operación es bastante simple ya que al disolverse la sal que existe entre las fibras del colágeno, se facilita la entrada del agua. En el remojo de pieles secas caprinas esta operación se complica por el origen y el tipo de conservación presente. Como no existe ningún material que durante el secado se interponga

entre las fibras, estas llegan a unirse unas con otras lo que dificulta la penetración posterior del agua de remojo. El proceso de humectación de una piel seca es tanto más difícil cuanto más gruesa es la piel y mayor fue la temperatura de secado. Los problemas de remojo de las pieles caprinas son mayores por la presencia de la elevada cantidad de grasa que contiene este tipo de pieles y que se une a la sal evitando su accionar.

2. Pelambre y calero

Artigas, M. (1987), indica que una vez que la piel ha sido debidamente hidratada, limpia y con parte de sus proteínas eliminadas en el remojo, pasa a las operaciones de apelambrado, cuya doble misión radica en eliminar del corium la epidermis con el pelo o la lana y producir un aflojamiento de la estructura fibrosa del colágeno con el fin de prepararla adecuadamente para los procesos de curtición. El depilado de las pieles puede efectuarse de muy diversas maneras que involucran principios operativos ampliamente diferentes. Sin embargo, todos los medios están relacionados con la química del pelo y de los productos queratínicos blandos en particular.

Bûhler, B. (1990), reporta que el pelo crece en el folículo y en este punto hay una transición entre los bloques formadores de proteína liquida que alimentan las células del pelo en el folículo y la formación de la estructura fibrosa que constituye el tallo del pelo. Los métodos empleados para lograr el aflojamiento del pelo son de tipo químico o enzimático, y en la mayoría de ellos se aprovecha la mencionada escasa resistencia de las proteínas de la capa basal de la epidermis frente a las enzimas y a los álcalis o sulfuros. Por degradación hidrolítica de estas proteínas protoplasmáticas, así como de las células del folículo piloso ligeramente cornificadas, se destruye la unión natural entre el corium y la epidermis, al mismo tiempo que se ablanda la raíz del pelo; con ello se produce el aflojamiento de la inserción del pelo en la piel y puede separarse fácilmente en el depilado mecánico.

La Asociación Nacional de Curtidos. (2002), manifiesta que simultáneamente con el aflojamiento capilar tiene lugar en el apelambrado otros procesos cuyo grado

de intensidad determina, en parte, el carácter del cuero a obtener. Estos procesos son la hidrólisis del colágeno, los fenómenos de hinchamiento, la parcial saponificación de la grasa natural de la piel y los efectos de aflojamiento de las estructuras fibrosas de la piel con desdoblamiento de las fibras en fibrillas. El aflojamiento del cuerpo y los efectos característicos del apelambrado sobre el corium evolucionan de manera distinta, y uno y otros deberán coordinarse debidamente para que después del apelambrado sea fácil eliminar el pelo mecánicamente y se haya logrado al mismo tiempo un suficiente aflojamiento del tejido fibroso que constituye el colágeno, de acuerdo con las propiedades del cuero a obtener.

En http://www.cueronet.htm.(2008), se menciona que el depilado de la piel puede efectuarse de múltiples maneras, que pueden agruparse en procedimientos químicos y procedimientos enzimáticos. En los procedimientos químicos se emplean principalmente productos que en solución acuosa suministran iones OH o SH. En otras variantes de depilado químico se emplean amoniaco, aminas, substancias reductoras, productos hidrotrópicos, ácidos, etc., pero son de poca significación para la práctica de fabricación de curtidos. En los procedimientos enzimáticos se hace una distinción entre los métodos llamados de resultado, en los que las pieles se dejan en cámaras a temperatura y humedad controladas bajo la acción de los microorganismos y los métodos de depilado enzimático propiamente dicho, en los que se trabajan con preparados enzimáticos debidamente dosificados.

3. Depilado

Lacerca, M. (1993), señala que puesto que el objetivo principal de los trabajos de ribera es de eliminar del corium aquellos elementos que le acompañan en la piel en bruto y que no son adecuados para su transformación en cuero, se produce la eliminación de los mismos después de un aflojamiento en productos químicos o enzimáticos. La separación de la epidermis con el pelo o lana y del tejido conjuntivo subcutáneo con los tejidos adiposos que le acompañan tiene lugar en las operaciones de depilado o deslanado y de descamado respectivamente. El

depilado sobra, en general, en aquellos casos en que la piel se ha apelambrado en bombo o tina con molineta, empleando baños con elevada concentración de sulfuro, por la acción mecánica, junto con un lavado posterior con agua, son suficientes para separar el pelo de la piel en tripa. El depilado o deslanado por vía mecánica es indispensable cuando se trabajan por embadurnado, resudado, procedimiento enzimático por apelambrado en tina sin acción mecánica o empleo de soluciones de moderada concentración. En estos casos se benefician el pelo o la lana como subproducto de los trabajos de ribera. Puede depilarse a mano con ayuda de la cuchilla o hierro de depilar de borde romo, aplicados sobre la piel extendida encima de un caballete semicircular, inclinado y forrado con material elástico. De mucho mayor rendimiento es el depilado a máquina.

Soler, J. (2005), manifiesta que prácticamente todos, las máquinas de depilar se basan en el mismo principio, los pelos son separados de la piel extendida, mediante un cilindro rotatorio de cuchillas de romas dispuestas en un espiral, el cual puede desplazarse o permanecer fijo en su posición. Después del depilado es conveniente efectuar un lavado con agua, una adición de ácido para neutralizar su alcalinidad, en el caso de de haber efectuado el aflojamiento capilar.

4. Descarnado

En http:// www.cueronet.curticion.com. (2008), se reporta que el principal objetivo de esta operación es la limpieza de la piel eliminando el tejido subcutáneo y adiposo. Dichos tejidos deben quitarse en las primeras etapas de fabricación, con el fin de facilitar la penetración de los productos químicos aplicados en fases posteriores y tener un espesor de lo más regular posible para la adecuada realización de las operaciones que le siguen. El estado de la piel más adecuado para la realización del descarnado es con la piel en tripa, debido al grosor y consistencia que posee la piel en tripa. La operación de descarnar la piel también puede efectuarse en la fase de remojo cuando se trata de pieles muy grasientas; al inicio de la operación con pieles saladas y bacía la mitad o el final si las pieles se van conservado por secado. La operación de descarnado realizada en la fase de remojo se llama graminado. La piel para poderla descamar tiene que tener una

consistencia análoga a la de una piel en tripa, para evitar tensiones excesivas sobre la estructura fibrosa. El descarnado de la piel puede realizarse, manualmente mediante la cuchilla de descarnar, pero es una operación lenta, pesada y que necesita una mano de obra especializada. Este es el mejor sistema de obtener una piel bien descarnada, pero en la práctica se realiza con el empleo de la máquina adecuada.

5. Dividido

Artigas, M. (1987), afirma que la operación de dividido se realiza introduciendo la piel por la culata tanto si se trata de pieles enteras como de hojas o crupones. El estado de la piel para ser dividido es tradicionalmente en estado de tripa descarnada. Puede realizarse no obstante empleando maquinas más modernas después de curtir al cromo y aunque menos frecuentemente en pieles piqueladas, pieles en bruto y pieles secas. El realizarlo en uno u otro estado de la piel tiene sus ventajas e inconvenientes. El dividido en tripa tiene como ventajas que se obtiene un lado de flor más delgado que la piel de que procede y será más fácil realizar las operaciones químicas que siguen al mejorar la penetración de los productos. De esta forma se consigue una mejor calidad del cuero terminado y mayor pietaje al existir una menor tendencia al encogimiento en la curtición. El recorte del serraje se valora al poderse emplear para la obtención de gelatina. Existe la posibilidad de tratar a partir de este momento el cuero y el serraje de forma distintas obteniéndose una mayor flexibilidad en la fabricación. No se consume cromo en la parte del serraje, que será recorte con poco valor al dividir en cromo.

La Asociación Química Española de la Industria del Cuero. (1988), indica que el inconveniente principal es que se requiere mayor cantidad de mano de obra. Otro inconveniente es el manejo de pieles más pesadas y húmedas que es molesto para los operarios y el hecho que es más difícil ajustar el grosor del dividido al espesor del artículo final, debido al estado de hinchamiento que tiene la piel. Al dividir en tripa la velocidad de operación es de unos 15 a 18 metros por minuto mientras que el dividido en cromo puede ser de 20 a 25 metros por minuto aproximadamente. La relación entre el grosor del cuero dividido y el cuero

acabado depende del tipo de piel y del grado de hinchamiento a que se ha sometido en el calero, pero a grandes rasgos puede indicarse que se debe dividir a un espesor algo menor del doble del que se quiere obtener el cuero terminado. Es muy recomendable efectuar ensayos previos en caso de fabricar un nuevo artículo o tener en cuenta los resultados obtenidos anteriormente en artículos análogos. El dividido en cromo tiene como ventajas principales la mayor velocidad de la operación, el menor empleo de mano de obra, mayor regularidad y ajuste más fácil del grosor, y que sólo tiene que ser unas décimas más alto que el grosor final en la mayoría de los casos, el manejo más cómodo de las pieles por los operarios; la principal ventaja es la mayor productividad y regularidad en el grosor del dividido.

En http://www.cueronet.pielescaprinas.com.(2008), se manifiesta que como inconvenientes cabe citar el escaso valor del recorte cromado del serraje la dificultad en la penetración de productos en las operaciones de desencalado, rendido, piquel y curtición al cromo que en algunos artículos de calidad puede ser molesta; posibilidad de aparición de arrugas y ligera diminución del pietaje final como se ha indicado anteriormente. Cabe indicar asimismo que una máquina de dividir pieles en cromo debe ser muy precisa al trabajar con cuero con menor espesor que el de la piel en tripa. El dividido en piquel puede realizarse directamente si el Piquelado ha reposado un cierto tiempo; aún así presenta más dificultades que el dividido en cromo, principalmente porque la piel se halla en un estado de deshidratación que le da poco grosor y este hecho dificulta el ajuste y regularidad en el espesor del dividido. Una alternativa es provocar en la piel piquelada un hinchamiento ácido por lavado con agua y retroceder este hinchamiento rápidamente después del dividido. Esta forma de trabajo permite trabajar con pieles de mayor grosor pero existe la posible aparición de efectos secundarios sobre la piel, provocados por el hinchamiento ácido, sobre todo si el tiempo que transcurre en estado hinchado es largo. El dividido de la piel salada fresca es realizable, pero en general no da resultados muy correctos debido a la presencia del pelo que provoca fácilmente irregularidades en el espesor del cuero dividido. En casos especiales se practica el dividido de la piel curtida,

neutralizada, engrasa y seca como alternativa y operación previa al trabajado en seco.

6. Desencalado

Graves, R. (1987), señala que el desencalado es la operación que sirve para eliminar la cal y productos alcalinos del interior del cuero, y por lo tanto la eliminación del hinchamiento alcalino de la piel apelambrada. Es conveniente en esta operación una elevación de la temperatura para reducir la resistencia que las fibras hinchadas, oponen a la tensión natural del tejido fibroso, esto hace que disminuya suficientemente la histéresis del hinchamiento. El des hinchamiento se logra por la acción conjunta de la neutralización aumento de temperatura y efecto mecánico. La cal durante el apelambrado y calero se encuentra combinada con la piel de distintas formas; combinada por enlace salino con los grupos carboxílicos del colágeno, disuelta en los líquidos que ocupan los espacios interfibrilares, depositada en forma de lodos sobre las fibras y en forma de jabones cálcicos formados por saponificación de grasas.

La Asociación Química Española de la Industria del Cuero. (1988), señala que para eliminar esta cal, una parte se hace con los lavados previos al desencalado de la piel en tripa. Se elimina la cal que está depositada sobre las fibras y la disuelta en los líquidos interfibrilares. Si intentásemos hacer un lavado de 3- 4 horas veríamos que el agua residual del baño de lavado ya no contiene hidróxido cálcico. Para eliminar la cal combinada con los grupos carboxílicos del colágeno es necesario el empleo de agentes desencalantes. Estos agentes suelen ser ácidos o bien sales amónicas. Es muy conveniente usar un agente desencalante que al combinarse con los productos alcalinos de la piel apelambrada, de productos solubles en agua, ya que de esta manera se podrán eliminar por simple lavado, y que no contengan efecto de hinchamiento o poder liotrópico sobre el colágeno.

Hill, R. (1989), manifiesta que la piel libre de epidermis, pelo y carne se lava para eliminar la cal superficial y luego se trata con enzimas proteolíticas. Se separan los residuos epidérmicos y las grasas. El hinchamiento que resulta del tratamiento alcalino del calero disminuye. Al tratar una piel remojada con un producto alcalino, tal como hidróxido sódico, los grupos hidroxilo del álcali reaccionan con los grupos amino del colágeno, neutralizándose en las cargas positivas con las negativas de los iones hidroxilo para dar agua. De esta forma los iones sodio que están dentro de los espacios interfibrilares, quedan retenidos por atracción electrostática con los grupos carboxílicos insolubles.

7. Rendido

Artigas, M. (1987), reporta que el objeto del rendido es lograr por medio de enzimas proteolíticas un aflojamiento de la estructura del colágeno, al mismo tiempo que se produce una limpieza de la piel del resto de la epidermis, pelo y grasa como efecto secundario. La acción de las enzimas proteolíticas sobre el colágeno, consiste en una degradación interna de las fibras colagenicas sin producirse productos de solubilización. Está degradación debilita de tal forma la resistencia de la estructura que elimina prácticamente la histéresis del hinchamiento. En ciertos casos que el producto rendido es muy intenso, como ocurre con la guantería al cromo puede producirse una degradación de la proteína de la piel. Se ha comprobado que el empleo de enzimas en el desencalado de la piel en tripa apelambrada permite que el perfil de la capa flor sea más plana. En cambio si se hace el desencolado solo se observa que la muestra o dibujo de la piel quede más profundamente marcada. Estas observaciones inducen a pensar que el efecto enzimático tiene lugar preferentemente sobre los elementos constitutivos de la capa flor.

Hidalgo, L (2004), afirma que es muy importante el rendido en aquellos artículos que deben ser de un tacto blando y suave, con capa de flor fina y sedosa, ya que no es suficiente el aflojamiento estructural logrado por el apelambrado y desencalado. Durante el rendido no se elimina ni elastina, ni el músculo erector del pelo sufriendo sólo una ligera degradación.

8. Piquel

Hill, R. (1989), reporta que el piquel puede considerarse como un elemento del desencalado e interrupción definitiva del efecto enzimático del rendido; además se prepara la piel para la posterior operación de curtición mineral. En las operaciones de desencalado y rendido no se elimina toda la cal que la piel absorbe en el pelambre y calero. La operación del piquelado es muy importante, en lo que respecta a la operación posterior de curtición, ya que si la piel no estuviera piquelada el pH seria elevado y las sales del agente curtiente mineral adquirirán una elevada viscosidad reaccionando rápidamente las fibras de colágeno. En el piquelado se produce, también el ataque químico de las membranas de las células grasas, especialmente en piel muy grasienta, tipo lanar. Para este tipo de pieles es recomendable, hacer un piquel muy ácido y posteriormente desengrasar. La piel piquelada presenta un hinchamiento menor que el de la piel en tripa procedente del rendido y del desencalado. Como resultado de esta deshidratación, la piel adquiere estado húmedo el tacto de una piel curtida, y después de secar no nos da un material traslucido y corneo como ocurre con la piel en tripa sin piquelar, sino un producto blanco, opaco y suave y muy parecido al que, se obtiene por curtición al alumbre.

9. Despiquelado

En http://www.flujogramadespiquelado.com.(2008), se reporta que las pieles que han tenido un piquel de conservación deben ser despiqueladas antes de la curtición, lo que se efectúa tratándolas con soluciones alcalinas débiles con buen efecto tampón. Se emplean normalmente soluciones de NaCl al 10 % con bicarbonato sódico, acetato sódico, bórax o tiosulfato sódico; si se emplea este ultimo como agente de despiquelado se trabaja con poca cantidad de agua, no es indispensable adicionar NaCl (cloruro de sodio), para evitar el hinchamiento.

10. Curtido

En http://www.definicion.curtido.org. (2008), se reporta que el curtido es una operación físico - química mediante la que se transforma la piel, la cual es una sustancia en proceso de descomposición. Mediante este proceso se logra que el cuero se presente en un estado estable y se frenan todos los fenómenos de degradación o putrefacción. Para el proceso del curtido se emplean productos químicos que reaccionan con el colágeno de la piel, generando uniones químicas. Aunque en la curtición intervienen muchos productos químicos3-5 como ácido sulfúrico, ácido fórmico, cloruro de sodio, sulfato de amonio, amoniaco, carbonato de sodio, óxido de magnesio, entre otros, estos sólo cumplen funciones de preparación o ajuste de condiciones, debido a que la curtición propiamente dicha se da por la adición de un agente curtiente que puede ser de tipo vegetal como el quebracho, el castaño, la mimosa, etc., o de tipo mineral como el cromo, el aluminio, el circonio etc., o de tipo sintético como los sintanes que son orgánicos y en fin, podríamos referirnos a muchos más sistemas de curtición.

C. POSIBILIDADES DE REDUCIR EL CONTENIDO EN CROMO DE LAS AGUAS RESIDUALES

En http://www.definicion.curtido.org. (2008), se manifiesta que antes de entrar en mayores detalles sobre las propuestas emitidas con miras a reducir la concentración de cromo en los desagües de las fábricas de cuero, deseamos destacar los siguientes puntos: En todos los esfuerzos tendentes a dicho fin se debe tener presente que para la industria del cuero únicamente son aceptables aquellos procedimientos que le garantizan la obtención en calidad irreprochable de los cueros que fabrica y de sus artículos derivados. Las alternativas para reducir las cantidades de cromo en las aguas residuales de una tenería pueden dividirse en los tres grupos siguientes:

- Medidas "clásicas" de procedimiento.
- Tratamiento aparte de los baños residuales (reciclaje precipitación).
- Métodos especiales de curtición al cromo, con agotamiento integral.

En http://www.fai.unne.edu. (2008), se reporta que también existe una cuarta posibilidad: reuniendo en uno solo los desagües alcalinos y ácidos de una misma fábrica, el líquido resultante da reacción alcalina1. Lo que significa que han floculado todas las sales de cromo en ellos contenidas y que de esta forma pasan a los lodos. Separando ahora por completo todos los lodos de estos desagües mixtos, desaparece con ellos la totalidad del cromo, si bien por otra parte, los lodos quedan contaminados de cromo, es decir, que el problema ecológico tan sólo ha sido desplazado de la fase líquida a la sólida. La ventaja de esta cuarta posibilidad para el fabricante estriba en que no necesita modificar los usuales métodos de curtición al cromo. En cambio, tiene el inconveniente de ser una solución demasiado costosa para una sola fábrica de curtidos. Dado, por otro lado, que los problemas implícitos en este procedimiento radican exclusivamente en el aspecto técnico de los desagües, no entraremos en más detalles por el momento.

1. Medidas "clásicas" de procedimiento

Thorstensen, E. y Nostrand, N. (2002), afirma que entre las clásicas medidas de procedimiento tenemos:

- Elevada temperatura de curtición
- Baños cortos
- Elevado pH
- Reducida oferta de óxido de cromo
- Largo tiempo de curtición
- Curtientes de cromo autobasificante

En http://www.ine.gob.mx. (2008), se indica que todas estas propuestas tendentes a mejorar el agotamiento de los baños de curtiente al cromo son tan viejas como la propia curtición al cromo. Dos de ellas, el aumento de la temperatura de curtido y el "acortamiento" de los baños, son de aplicación relativamente fácil. A tal efecto

se recurtir a alta temperatura (p.e. 40 C), al final del proceso, y baños relativamente cortos (p.e. al 40%, referido al peso de la piel en tripa).

En http://www.inepublicaciones.gob.mx. (2008), se dice que otras medias, como son el aumento del pH y la reducción de la cantidad de óxido de cromo, no siempre son fáciles de armonizar con la deseada calidad de los cueros, y por lo tanto deben aplicarse con grandes cautelas. La prolongación del tiempo de curtido no es viable en muchos casos, debido al ritmo de producción establecido por la empresa.

En http://www.inepublicaciones.gob.mx. (2008), se manifiesta que el conjunto de estas medidas "clásicas" estará siempre en los inicios de todas las consideraciones relativas a la mejora del agotamiento del cromo en los baños de curtición. Su puesta en práctica es, por otra parte, suficientemente conocida. Por consiguiente, únicamente estudiaremos aquí con cierto detalle las ayudas que pueden aportar los modernos curtientes de cromo.

2. Enmascaramiento (bloqueo) del sulfato

Sieguel, N. (1982), reporta que la neutralización de los curtientes en baños relativamente cortos y a temperaturas frecuentemente más altas, en especial con grandes cargas del bombo (p.e. 5 toneladas de piel e tripa), es un proceso que no siempre transcurre correctamente en la práctica. Ya a fines de la década de los 50 se mostró que el aprovechamiento del llamado "enmascaramiento de sulfato" de los curtientes de cromo, en forma de polvo, podría representar una valiosa ayuda en la basificación. A tal efecto, dichos productos ya no se disuelven antes del empleo, sino que se añaden, como queda dicho, en polvo.

Lacerca, M. (1993), afirma que las soluciones frescas que de este modo se forman durante el curtido, acusan todavía una pasajero bloqueo (enmascaramiento), del sulfato, bloqueo que desaparece después en el cuero de la curtición. Esto significa que, al principio, el curtiente es poco activo como tal, a causa del enmascaramiento, lo cual resulta ventajoso para el curtido inicial de las

pieles. Si, en lugar de ello, el mismo curtiente fuera disuelto antes (p.e. la víspera de su aplicación), el efecto de bloqueo sulfático desaparecería ya antes de iniciarse la curtición. Debido a su gran importancia práctica consideramos necesario extendernos sobre el enmascaramiento de sulfato. Este fenómeno puede comprobarse del siguiente modo: Si una solución ya envejecida, de un curtiente de sulfato de cromo básico al 33% se mezcla con solución de carbonato sódico, (sosa), ocurre que, al alcanzarse un grado de basicidad (calculado), de aproximadamente el 60%, en el curtiente de cromo, se producen turbideces y precipitados. En cambio, a una solución recién preparada de un curtiente de sulfato de cromo en polvo, básico al 33%, se puede añadir bastante más solución de carbonato de sosa antes de que produzcan los citados fenómenos. Pero cuanto más tiempo se dejan en reposo estas soluciones, tanto menos sosa se precisa para la preparación, hasta que, en un momento dado, también se observan precipitados cuando la basicidad es de aprox. el 60%.

Hidalgo, L. (2004), reporta que el enmascaramiento es señal de que ha desaparecido el enmascaramiento. En la figura 1 pueden verse representados los puntos de floculación de las soluciones de curtiente de cromo, expresados en tantos por 100 de basicidad, y registrados en función del tiempo transcurrido desde que se inició la disolución). Las curvas fueron determinadas titulando las soluciones curtientes (2.5% de Cr₂O₃), con solución de carbonato de sosa (3N), (velocidad de titulación: 2ml/15 seg.). La cantidad de carbonato consumida hasta que apareció una turbidez permanente fue convertida a tantos por ciento de basicidad del curtiente. La curva 1 ilustrada en los puntos de floculación encontrados con una solución recién preparada de un curtiente básico al 33%, en polvo, de sulfato de cromo (26% de óxido de cromo), en función del tiempo transcurrido desde su disolución. De dicha curva se colige que a las soluciones recién preparadas puede agregarse, sin que floculen, carbonato sódico hasta un grado de basicidad superior al 100%. En el transcurso de algunas horas (equivalente, poco más o menos, a un proceso de curtido normal).

En http://www.cueronettecnica.com. (2008), se reporta que la cantidad de carbonato necesaria para que se produzcan enturbamientos y precipitados

disminuye hasta una basicidad de aprox., el 60%. Para fines de comparación se ha representado el resultado de titulación con una solución del mismo curtiente, pero preparada un día antes. En este caso ya ha desaparecido el enmascaramiento del sulfato. El punto de floculación permanece invariable a un 60% de basicidad. Una tercera curva, corresponde finalmente a un jugo curtiente reducido con glucosa, y que tampoco acusa enmascaramiento pasajero. El punto de floculado únicamente aparece algo por encima del 60% de basicidad, a causa del enmascaramiento orgánico. Esto significa que, al calentar, dicho efecto rapidez. ΕI enmascaramiento desaparece con mayor sulfático puede comprobarse, igualmente, por la variación de la temperatura de encogido de las pieles en tripa en el curso de la curtición al cromo. En el "método son disolución previa" se constató un aumento más paulatino de la temperatura de encogido (es decir, una curtición inicial más suave), que cuando se curte con soluciones de cromo envejecidas. Curtiendo por el método sin disolución previa, llama la atención el hecho de que los cueros conservan por mucho más tiempo el tacto de la piel en tripa, que si se curte bajo idénticas condiciones, pero con curtiente de cromo disuelto la víspera. Indispensable para poder trabajar por I método sin disolución previa es disponer de curtientes de sulfato de cromo en polvo que se disuelvan con suficiente rapidez. El bloqueo temporal aporta una mayor seguridad para el proceso neutralizante, en especial cuando se opera con baños relativamente cortos. Con ello, este procedimiento puede significar una valiosa contribución a aminorar el contenido en cromo de las aguas residuales, dado que los baños cortos constituyen una de las primordiales medidas "clásicas" para mejorar el balance ecológico del cromo.

3. Influencia del piquelado

Adzet, J. (1985), señala que el pH final de curtición depende principalmente de la cantidad de ácido aplicada en el piquel y del grado de desencalado. Por ello, el piquelado constituye un elemento fundamental en la regulación de tales curticiones. Por lo común se trabaja con piquelados cortos (2 horas). El pH a que tiene lugar la curtición influye en el agotamiento de los jugos de curtiente al cromo y, por lo tanto, en el contenido en óxido de cromo de los cueros ya curtidos. Si con

un curtiente de sulfato de cromo enmascarado orgánicamente se alcanza el mismo pH al final de la curtición, que con otro curtiente, también de sulfato de cromo, pero son bloquear, resulta que, permaneciendo invariables las restantes condiciones de curtido, el agotamiento del baño es menor, lo mismo que la concentración de cromo en el cuero.

Hidalgo, L. (2004), reporta que en virtud del enmascarado, sin embargo, es factible operar con un pH final hasta 2/10 más alto cuando se trabaja por el método sin disolución previa con un curtiente de cromo enmascarado orgánicamente y sin que ello repercuta negativamente en el cuero. En tal caso se obtiene un grado de agotamiento aproximadamente igual y también idéntica concentración en óxido de cromo, que cuando se opera con un curtiente de cromo sin enmascarar

4. Influencia de la temperatura

Graves, R. (1987), afirma que la inactivación temporal de los curtientes de sulfato de cromo en polvo, enmascarados orgánicamente, depende en igual grado de la temperatura de curtición, que la de los productos no bloqueados orgánicamente. A esta desaparición del efecto de enmascaramiento va unido un incremento de la eficacia curtiente, lo que puede comprobarse con pruebas de ebullición que se realizan con los cueros durante su curtido. Los valores estudiados indican que, al elevarse la temperatura, los curtidos tardan mucho menos en volverse resistentes a la ebullición. Cuando más "largo" es el baño curtiente, tanto más lentamente progresa la curtición. El incremento de la temperatura también se traduce en cueros más llenos.

5. Duración del curtido

En http://www.cueronet.com.(2008), se menciona que las curticiónes con productos de sulfato de cromo enmascarados orgánicamente, según el método sin disolución previa, se adaptan bien a los usuales esquemas de fabricación del

cuero. Comúnmente, para el baño de curtición bastan de 6 a 8 horas. El tiempo de curtición adquiere mayor importancia cuando, por el motivo que sea, no puede alcanzarse una elevada temperatura de curtido (como mínimo, 35° C), (baños largos, muy baja temperatura inicial). En esos casos, la ausencia de temperatura elevada tiene que ser compensada por una curtición más prolongada (por ejemplo, durante toda la noche). El pH final del baño en las curticiones a baja temperatura no debiera ser inferior a 3.9-4.0. También se aconseja a causa de la mayor intensidad curtiente, trabajar en tales casos en un piquel a base exclusivamente de ácido sulfúrico, en vez de una mezcla de ácidos sulfúrico y fórmico.

6. Productos químicos peligrosos

Hidalgo, L. (2004), manifiesta que en los procesos de curtiembre encontramos moléculas orgánicas sintéticas cuya estructura va desde simple a compleja como son los tensoactivos, etc. Los análisis de compuestos orgánicos agregados se hacen para caracterizar aguas residuales tratadas y no tratadas, para estimar el desempeño de los procesos de tratamiento y estudiar el comportamiento en las fuentes receptoras. Los métodos de laboratorio usados para medir la cantidad de materia orgánica son el DQO y DBO₅).

En http://www.sofofa.cl. (2008), se menciona que la existencia de diferentes insumos químicos empleados en el proceso productivo y que pueden causar daño a la salud de los trabajadores, demanda un especial cuidado por parte del trabajador. Es necesario tomar precauciones en el transporte, almacenamiento y manipulación de estos productos. El sulfuro de sodio, las sales de cromo, las bases o álcalis, los ácidos, así como los solventes y pesticidas, son algunos de los insumos que requieren un manejo cuidadoso porque pueden causar intoxicaciones o accidentes a los empleados expuestos a ellos. También con los elementos inflamables debe existir algún tipo de precaución. El buen manejo de los insumos químicos al interior de la industria debe formar parte de un programa de control de la producción industrial. La siguiente tabla presenta un listado de los principales productos químicos utilizados en las tres etapas del proceso industrial.

http://www.info@cueronet.com.(2008), menciona que los ácidos más empleados en las operaciones de curtición son el ácido fórmico y el sulfúrico. En general los ácidos orgánicos monovalentes tipo fórmico o acético, atraviesan más rápidamente porque se fijan menos que el ácido sulfúrico, y por tanto se puede obtener un corte más uniforme y una flor más fina. Si se utilizan píqueles mixtos de formiato sódico y ácido sulfúrico y la reacción que se produce se la simplifica en: H_2SO_4+ 2 H-COONa ___». Na_2SO_4- + 2 H-COOH. En el cuadro 1. se describe principales productos químicos utilizados en la curtición.

Cuadro 1. PRINCIPALES PRODUCTOS QUÍMICOS UTILIZADOS EN LA CURTICIÓN.

| ETAPA | INSU | MO QUÍMICO |
|---------|--|---|
| RIBERA | CalCarbonato de sodioCloruro de sodioHidróxido de sodio | Pesticidas (preservantes) Sulfuro de sodio Tensoactivos |
| CURTIDO | Ácido fórmico Ácido sulfúrico Bicarbonato de sodio Bisulfito de sodio Cloruro de sodio Croapon Encilon(productos enzimáticos) Delgras (desengrasante) | Formiato de sodio Sintanes Solventes Sulfato de amonio (desencalantes) Sulfato de cromo (diferente bsicidad) Tanigan OS Taninos Tensoactivos |
| ACABADO | Aceites Acetato de butilo Acetato de etilo Acetato Isobutilico Acido fórmico Butanol Ciclo hexano Curtientes Di-isubutilcetona Etil benceno | Etilenglicol Etilenmercaptano Kerosene Monoclorobencina Metil butil cetona Metil etil cetona Tolueno Tri-cloroetileno Percloetileno |

Fuente: http://www.sofofa.cl. (2008).

En http://www.conama.cl. (2008), se reporta que también, existe el riesgo que algunos residuos dentro de la industria sean nocivos para la salud de los trabajadores, tal es el caso de aquellos que contienen sulfuros, potenciales formadores de gas sulfhídrico que muchas veces ha provocado desmayos y accidentes fatales durante la limpieza de canaletas y tanques recolectores de efluentes. Los residuos que contienen cromo, principalmente el polvillo de cuero producido durante la operación de rotación del botal o suavizado del cuero, tienen efectos cancerígenos. Finalmente, los gases o vapores de solventes de la etapa de acabado son también nocivos para la salud.

a. Ácido sulfúrico

Adzet, J. (1985), reporta que el ácido sulfúrico, de fórmula H₂SO₄, a temperatura ambiente es un líquido corrosivo, incoloro, inodoro de olor picante, muy corrosivo y de gran viscosidad, es el ácido mineral de uso más frecuente en la industria, y su consumo se utiliza como indicador del grado de industrialización de un país. Al mezclar ácido sulfúrico con agua se libera una considerable cantidad de calor. A menos que la mezcla se agite bien, el agua añadida puede calentarse más allá de su punto de ebullición y la formación repentina de calor puede hacer saltar el ácido fuera del recipiente. El ácido concentrado destruye la piel y la carne, y puede causar ceguera si se introduce en los ojos. A pesar del peligro potencial si se maneja sin cuidado, el ácido sulfúrico ha sido muy importante comercialmente durante muchos años.

Córdova, R. (1999), menciona que los antiguos alquimistas lo preparaban en grandes cantidades calentando sulfatos existentes en la naturaleza a altas temperaturas y disolviendo en agua el trióxido de azufre obtenido de esta forma. En el siglo XV aproximadamente, se desarrolló un método para obtener el Ácido, destilando sulfato ferroso hidratado (o vitriolo de hierro), con arena. En 1740 empezó a producirse el ácido a escala comercial quemando azufre y nitrato de potasio en un caldero suspendido en un gran globo de cristal, cubierto

parcialmente de agua. El Ácido Sulfúrico es un ácido fuerte, es decir, en disolución acuosa se disocia fácilmente en iones de hidrogeno (H⁺), e iones sulfato(SO₄²⁻), y puede cristalizar diversos hidratos, especialmente ácido glacial H₂SO₄ · H₂O (monohidrato). Cada molécula produce dos iones H⁺, o sea, que el ácido sulfúrico es dibásico. Sus disoluciones diluidas muestran todas las características de los ácidos: tienen sabor amargo, conducen la electricidad, neutralizan los álcalis y corroen los metales activos desprendiéndose gas hidrógeno. A partir del ácido sulfúrico se pueden preparar sales que contienen el grupo sulfato SO₄, y sales ácidas que contienen el grupo hidrogenosulfato, HSO₄. Hidalgo, L. (2004), indica que el ácido sulfúrico es un producto industrial fundamental, sus aplicaciones son numerosísimas y su consumo es extraordinario. Los usos del ácido sulfúrico son tan variados que el volumen de su producción proporciona un índice aproximado de la actividad general industrial. Por ejemplo, a principios de la década de 1970, la producción anual de ácido sulfúrico en Estados Unidos, el mayor productor, sobrepasaba los 29 millones de toneladas, que corresponden a una producción diaria de 1/3 kg por persona al año. Este Ácido es un producto que directa o indirectamente está presente en toda industria, y su consumo es el termómetro de la industria de un país. Sus principales usos son:

- Producción de superfosfato de calcio (fertilizantes).
- Potabilización de agua: para producir sulfato de aluminio a partir de bauxita.
- Detergentes: en la sulfonación de dodecilbenceno, que es la materia prima básica para la mayoría de los detergentes utilizados en el hogar y la industria, también para esto se utiliza oleum 22%.
- Fábricas de papel: En el proceso de producción de la pulpa de papel, e indirectamente en el uso de - sulfato de aluminio. Este también se utiliza en la depuración de aguas residuales y en la potabilización.
- Agro-Fito Sanitario: en la producción de sulfato de cobre.
- Refinación de Petróleo: para las calderas y procesos químicos.

- Generación térmica de energía: para el tratamiento de las calderas.
- Metalurgia: para el decapado de metales.
- Producción de ácido para baterías eléctricas.
- Producción de sulfato de aluminio: se lo utiliza en reacción con hidróxido de aluminio. El sulfato de aluminio producido se utiliza principalmente en potabilización de aguas, curtidos al alumbre producción de papel y sales de Al.
- Producción de sulfato de cromo: se lo utiliza en reacción con dicromato de potasio y un agente reductor, para la curtición de pieles.
- El sulfato de cromo se utiliza principalmente para el curtido de cueros (curtido al cromo).
- Fabricación de productos orgánicos, pinturas, pigmentos y rayón.

D. RECOMENDACIÓNES IUF SOBRE TECNOLOGÍAS LIMPIAS PARA LA PRODUCCIÓN DE CUERO

http://www.monografias.com. (2008), indica que la Comisión de Medio Ambiente de la IULTCS (IUF), desea tener en cuenta las tecnologías aplicadas actualmente por las tenerías más avanzadas y no sólo considerar los últimos desarrollos por parte de grupos de investigación. Las recomendaciones generales recogidas por la Comisión deben adaptarse a las condiciones locales bajo la supervisión de un especialista en cuero, teniendo en cuenta las necesidades de la producción. La Comisión entiende que una tecnología más limpia puede definirse como la tecnología más practicable medioambiental y económicamente. Este documento se actualizará anualmente.

1. Piel en bruto

a. Tratamiento de pieles frescas o enfriadas

En http://www.cueronet.com. (2008), se reporta que el tratamiento de las pieles frescas existe en muchos países y tenerías. Cuando sea posible, el tratamiento de pieles frescas es la mejor solución para reducir la contaminación con sal. El tiempo entre la muerte del animal y el tratamiento posterior (por ejemplo, el proceso de ribera), no debe ser mayor a unas pocas horas. Más allá, es necesario enfriar las pieles, ya sea con hielo o con aire frío. El uso de aire frío es interesante si las pieles se transportan largas distancias. El almacenamiento por debajo de 4°C conlleva una buena conservación hasta tres semanas. Este sistema puede utilizarse solamente cuando la capacidad del matadero es equivalente a la de la tenería. Sería aconsejable realizar el descarnado y recortado en el matadero.

b. Secado

Hidalgo, L (2004), manifiesta que el secado a la sombra de pequeñas pieles caprinas, es un proceso de bajo coste medioambientalmente aceptable en algunos climas. El secado con aire controlado utilizando una bomba de calor u otro sistema es adecuado en cualquier clima.

c. Salado en seco

En http:// www.cueronet.conservacion.htm. (2008), se afirma que el salado en seco puede minimizar la cantidad de sal (cloruro de sodio), que puede ser usada para la conservación de pieles, y por lo tanto permitir que el momento que se realice el remojo, las aguas residuales provenientes presenten menor cantidad de contaminantes que son desembocados en los afluentes líquidos de las tenerías

d. Uso de antisépticos

En http://www.fai.unne.edu.ar. (2008), se indica que el uso de antisépticos con poco efecto en el medio ambiente puede ayudar a incrementar el tiempo de

almacenaje de pieles frescas o enfriadas. Preservativos adecuados incluyen: productos de isotiazolona, dimetil ditiocarbamato potásico, clorito de sodio, cloruro de benzalconio, fluoruro sódico y ácido bórico. Algunos de estos también son adecuados para los procesos de:

- remojo,
- piquelado y
- conservación de wet-blue.

e. Eliminación parcial de sal

Lacerca, M. (1993), reporta que es posible eliminar hasta el 10% de la sal añadida a las pieles para su conservación agitando manualmente, con cepillos mecánicos o con un agitador tipo bombo. La sal puede ser reutlizada en procesos de piquelado después de su disolución y de la eliminación de sólidos. Este método da una respuesta parcial al problema de la contaminación por sal. Ni el curado con salmuera ni el curado con sal pueden considerarse como tecnologías limpias, ni aun cuando un descarnado en el matadero en las pieles en crudo pueda dar una valorización más fácil a este residuo específico.

2. Procesado en ribera

Soler, J. (2005), afirma que los nuevos bombos y procesadores facilitan un escurrido y limpiado más eficiente, y posibilita un uso rutinario de baños cortos para el procesado, resultando en ahorros significativos en el consumo de aqua.

a. Remojo

El mismo Soler, J. (2005), menciona que en este proceso de curtición aparte del uso de antisépticos menos dañinos, la única tecnología limpia que puede aplicarse en este estadio es el descarnado de las pieles en bruto después del

remojo. Lleva a una menor cantidad, comparado con el descarnado después del calero, con pH neutro y mejores condiciones para la transformación en proteínas y grasas que no estén contaminadas con productos químicos.

b. Proceso clásico pelambre-calero

Adzet, J. (1985), señala que el tratamiento enzimático de pieles puede considerarse como una tecnología más limpia sólo si la cantidad de sulfuro sódico se reduce sustancialmente. Sin embargo, todavía no es posible usar menos del 1% de sulfuro sódico para pieles caprinas. Comparado con el proceso clásico con disolución de pelo, el tratamiento enzimático, o cualquier otro, con recuperación de pelo puede resultar en una reducción del 30 al 50% de la DQO en el efluente de ribera.

c. Métodos pelambre-calero con recuperación de pelo

La Asociación Nacional de Curtidores del Ecuador. (2002), afirma que para la producción tradicional de pieles caprinas, el pintado y resudado pueden considerarse como tecnologías más limpias. La recuperación de pelo antes que la disolución, tanto si se separa durante el calero como al final del proceso de recuperación de pelo, puede llevar a una reducción de DQO del 15 al 20% en los la mezcla de efluentes de tenería, y a una disminución del nitrógeno total del 25 al 30%. Es una ventaja filtrar el pelo eliminado tan pronto como sea posible, para obtener una reducción de DQO y nitrógeno mayor. Este proceso puede considerarse como una tecnología más limpia si el pelo es utilizado, incluso como fuente de nitrógeno.

d. Reciclado directo del baño de calero

En http://www.sofofaambiente.cl.(2008), se manifiesta que el reciclado directo puede aplicarse cuando hay un buen control de nivel en la tenería. Las ventajas resultantes son ahorros en sulfuro sódico (hasta el 40%), y cal (hasta un 50%).

Podría dar una disminución del 30 al 40% en la Demanda química de oxigeno (DQO), y del 35% del nitrógeno en efluentes mezclados. La calidad del cuero producido puede verse afectada negativamente por este proceso de reciclado, a menos que el pelambre y el proceso de inflamiento se realicen en dos etapas. La calidad del "scudding" puede mejorarse durante las fases siguientes del procesado del cuero. Esta tecnología más limpia se utiliza industrialmente en varias grandes tenerías de piel caprinas para la producción de empeine para calzado.

e. Dividido de pieles encaladas

Córdova, R. (1999), manifiesta que teniendo en cuenta la dificultad de mejorar el residuo cromado del dividido, realizar el dividido con pieles encaladas puede considerarse una tecnología más limpia, ya que ahorra cromo y conlleva la obtención de un residuo que puede recuperarse fácilmente con producción de gelatina.

f. Desencalado con CO₂

La Asociación Química Española de la Industria del Cuero. (1988), señala que se considera que hasta un 40% de nitrógeno amoniacal se produce por el uso de sales amónicas durante el proceso de desencalado. El uso de CO2 puede considerarse como una tecnología más limpia que da buenos resultados en pieles caprinas ligeras (espesores menores de 3 mm). Para pieles más gruesas es necesario incrementar la temperatura del baño (hasta 35°C), y/o la duración del proceso y/o añadir pequeñas cantidades de auxiliares de desencalado. El peróxido de hidrógeno puede utilizarse antes de la inserción del CO2, para reducir la creación de H2S (preferiblemente bajo control redox). Si el pH del baño de desencalado con CO2 es menor al del proceso común, se pueden utilizar "bates" especiales. También se pueden utilizar "bates" con un menor contenido en amoníaco.

g. Otros desencalados libres de amoníaco

Graves, R. (1987), señala que los agentes de desencalado libres de amoníaco, tales como ácido débiles o ésteres, pueden reemplazar total o parcialmente las sales amoniacales usadas en el desencalado convencional. Sin embargo, en comparación con el desencalado con CO2, la DQO resultante es a menudo mayor.

3. Operaciones de curtición

En http://www.definicion.org/curtido. (2008), se reporta que las sales de cromo se utilizan hoy en día en el 85% de los procesos de curtición. Sólo mla forma trivalente puede utilizarse en las operaciones de curtición y este producto químico no puede reemplazarse por ningún otro, excepto en algún caso especial, si se quiere conseguir la misma calidad en el cuero final. Si su concentración en el residuo excede un cierto nivel impuesto por regulaciones nacionales, se limita mucho la posibilidad de mejora o eliminación del residuo con un coste aceptable.

a. Cantidad baja de sal en baños de piquelado

En http://www.org.mtas.es. (2008), se indica que cuando los baños de curtición y piquelado se separan, el reciclado de los baños de piquelado pueden economizar hasta un 80% de sal y del 20 al 25% de ácido fórmico o sulfúrico. Cuando están unidos, el mayor ahorro viene del ácido sulfúrico. Para pieles de oveja lanares, el reciclado de baños de piquelado y eventualmente de desencalado, usar grandes baños por encima del 150% es una práctica corriente que da buenos resultados. Generalmente se asocia al reciclado del baño con cromo. La concentración de sal en baños de piquelado puede reducirse utilizando agentes que no produzcan hinchamiento.

b. Operaciones de desengrase

Lacerca, M. (1993), afirma que el desengrase con disolventes todavía se utiliza. Esta práctica puede conducir a una tecnología más limpia cuando se recupera el disolvente, se reciclan las salmueras extraídas y la grasa natural se comercializa. La eliminación de disolventes es inevitable en el desengrase con disolventes. El desengrase con disolventes todavía se usa, pero se pueden utilizar alternativas para la producción de cuero de alta calidad. En pieles de cordero con lana es una práctica común realizar una extracción con disolventes en seco en el "crust".

Thorstensen, E. y Nostrand, N. (2002), reportan que el uso de métodos sin disolventes implica el uso de mayores cantidades de tensoactivos. Alcoholes grasos etoxilados deben recomendarse en lugar de los alquilfenoles etoxilados, utilizados más ampliamente, dado que pueden ser degradados más fácilmente. Aún así, los efluentes obtenidos con este método también deben ser tratados, dado que su DQO puede ser mayor a 200.000 ppm, debido al contenido de grasa natural y tensoactivos (1 g/L de grasa natural supone una DQO de unos 2.900 ppm y 1 g/L de alquilfenol etoxilado supone una DQO de unos 2.300 ppm). Los enzimas proteolíticos pueden ayudar al desengrase de pieles de cerdo y reducir la cantidad de tensoactivos necesario.

c. Producción de wet-white

En http://www.cueronet.com. (2008), se indica que este proceso, dada la posibilidad de producir rebajaduras y hojas descurtidas y mejoradas, puede considerarse como una tecnología más limpia cuando los productos químicos utilizados no son sospechosos de ser tóxicos. El aluminio, titanio y circonio no están listados como peligrosos, aunque estén restringidos en varios países. De acuerdo con regulaciones locales, los agentes curtientes formados por aldehídos modificados pueden considerarse como conductores a un proceso más limpio.

d. Reciclado directo de los baños de curtición cromados

Hidalgo, L. (2004), menciona que cuando este método se aplica en la tenería, da la posibilidad de limitar fuertemente la presencia de cromo en los efluentes provenientes de la tenería. Con el proceso se pueden obtener ahorros por una reducción del 20% del cromo utilizado en el proceso de tenería convencional, y hasta un 50% en pieles de cordero con lana, y una reducción sustancial en la cantidad de sal usada. El exceso de cromo que contenga un licor debe ser precipitado y reciclado.

e. Recuperación después de la precipitación

En http://www.cueronet.com.(2008), se afirma que cuando se recuperan grandes cantidades de baño cromado, la mejor solución adaptada es el reciclaje después de la precipitación. Los coagulantes utilizados son mayoritariamente carbonato sódico, hidróxido sódico y óxido de magnesio. La adición de polielectrolitos puede mejorar la floculación. El fango obtenido después de la sedimentación y filtración opcional se redisuelve con ácido sulfúrico y se basifica al nivel adecuado. Para una curtición convencional es posible, con este proceso, obtener un efluente clarificado con menos de 10 mg/L de cromo expresado en Cr, que debe ser reutilizado en el siguiente baño de piquelado o curtición. El efluente clarificado puede también reutilizarse en el primer baño de remojo.

f. Proceso de curtición de alto agotamiento

En http:// www.cueronet.tecnica.com. (2008), se reporta que para reducir la concentración de cromo en el baño residual se puede utilizar el alto agotamiento de sales de cromo, productos con una basicidad adaptada y/o un aumento de temperatura. Es preferible la curtición de pieles divididas y encaladas. Es muy difícil obtener un baño residual cromado que contenga menos de 500 mg/L de Cr3+, sin embargo este proceso puede considerarse como una tecnología más limpia.

g. Curtición libre de cromo

Hidalgo, L. (2004), señala que en la mayoría de los casos, la curtición con cromo puede considerarse como la mejor tecnología disponible. Se han propuesto muchas fórmulas alternativas pero los resultados obtenidos hoy día no son totalmente satisfactorios para todo tipo de cuero. Agentes curtientes orgánicos sintéticos, solos o en combinación con un catión metálico puede considerarse como un sustituto para cromo, suponiendo que se cumplan las regulaciones medioambientales y de salud de los trabajadores. Curtir con agentes curtientes orgánicos puede producir un cuero libre de minerales, pero estos cueros no tienen las mismas características que el cuero curtido al cuero.

En http://www.info@cueronet.com. (2008), se afirma que la curtición vegetal con un proceso con bombo seco, o en cubas, en circuito cerrado, puede minimizar el residuo y puede incluirse en estas consideraciones. Debido a la alta carga contaminante y la lenta biodegradabilidad, la curtición vegetal convencional no puede considerarse menos contaminante que la curtición al cromo, y el cuero curtido vegetal tienen aplicaciones limitadas. La recuperación de los baños de curtición vegetales por ultrafiltración se utiliza en varias tenerías europeas y los taninos recuperados pueden utilizarse en el proceso de curtición. Curtición vegetal con curtición al aluminio puede producir cuero libre de cromo.

4. Operaciones de post-curtición

En http://www.cueronet.net. (2008), se afirma que cuando se necesita el uso de cromo en operaciones de recurtición, se deben tener en cuenta las mismas consideraciones que las indicadas para la curtición al cromo. En un proceso más limpio se debe considerar la ausencia de cromo durante el recurtido, de colorantes medioambientalmente arriesgados y bencidina en tintes y de aceite halogenados en engrasantes. También se debe considerar una alto agotamiento de sintanes, tintes y engrasantes. En algunos casos, el tintado con tintes adaptados puede considerarse una tecnología más limpia.

E. TÉCNICAS PARA INVERTIR LA SECUENCIA DEL PROCESO CONVENCIONAL PARA UNA PRODUCCIÓN DE CUERO MÁS LIMPIA

Adzet, J. (1985), reporta que el procesamiento convencional del cuero implica generalmente una combinación de procesos solos y multi pasos que empleados bien eliminan los materiales biológicos, inorgánicos, y orgánicos, productos de la curtición, implica casi 14-15 pasos y descarga una cantidad enorme de agentes contaminantes. Esto es sobre todo debido al hecho de que el proceso convencional del cuero emplea y deshace" una lógica de proceso. En este estudio, los pasos del proceso de cuero convencionales se han invertido para superar los problemas asociados al método convencional. Las cargas de la matriz de la piel y de los productos químicos y de perfiles del pH del proceso se han utilizado en forma juiciosa para invertir los pasos de proceso. Este proceso invertido varia la acidificación y los pasos de basificación/neutralización usados en el proceso de cuero convencional. El proceso desarrollado se ha validado con varios análisis tales como contenido del cromo, temperatura de la contracción, microscopia electrónica de las medidas de la suavidad, de la exploración, y prueba física de los cueros. El proceso goza de una reducción significativa en demanda bioquímica de oxigeno y TS por 53 y el 79%, respectivamente. El consumo y la descarga del agua son reducidos al 65 y el 64%, respectivamente. También, el proceso beneficia la reducción significativa en productos químicos, tiempo, energía, y el costo comparado al proceso convencional.

Graves, R. (1987), manifiesta que la utilización del proceso convencional del cuero implica cuatro sistemas importantes de procesos, versus, el pre-broncear, el broncear, el poste-broncear, y el acabar. Incluye una combinación de procesos solos y multi pasos que empleados bien desprende los materiales orgánicos e inorgánicos. El método convencional de fabricación del cuero implica 14-15 pasos que abarcan empapar, abonar con cal, curtir, recurtir, rebajar, la conserva en vinagre, broncear de cromo, el basificación, la neutralización, el lavado, teñir, flocular, y fijar.

Hidalgo, L. (2004), manifiesta que la técnica convencional descarga cantidades enormes de aguas residuales junto con los agentes contaminadores. Esto incluye el TÍO, la demanda bioquímica de oxigeno, el TDS, los sulfuros, los cloruros, los sulfatos, el cromo, etc. Esto es sobre todo debido al hecho de que el proceso convencional del cuero emplea y deshace" esquemas de proceso por ejemplo se hincha y deshincha el cuero (remojo), salmuera- despiquelado, conservación en vinagre-basificación, recurtido-basificación (acidificación-basificación), У neutralizar -fijar (basificación acidificación). Es decir métodos convencionales empleados en el tema de proceso de cuero el piel/ piel a las variaciones amplias en pH. Tales cambios de pH exigen el uso de ácidos y de álcalis, que da lugar a la generación de sales del calcio, del sodio, y de los iones del cromo. Esto da lugar a un aumento neto en el contenido de los ácidos, el TDS, los cloruros, los sulfatos, y otros minerales en aguas residuales de la curtiduría.

En http://www.cueronet.com.(2008), se manifiesta que el enmascarar de cromo convencional implica generalmente el conservar en vinagre, enmascarado con el sulfato básico del cromo (BCS), y seguido por procesos del basificación. El licor gastado de la salmuera tiene alto TDS y una cantidad considerable de la demanda bioquímica de oxigeno, desde la conserva en vinagre implica el uso de la sal del cloruro de sodio 8-10% junto con el ácido sulfúrico. El licor gastado del cromo contiene la cantidad significativa de cromo, de sulfatos, y de TDS. El método convencional de post-enmascarar implica 7-8 pasos de curtición que abarcan el recurtido, la basificación, la neutralización, el lavado, curtido, teñir, flocular, y fijar. Los procesos post-enmascaramiento emplean una gama del pH de 4.0-6.5 y una variedad de productos químicos. Los procesos posteenmascaramiento contribuyen perceptiblemente al TDS, la demanda bioquímica de oxigeno, y a la contaminación del metal pesado, se han hecho varias tentativas de rendir el limpiador de cuero de los pasos de proceso. Sin embargo, estas mejoras son específicas a una operación de la unidad. La puesta en práctica de todas las tecnologías avanzadas y productos químicos eco-amistosos implica requisitos financieros de la entrada y de la maquinaria también. Esto se llama el desarrollo de los métodos de proceso de cuero integrados y mejora de la secuencia de proceso.

En http://www.monografias.com.(2008), se reporta que muy pocas tentativas se han hecho de mejorar el conjunto o la parte de los pasos de proceso de cuero. Algunos autores han procurado procesar el cuero en una gama estrecha del pH a partir del 4 a 8.0 (5, 9). Más adelante, un proceso que enmascaraba tres-pasos fue desarrollado en el que se implica la depilación, la abertura de la fibra usando la enzima o el álcali enzimático, y el enmascarar de cromo piquelado en pH 8.0. Recientemente, se han desarrollado los procesos de acabados mojados de un solo paso integrados. Además, la integración de procesos ha sido procurada combinando pasos que bronceaban y post- bronceaban en un baño.

En http://www.sofofa.cl.(2008), se afirma que lo que se pretende incluir es una tentativa de invertir los pasos de proceso de cuero convencionales. Esto está tratando de curtir pieles con los productos químicos post-enmascaramiento, tales como sintanes, tinte, y las lacas seguidos de procesos que enmascaran el cromo a un pH 5.0- 5.2. El porcentaje de productos químicos que se emplean en estos procesos se han diseñado y se han calculado cuidadosamente, considerando los parámetros afectados del peso. La calidad de los cueros finales han sido evaluados en términos de:

- La comprobación de las características sensoriales como son: La suavidad de los cueros que han sido cuantificados y se ha comparado con la de cueros procesados convencionalmente.
- Los parámetros de la contaminación, tales como la demanda bioquímica de oxigeno y TS, se han cuantificado y se han analizado.
- La viabilidad tecno- económica del proceso desarrollado también se ha discutido.

1. <u>Métodos experimentales</u>

Lacerca, M. (1993), reporta que las pieles de cabra fueron elegidas como la materia prima convencional y los productos químicos empleados para el proceso del cuero se los adquirieron en las casas comerciales. Los productos químicos usados para las técnicas analíticas se los trabajaba en el laboratorio. En este estudio, la piel de cabra fue elegida como el material para comenzar el proceso convencional y también para el proceso ecológico, la piel de cabra es parcialmente de carga aniónico. En el proceso de cuero convencional, la piel de cabra se trata con el ácido sulfúrico para convertir la carga de la matriz en una carga catiónica, antes de enmascarar el cromo para evitar la deposición superficial según lo demostrado en el gráfico 1.

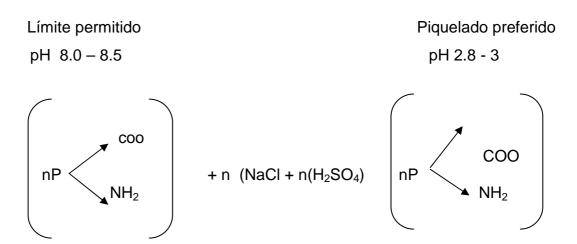


Gráfico 1. Tratamiento de la piel de cabra con ácido sulfúrico.

En http://web.idrc.com. (2008), se dice que en la sal es utilizada para suprimir la hinchazón manteniendo el equilibrio iónico de la matriz de la piel. Durante el enmascarado de cromo, el cromo irreversible es limitado con la matriz del colágeno por la cruz que se liga a los grupos carboxílicos del colágeno a través del acoplamiento covalente coordinado, según lo ilustrado en el grafico 2

| | СӨОН | | | ОН | | 7 | | | | | OH | ОН | | - |
|----|-----------------|----|----|------|-----|------|----|-------|----|----|-----|-----|-----|----|
| | | | OH | (| ` / | он 🔪 | OH | 7 | | OH | | _ \ | | ОН |
| nP | | +n | | | | , | | | | ,/ | | 7 | | |
| | A | | | ¢r ₁ | | Cr | Á | N(NaH | 03 | | Cr | | Cr_ | ОН |
| | | | И | - V | | V | | | | | ↓ . | | √. | |
| | NH ₄ | | ОН | ОН | · | ОН | ОН | 4 | | ОН | ОН | | ОН | ОН |



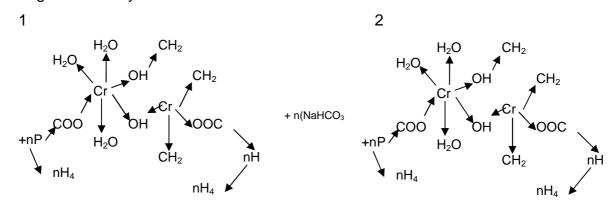
pH 2.8 - 3

Sulfato de cromo básico

pH3.8-4

Gráfico 2. Reacciones en el enmascaramiento del cromo.

En http:// www.cueronet.com. (2008), se manifiesta que el cuero en el que se ha enmascarado el cromo es de carga positiva, estos se neutralizan para evitar la fijación superficial de productos químicos post-enmascaramiento cargados negativamente en la matriz que está ligada a la cruz del cromo y que a su vez está cargada positivamente. Esto es alcanzado usando los álcalis suaves tales como bicarbonato de sodio. Durante la neutralización, la matriz de la cruz del cromo ligada, se eleva a 5.0 - 5.2 como se puede ver en grafico 3. Por lo tanto, la penetración de productos químicos post-enmascaramiento está cargada negativamente y se convierten en una matriz del hilo neutro.



Piel enlazada con el cromo

pH 3.8-4

Cuero-cromo neutralizado

pH 5.0-5.2

Cuero-cromo neutralizado pH 5.0-5.2

piel neutralizada y tratada con pigmentos y engrasantes

Gráfico 3. Cambios que debe sufrir el pH durante el proceso convencional de curtido del cuero de cabra.

En http://www.virtualcentre.org. (2008), se reporta que para fijar los productos químicos post-bronceado, el grupo amino de la matriz de cuero reticulada es ionizado presentando una disminución del pH al ácido fórmico que usa 3.5-4.0. Los grupos amino cargados positivamente forman un acoplamiento electrostático con los productos químicos post-bronceado cargados negativamente, tales como syntanes [R(S) -), los tintes (R (D) -], y los ácidos [R (F) -], según lo demostrado en el gráfico 4.

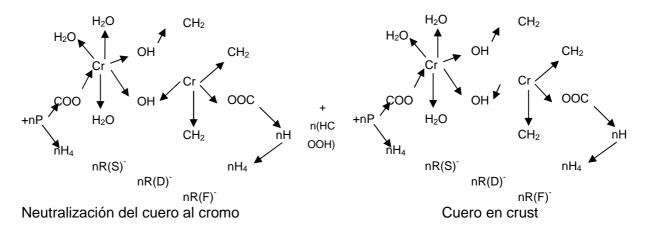


Gráfico 4. Acoplamiento electrostático de los grupos amino.

En http:// www.cueronet.com. (2008), se afirma que el proceso de fabricación de cuero curtido en forma ecológica invierte la secuencia del proceso convencional tomando como referencia el carácter de la carga de la piel. Está carga inicialmente es parcialmente negativa, así como los productos químicos usados para post-broncear que también presentan carga negativa. Por lo tanto, los productos químicos que son utilizados para la postcurtición tratan a la piel sin ningún problema en la penetración, según lo demostrado en el grafico 5.



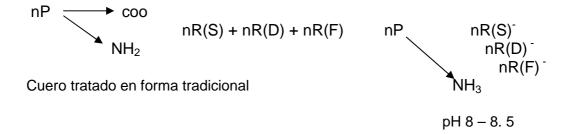


Gráfico 5. Cambios en el carácter de la carga de la piel en el proceso convencional de curtición de la piel de cabra.

Adzet, J. (1985), establece que después de tratar con los productos químicos poste- bronceado, el pH baja a 5.0-5.2 (gráfico 7); esto facilitaría no sólo la fijación de los productos químicos post-bronceado sino también proporciona las condiciones apropiadas para el uso de la sal básica del sulfato del cromo para broncear y piquelar. El mecanismo de broncear el cromo en esta condición es similar al de broncear – piquelar. Es decir ocurriría una penetración simultánea con la fijación de las moléculas del cromo. El pH final del cuero así como el licor gastado está alrededor 3.8-4.0, debido a la hidrólisis del cromo molecular. Por lo tanto, los grupos amino de la matriz del colágeno, si los hay, se ionizan y forman el acoplamiento estático del electro con los productos químicos post-bronceado cargados negativamente, por lo tanto, se ve que la superficie de los cueros procesados con los métodos convencionales versus los procesados con los métodos ecológicos son básicamente similares en características.

2. El consumo del agua

Graves, R. (1987), manifiesta que en principio, el proceso invertido permite la reducción significativa en el consumo del agua porque evita varios pasos de la acidificación, de la desacidificación y el lavado. Por lo tanto, una intervención del agua se ha hecho para los procesos convencionales e invertidos. La cantidad de agua empleada y descargada para procesar 1 kilogramo de piel cruda con métodos convencionales e invertidos, en lo que se ve que es evidente que el proceso invertido goza de una reducción en el consumo del agua y la descarga efluente por 65 y el 64% para procesar 1 kilogramo de piel de cabra cruda. Se ha divulgado que, antes del inicio del 2025, 1.8 mil millones personas vivirán en

países o regiones con la escasez absoluta del agua. En este contexto, la capacidad del proceso invertido de reducir el consumo del agua es uno de los logros significativos.

http://www.monografias.com. (2005), dice que después del proceso de curtido, se generan lodos si es que la curtiembre cuenta con planta de tratamiento. Cuando se depuran los efluentes líquidos se produce una gran cantidad de lodo residual, vale decir, aparece un nuevo residuo sólido, que anteriormente no existía por cuanto todos sus componentes eran evacuados en conjunto con el total del agua residual.

3. Ventajas ambientales

Hidalgo, L. (2004), reporta que los licores compuestos han sido reunidos de todos los funcionamientos de la unidad exceptuando el remojo y encalado, Se han escogido las aguas residuales y el contenido total de sólidos TS para analizar el impacto medioambiental de los procesos. Convencional y ecológico, la demanda bioquímica de oxigeno y los sólidos totales se han elegido para analizar las consecuencias para el medio ambiente del proceso convencional y la comparación invertida de procesos. Una comparación directa de la demanda bioquímica de oxigeno observado y valores del total de sólidos no puede dar consecuencias apropiadas en el impacto medioambiental. Por lo tanto, estos valores se han convertido en cargas de la emisión. Los valores de la demanda bioquímica de oxigeno y de los TS y las cargas calculadas de la emisión se analizaran para ver su incidencia dentro del medio circundante de la tenería.

En http://www.cueronet.com. (2008), se indica que es interesante observar que la concentración de los sólidos totales es perceptiblemente más baja en el efluente del proceso invertido comparado al proceso convencional, a pesar de la carga hidráulica baja. Esto es sobre todo debido al hecho de que el proceso invertido elimina varios pasos como son la acidificación- desacidificacion- que se practiquen en el proceso de cuero convencional. Se sabe que los pasos de la

acidificación- desacidificación conducirían a la formación de las sales neutrales que contribuyen a los sólidos disueltos o totales.

En http://www.web.idrc.ca.net. (2008), se indica que la concentración de la demanda bioquímica de oxigeno en el efluente del proceso invertido es levemente más alta que el proceso convencional. Esto es debido a la presencia de agentes contaminadores en una cantidad perceptiblemente baja de agua. Hay, sin embargo, una reducción significativa en los parámetros de la demanda bioquímica de oxigeno y del total de sólidos cuando se convierten en cargas de la emisión. La reducción en cargas de la demanda bioquímica de oxigeno y de los TS es 53 y el 79%, respectivamente. Estas reducciones son no solamente debido a la eliminación de varios procesos pero también debido a la mejor utilización de productos químicos tales como cromo, syntanes, tintes, y floculantes Es interesante observar que estas reducciones se presentan sin alterar los productos químicos del proceso sin usar ningunos productos químicos especiales.

4. Viabilidad tecno - económica

Lacerca, M. (1993), afirma que la puesta en práctica de cualquier proceso desarrollado en la industria exige viabilidad técnica y rentabilidad. Este estudio, del proceso de cuero invertido se ha desarrollado para alcanzar las reducciones en agua, tiempo, energía, así como una mejor calidad del cuero y del efluente. Por experiencias se demuestra que el proceso de cuero invertido goza de una reducción en el consumo del agua por el 65% comparó al proceso del control, que no proporciona ahorros en costo del agua. Esta reducción en el consumo del agua baja la carga hidráulica por el 64%, y de tal modo reduce los gastos de explotación de ETP. El consumo de la hora y de la energía de proceso para el control y los procesos.

Graves, R. (1987), indica que el consumo del tiempo del proceso invertido es el 42% más bajo que el proceso del control, además, hay también una reducción

significativa en el retraso del tiempo entre el bronceado del cromo convencional y el acabado en húmedo, que generalmente se lo realiza en un mínimo de

TIEMPO EN HORAS

tiempo de 12 h. que se lo conoce también como envejecimiento de noche. La reducción en la consumo de energía para el proceso invertido es el cerca de 42%, comparado al proceso del control, que conduce a ahorros alrededor de USS 16 para procesar 1 tonelada métrica de pieles crudas. El consumo químico total para los procesos convencionales e invertidos. Se ve que el proceso invertido reduce la composición química total por el 54%. En el cuadro 2, se describe el tiempo y poder de consumo en los proceso convencionales versus los procesos ecológico.

Cuadro 2. TIEMPO Y PODER DE CONSUMO EN LOS PROCESO CONVENSIONALES VERSUS LOS PROCESOS ECOLOGICOS.

| | Convencional | Ecológico |
|--|--------------|-----------|
| Piquelado | 1.5 | |
| Curtido con cromo /procesos revertidos | 3.83 | 7.0 |
| Lavado | 0.16 | 0.16 |
| Lavado | 0.16 | |
| Neutralizado | 1.83 | |
| Baño 1 | 0.16 | |
| Baño 2 | 0.16 | |
| Recurtido, teñido y engrase | 3.16 | |
| Soluciones | 1.33 | |
| lavado | 0.16 | |
| Total | 12.45 | 7.16 |
| Total de consumo de poder (kwh) | 373.5 | 214.8 |
| Costo en dólares | 37.35 | 21.48 |
| 1 hora consume 30 kw; 1 Kw = 0.1 | | |
| QUÌMICOS | | |
| Cloruro de sodio | 80 | |
| Ácido sulfúrico | 9.6 | |
| Sulfato básico de cromo | 40 | 40 |
| Formiato de sodio | 11 | |
| Bicarbonato de sodio | 11 | |
| Syntanes | 36 | 32 |
| Tintes | 9 | 8 |
| Productos floculantes | 24 | 21.3 |
| Ácido fórmico | 6 | 4 |
| Total | 226.6 | 105.3 |

Fuente: http://www.cueronet.com. (2005).

En http://www.virtualcentre.org. (2008), se manifiesta que sin embargo, el proceso invertido proporciona una reducción considerable en el costo químico por alrededor \$20 para procesar 1 tonelada de pieles crudas evitando los ácidos y los álcalis requeridos para varios los procesos de la acidificación y del

desacidificación. Por lo tanto, es evidente que hay una reducción significativa en el consumo del agua, del tiempo, de la energía, y de los productos químicos. Esto proporcionaría una reducción total en el costo del proceso del cuero. La industria global de la producción del cuero está buscando una metodología en el proceso por medio de las tecnologías limpias para superar apremios ambientales y económicos. El mantenimiento de la producción de cuero dependería del desarrollo de un sistema alternativo para la fabricación del cuero. En este panorama, el desarrollo del cuero con un proceso invertido o ecológico en el que se produce un cambio en el orden de la secuencia de proceso convencional proporciona al técnico una alternativa económicamente viable. Sin embargo, un estudio completo de la parte comercial se puede requerir para validar las ventajas económicas y técnicas percibidas.

5. <u>Tecnologías para tratar el cromo y otras sustancias peligrosas</u>

En http://www.cueronet.com.(2008), se manifiesta que las tecnologías que emplean microorganismos naturales para la destrucción de compuestos orgánicos han sido históricamente, las tecnologías de tratamiento más utilizadas por su bajo costo frente a los métodos físicos y químicos. Estas tecnologías son menos costosas porque las reacciones de degradación, medidas por la actividad biocatalítica natural, se producen a velocidades rápidas a temperatura ambiente. A lo largo del último siglo, el desarrollo de tecnologías basadas en microorganismos para el tratamiento de aguas residuales urbanas ha proporcionado excelentes procesos para la destrucción de los constituyentes fácilmente biodegradables en condiciones aerobias. Por lo tanto, el tratamiento de muchas aguas residuales y peligrosas se han aplicado con éxito procesos similares a los utilizados para el tratamiento convencional de aguas residuales urbanas. Sin embargo, el diseño estándar clásico de los sistemas de tratamientos de aguas residuales no consigue degradar muchos de los productos.

III. <u>MATERIALES Y MÉTODOS</u>

A. LOCALIZACIÓN Y DURACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El presente trabajo experimental se llevó a cabo en el laboratorio de Curtición de Pieles de la Facultad de Ciencias Pecuarias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, de la Provincia de Chimborazo, Cantón Riobamba, ubicada en el kilómetro 1½ de la Panamericana Sur. A una altitud de 2.754 m. s. n. m. y con una longitud oeste de 78° 28' 00" y una latitud sur de 01° 38' 02" El tiempo de duración fue de 126 días que contempló la realización de los diferentes tratamientos y sus respectivos ensayos. El lugar donde se realizó la investigación presenta las siguientes condiciones meteorológicas que se describen en el cuadro 3.

Cuadro 3. CONDICIÓNES METEOROLÓGICAS DEL CANTÓN RIOBAMBA.

| INDICADORES | 2008 | |
|----------------------------------|--------|--|
| Temperatura (°C). | 13.45 | |
| Precipitación relativa (mm/año). | 42.8 | |
| Humedad relativa (%). | 61.4 | |
| Viento / velocidad (m/S). | 2.35 | |
| Heliofania (horas sol). | 1317.6 | |

Fuente: Estación Meteorológicas de la Facultad de Recursos Naturales de la ESPOCH (2008).

B. UNIDADES EXPERIMENTALES

En la presente investigación se trabajó con 16 pieles de caprinos adultos para cada una de los ensayos es decir 48 pieles caprinas en total, de un promedio de 6,5 kg. de peso fresco provenientes de la provincia de Chimborazo, con un tamaño de la unidad experimental de 1.

C. MATERIALES, EQUIPOS E INSTALACIONES

Los materiales equipos e instalaciones que se utilizaron para la presente investigación fueron:

1. Materiales

- Cuchillos grandes
- Mascarillas
- Botas
- Tinas
- Tinas
- Baldes
- Tijeras

2. Reactivos

- Cloruro de Sodio (NaCl o sal en grano)
- Ácido Fórmico (HCOOH).
- Ácido Oxálico (H0₂CCO₂H)
- Grasa Animal Sulfatada.
- Mimosa

3. Equipos

- Bombos
- raspadora.
- Toggling.
- Lastómetro
- Flexómetro.

D. TRATAMIENTOS Y DISEÑO EXPERIMENTAL

En la presente investigación se evaluó la comparación de dos diferentes sistemas de curtición, en 3 ensayos consecutivos (réplicas), bajo un arreglo factorial Completamente al Azar (DCA), con arreglo combinatorio, con 2 tratamientos y 8 repeticiones por tratamiento, los factores de estudio fueron:

Factor A = Sistemas de curtición (tradicional y ecológico)

Factor B = Ensayos

De acuerdo a la siguiente ecuación de rendimiento:

$$Y_{iik} = \mu + \alpha_i + \beta_{i+1} + \epsilon_{iik}$$

Donde:

Y_{ijk}= Valor estimado de la variable

μ= Media general

 α_{i} = Efecto de los tratamientos

 β_{i} = Efecto de los ensayos (rèplicas)

∈ ijk =Efecto del error experimental

Para la determinación de la significancia de las variables sensoriales se utilizará la prueba de Kruskall – Wallis, cuyo modelo matemático es el siguiente:

$$H = \frac{16}{nT (nT + 1)} = \frac{\sum RT 1^{2}}{nRT_{1}} + \frac{\sum RT 2^{2}}{nR T 2} + 2(nT + 1)$$

En donde:

H = Valor de comparación calculado con la prueba K-W.

nT = Número total de observaciones en cada nivel de resina acrílica

R = Rango identificado en cada grupo.

1. Esquema del experimento

El esquema del experimento utilizado para la presente investigación se describe en el cuadro 4.

Cuadro 4. ESQUEMA DEL EXPERIMENTO.

| SISTEMA DE CURTICIÓN | CÓDIGO | Nº REPET. | T.U.E | OBS/NIVEL |
|-------------------------|--------|-----------|-------|-----------|
| Curtición ecológica | T1 | 8 | 1 | 8 |
| Curtición tradicional | T2 | 8 | 1 | 8 |
| SUBTOTAL | | | | 16 |
| Ensayos | | | | 3 |
| TOTAL | | | | 48 |

T.U.E. tamaño de la unidad experimental (nº de pieles a procesar por repetición).

E. MEDICIÓNES EXPERIMENTÁLES

1. Mediciónes sensoriales

- Llenura (puntos).
- Blandura (puntos).
- Redondez (puntos).

2. Mediciones físicas

- Resistencia a la tensión en N/cc.
- Lastometría en mm.
- Porcentaje de elongación a la ruptura en %.

F. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS Y PRUEBAS DE SIGNIFICANCIA

Los análisis estadísticos a las que fueron sometidas las variables fueron:

- Análisis de Varianza (ADEVA).
- Separación de medias de acuerdo a Waller Duncan (P<0.05)
- Prueba de Kruskal-Wallis, para variables sensoriales.
- Análisis de Regresión entre variables dependientes.

El esquema del análisis de varianza se describe en el cuadro 5.

Cuadro 5. ESQUEMA DEL ADEVA.

| FUENTE DE VARIACION | GRADOS DE LIBERTAD |
|---------------------|--------------------|
| TOTAL | 47 |
| FACTOR A | 1 |
| FACTOR B | 2 |
| ERROR | 44 |

Fuente: Balla, J. (2009).

En el gráfico 6. Se ilustra la formulación para la curtición tradicional

G. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Formulación para la curtición tradicional

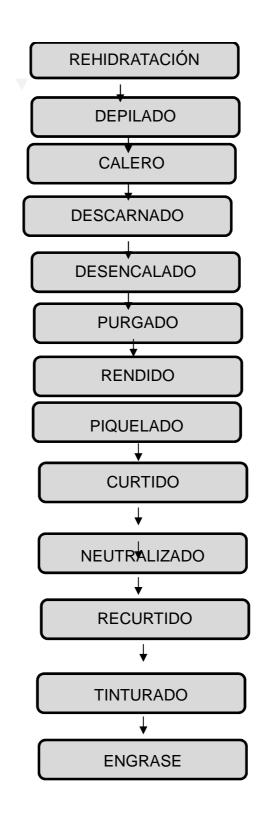


Gráfico 6. Formulación para la curtición tradicional.

En el grafico 7. Se ilustra la formulación para la curtición ecológica

2. Formulación para la curtición ecológica

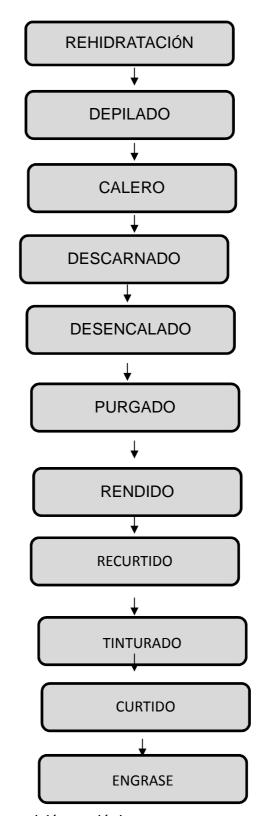


Grafico 7. Formulación para la curtición ecológica.

3. Descripción del experimento

Para la presente investigación se utilizaron 16 pieles caprinas de animales adultos para cada uno de los ensayos; es decir, 48 pieles en total, con un peso promedio de 7 Kg, que fueron adquiridas en el Camal Municipal de Riobamba.

a. Remojo

- Se pesó las pieles caprinas frescas y en base a este peso trabajamos realizando un baño con agua (H₂O), al 200% a temperatura ambiente, mas 5 gramos de cloro y 0.5 gramos de tensoactivo, mezclamos y dejamos 1 hora girando el bombo cada 30 minutos y botamos el baño.
- Se preparó un baño con agua (H₂O), al 200% a temperatura ambiente, sacamos las pieles del bombo controlando que el pH fue de 8 y escurrimos por 5 minutos.

b. Pelambre

- En base al peso de las pieles se preparó un baño con 400% de agua (H₂O);
 1% de sulfuro de sodio (Na₂S);
 3% de cal (Ca (OH)₂),
 0.5% de tensoactivo y 5 gramos de cloro (Cl),
 en un bombo durante 1 semana rodándolo ocasionalmente.
- Con agua limpia (H₂O), se lavó 3 veces; en el segundo lavado se agregó
 0.5% de tensoactivo y girando el bombo hasta que no salga espuma. Fue controlado el pH encontrándose entre 11 12 y luego se elimino el baño.

c. Desencalado

- Luego de pesar las pieles y sumergirlas en un baño con 300% de agua (H₂O);
 y eliminar el baño.
- Se sumergieron las pieles en otro baño con 100% de agua (H₂O); a temperatura ambiente con 1% de sulfato de amonio; 1% de bisulfito de sodio

(NaHSO₃) para girar el bombo ocasionalmente 5 minutos cada hora durante 8 horas.

 Con 200% de agua (H₂O) limpia a 25°C se lavó y se controlo el pH con la prueba de fenolftaleína, para observar si existe o no presencia de cal (Ca (OH)₂) que debió estar en un pH de 8.5 y sin color la piel.

d. Rendido

- En el mismo bombo se añadió un baño con 100% de agua (H₂O) a 35°C y
 0.2% de producto rindente luego rodarlo por 2 horas.
- Se procedió a lavar con 200% de agua (H₂O), a temperatura ambiente durante 20 minutos.

e. Piquelado

- Con el 40% de agua (H₂O) a temperatura ambiente, se añadio 80 gramos de sal en grano blanca (NaCl), girando el bombo 5 minutos cada 20 minutos por un lapso de 1 hora. y adicionar el 1.5% de ácido fórmico (HCOOH); diluido 10 veces su peso, se rueda el bombo 5 minutos cada 20 minutos durante el lapso de 1 hora.
- Luego de adicionar el 1.2% de ácido sulfúrico (H₂SO₄); diluido 10 veces su peso y rodar 5 minutos cada 20 minutos por un lapso de 1 hora; deberá llegar el pH a 2.8-3.2 para dejar en reposo durante 24 horas exactas.

f. Curtido

 Se añadió 5% de curtiente en base a resinas acrílicas, y rodamos durante 5 minutos, luego de este tiempo giramos ocasionalmente durante 2 horas.

- Luego se Adicionó 1% de bicarbonato de sodio (NaHCO₃); diluido 10 veces su peso en 3 partes y se dejamos reposar con rodamientos ocasionales durante 5 días controlando que el pH se encuentre en 4. Una vez transcurridos los 5 días se sacó del bombo las pieles y dejamos reposar durante 3 días.
- Para el caso de la curtición ecológica este procedimiento no se lo realizó para evitar la utilización de cloruro de sodio que al irse a los efluentes líquidos saliniza el baño y por ende contamina las aguas que muchas veces van hacia las plantaciones que se encuentran circundando a una curtiembre.

q. Neutralizado

Paso seguido se preparó un baño con 800% de agua (H₂O); a 50°C y añadimos 1% de bicarbonato de sodio (NaHCO₃), diluido 10 veces su peso mas 0.5% de formiato de sodio (NaCOOH); estos dos neutralizantes añadimos juntos y rodaremos durante 10 minutos, para luego dejar reposar durante 2 horas y luego botamos el baño.

h. Recurtido

- Para realizar el recurtido se limpio la superficie de la piel caprina con agua (H₂O), al 100 % sobre peso rebajado, cuando se alcanzó los 40°C agregamos 0,1- 0,2 % de ácido acético para descurtir, y deshacer los nidos de cromo formados en el curtido.
- Transcurridos 30 minutos se escurrió los cueros en el fulón, es decir se eliminó el baño. Luego se recurtió con cromo que pudo ser órgano Cr, Cr 33 (3 %), dándole movimiento durante 30 minutos. Este proceso se lo realizó en baño corto con 100 % agua fría y luego 2 - 3 % de Cr 33 durante otros 30minutos.
- Se realizó una nutrición catiónico, que ofreció la ventaja de que si el cuero comienza a secarse las fibras no se pegan porque ya tienen nutrición, se

utilizó a razón de 0,5-1 % en el curtido sobre peso en tripa aunque son muy caras. Si se usó en el curtido no justificó usarla en esta etapa, si no se usó, debió usarse, y fue la mejor grasa para traspasar el cuero sin fijarse ya que este está fuertemente catiónico.

i. Engrase

- Luego se añadió 12% de grasa mas 4% de lanolina;2% de grasa sulfitada, diluida 10 veces su peso, rodamos por un tiempo de 20 minutos y luego ocasionalmente rodamos durante 5 horas.
- Para posteriormente añadir 0.5% de ácido oxálico (HO₂CCO₂H); rodar durante 5 minutos, luego se agregó 1.5% de ácido fórmico (HCOOH), diluido 10 veces su peso, rodamos durante 10' y se dejó reposar durante 1 hora.

j. Escurrido secado y aserrinado

- Terminado el proceso anterior se dejó los cueros caprinos reposar durante 1 día en sombra (apilados), para que se escurran y se sequen durante 8 días.
- Posteriormente se procedió humedecer un poco a los cueros caprinos con una pequeña cantidad de aserrín con el objeto de que estos absorban humedad, lo cual se realizó durante toda la noche.

I. Ablandado y estacado

 Los cueros caprinos se los ablanda a mano y luego se los estaca a lo largo de todos los bordes del cuero con clavos, estirándolos poco a poco sobre un tablero de madera hasta que el centro del cuero tenga una base de tambor, dejamos todo un día y luego desclavamos.

m. Acabado

- Al finalizar el procedimiento anterior se aplicó el acabado a los cueros ya curtidos mezclando 10 partes de penetrante con 840 partes de agua (H₂O), y luego aplicamos 100 partes de ligante de partícula fina, 50 partes de ligante de partícula gruesa. Toda esta mezcla la aplicamos 2 veces a soplete en cruz dejando que se sequen 30 minutos en cada aplicación.
- Posteriormente se procedió a mezclar 100 partes de caseína con 10 partes de penetrante y 890 partes de agua (H₂O), mezcla que se aplicó en cruz y se dejó que se seque durante 1 noche.
- Se efectúo mezclamos 100 partes de formol con 900 partes de agua (H₂0), y realizamos una aplicación a soplete en cruz y dejamos que se sequen los cueros durante 1 hora.
- Luego se aplicó la laca que estuvo compuesta por 500 partes de laca hidrosoluble; 400 partes de aceite de silicona, 40 partes de cera de tacto, 40 partes de silicona y 380 partes de agua (H₂O). Esta laca fue aplicada una vez a soplete en cruz y esperamos que se sequen durante 30 minutos. Luego se planchó con un Kiss Play a 30°C, durante 6 segundos.

H. METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN

1. Análisis sensorial

 Para los análisis sensoriales realizamos una evaluación a través del impacto de los sentidos que son los que determinan las características de cada uno de los cueros dando una calificación de 5 correspondiente a MUY BUENA; de 3 a 4 BUENA; y 1 a 2 BAJA; en lo que se refiere a llenura, blandura y redondez.

- Para detectar la llenura se palpó el cuero notando que el enriquecimiento de las fibras colagénicas fue o no uniforme.
- Para detectar la blandura se tomó el cuero entre los dedos y se observó la suavidad y caída del cuero.
- En lo que se refiere a la redondez debimos doblar el cuero y observamos el arqueo o curvatura que posee el material comparándolo con las necesidades a las cuales va a fue destinado.

2. Análisis de las resistencias físicas

Estos análisis se los realizó en el Laboratorio de Control de Calidad de la tenería "Curtipiel Martínez" de la ciudad de Ambato, y tuvo como referencia la Norma INEN 555 (1981), en lo que se refiere a la lastometría para lo cual procedimos de la siguiente manera:

- Primeramente se tomó los cueros de los 2 tratamientos (curtición tradicional y curtición ecológica), y colocarlos en las probetas del cuero sujetándolas con las abrazaderas firmemente al borde del disco plano circular del cuero.
- Luego se dejó libre la porción del disco, la abrazadera debió mantenerse fija el área sujetada del disco estacionario cuando aplicamos a su centro una carga mayor de 80 Kgf.
- Se determinó la distensión que soporta el cuero caprino y luego debimos comparar los resultados con los límites recomendados por la Norma INEN 555 (1981).

Para los resultados de flexometría del cuero caprino de los dos tratamientos, en condiciones de temperatura ambiente, comparamos los reportes del Laboratorio de Control de Calidad de la tenería "Curtipiel Martínez" con las exigencias de la Norma IUP20, para lo cual:

- Primeramente se dobló la probeta del cuero caprino y sujetarla a cada orilla para mantenerla en posición doblada en una máquina diseñada para flexionar la probeta.
- Fue necesario tomar en cuenta que una pinza es fija y la otra se mueve hacia atrás y hacia delante ocasionando que el dobles en la probeta se extienda a lo largo de esta.
- A la probeta de cuero se la examinó periódicamente, cada 20 minutos para valorar el daño que se ha producido, (las probetas fueron rectángulos de 70 x 40 ml).
- Finalmente se valoró el grado de daño que se produce en el cuero caprino en relación a 20.000 flexiones aplicadas al material de prueba, la cual se registró en el cuaderno de anotación.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL CUERO CAPRINO POR EFECTO DE LA COMPARACIÓN DE LA CURTICIÓN TRADICIONAL VERSUS LA CURTICIÓN ECOLÓGICA (FACTOR A)

1. Resistencia a la tensión o tracción (N/cc)

Al realizar el análisis de la resistencia a la tensión del cuero caprino en la comparación de dos distintos sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), se evidenciaron diferencias altamente significativas (P<.00004), por efecto del sistema de curtición empleado, con un promedio general de 155.35 N/cc, y un coeficiente de variación de 4.44%; reportándose que con la utilización de la curtición tradicional (T1), se alcanzaron los valores más altos de la investigación con medias de 161.33 N/cc en comparación de la curtición ecológica cuya resistencia a la tensión fue de 149.38N/cc, como se indica en el cuadro 6 y gráfico 8. Lo que puede deberse a lo manifestado por Hidalgo, L. (2004), quien indica que en los cueros curtidos en forma tradicional en donde no se realizó piquelado, existió un mayor número de grupos carboxílicos del colágeno que se unieron al curtiente mineral cromo ya que a mayor unión de los grupos carboxílicos con el producto curtiente permite una mayor tracción; es decir, el estiramiento hasta el punto de ruptura de las cadenas fibrosas del cuero al aplicar una fuerza externa, por lo tanto no se evidencio daño sobre la superficie del cuero inferior a los límites permitidos por la Norma IUP 20(1994), que es de 140 N/cc, es decir tanto los cueros de curtición tradicional como los de curtición ecológica superaron ampliamente estos límites.

El análisis de las estadísticas descriptivas de la resistencia a la tensión, nos reporta para la curtición tradicional una ligera asimetría negativa (-0.007), es decir que los datos se alejan hacia la izquierda de la media (161.33), mediana (161) y moda (158), y una curtósis o apuntamiento de 0.25,; con deformación de la curva normal en forma platicúrtica, en tanto que el nivel de confianza al 95%

Cuadro 6. RESUMEN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL CUERO CAPRINO POR EFECTO DE LA COMPARACIÓN DE LA CURTICIÓN TRADICIONAL VERSUS LA CURTICIÓN ECOLÓGICA (FACTOR A).

| | SISTEMAS D | DE CURTICIÓN | | | | |
|----------------------------------|-------------|--------------|----------|-------|--------|------|
| VARIABLES FÍSICAS | | | Prob | CV | Media | Sign |
| | Tradicional | Ecológica | | | | |
| Resistencia a la tensión (N/cc). | 161,33 a | 149,38 b | 4,00E-06 | 4,44 | 155,35 | ** |
| Porcentaje de elongación (%). | 55,04 a | 45,75 b | 2,00E-05 | 13,21 | 50,39 | ** |
| Lastometria (mm). | 8,49 a | 7,45 b | 4,00E-06 | 1,46 | 7,97 | ** |
| | | | | | | |

Letras iguales no difieren significativamente según Duncan al 0.05.

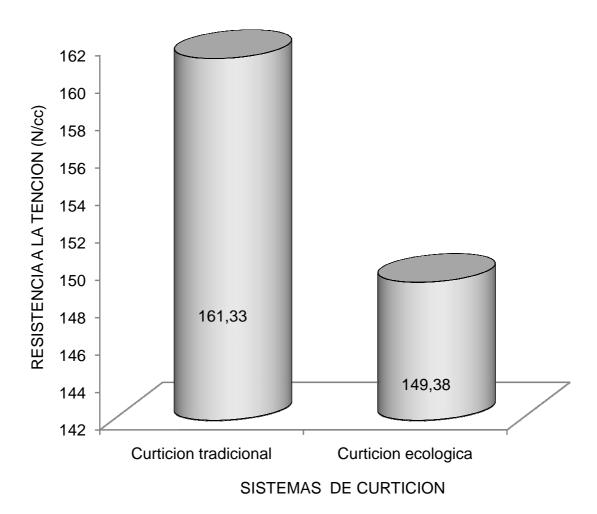
CV %: Coeficiente de variación.

Prob, Probabilidad.

D.E: Decisión estadística.

Sign: Significancia **: Altamente significativo (P < 0.01) *: Significativo ns: No signficativo.

Fuente: Balla, J. (2009).



| | T1 | T2 |
|--------------------|--------|--------|
| Media | 161.33 | 149.38 |
| mediana | 161.0 | 149.50 |
| moda | 148.0 | 153.0 |
| asimetria | -0.07 | 0.27 |
| curtosisis | -0.25 | -1.05 |
| Limite inferior | 142 | 140 |
| Limite superior | 179.0 | 162 |
| Nivel de confianza | 3.78 | 2.79 |

Gráfico 8. Resistencia a la tensión de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.

(3,78), se ubica entre 142 y 179 N/cc. Mediante el análisis de regresión que se realizó entre la resistencia a la tensión y la lastometría se pudo determinar una tendencia lineal positiva altamente significativa (P<.001), con una ecuación de regresión = 1,375 + 0,42 resistencia a la tensión, como se observa en el grafico 9, esto quiere decir que por cada 0.42 decimas de incremento de la resistencia a la tensión, la lastometría también se incrementa en 0.042 unidades. El coeficiente de determinación (R²), nos indica que la lastometría depende en un 91.90%, de los cambios que presente la resistencia a la tensión.

2. Porcentaje de elongación

Las medias registradas del porcentaje de elongación hasta la ruptura en los cueros caprinos registraron diferencias estadísticas altamente significativas (P<.0002), por efecto del sistema de curtición empleado, observándose una mejor calidad del material proveniente de las pieles curtidas en forma tradicional (T1), con un valor ordinal de 55.04%, frente a la calidad que en esta variable demuestran los cueros del tratamiento T2, en los que se identifica una elongación mas baja (42.75%), como se indica en el gráfico 10. Lo que puede deberse a lo que señala Lultcs, W. (1983), que indica que la elongación, es una resistencia física resultante de la diferencia entre la separación final y la separación inicial de las fibras del colágeno al ejercer sobre la superficie del cuero una fuerza de estiramiento homogénea.

Lo que es corroborado por Hidalgo, L. (2004), quien manifiesta que la superioridad presentada en los cueros curtidos en forma tradicional pudo deberse a que al no bajar el pH del cuero existe una mayor presencia de cromo que al combinarse con el colágeno favorece el incremento en el contenido de radicales labiales que se enlazan con las partículas grasas, permitiendo su lubricación y por ende elevando la diferencia entre la separación de las fibras, (elongación), pero cabe recalcar que los valores obtenidos por la curtición ecológica también superan los limites recomendados por la Norma IUP 9 (1985), cuyo valor referencial es de 40% antes de presentar el primer daño en la superficie del cuero.

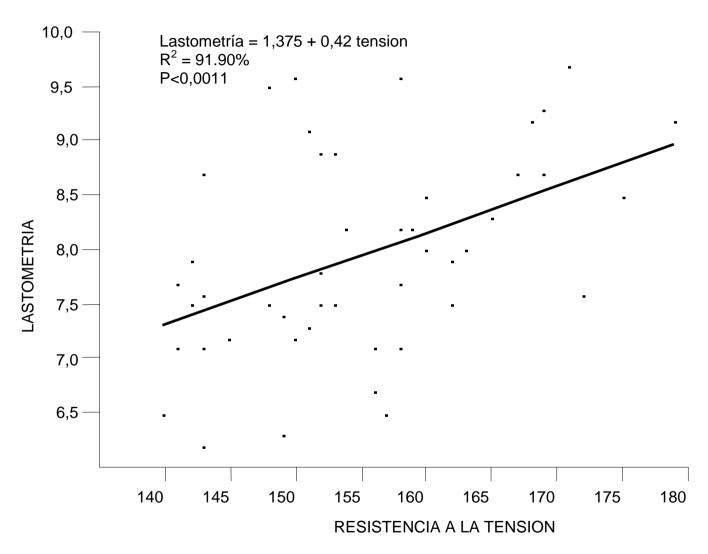
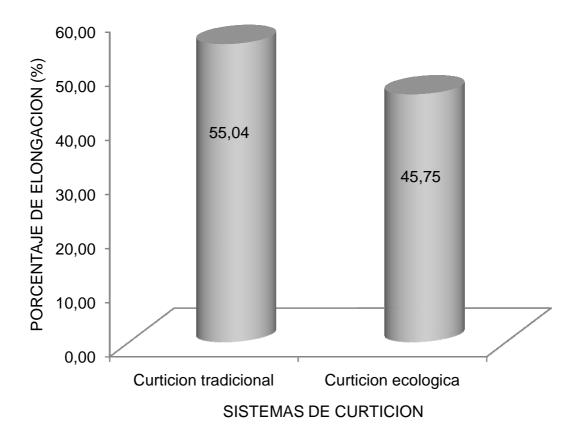


Gráfico 9. Línea de regresión de la Lastometría en función de la resistencia a la tensión de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.



| | T1 | T2 |
|----------------------------|-------|-------|
| Media | 55,04 | 45,75 |
| Error típico | 1,62 | 1,04 |
| Mediana | 58,00 | 46,00 |
| Moda | 58,00 | 48,00 |
| Desviación estándar | 7,94 | 5,08 |
| Curtósis | -1,18 | -0,78 |
| Asimetría | -0,32 | 0,39 |
| Limite inferior | 42,00 | 38,00 |
| Limite Superior | 67,00 | 56,00 |
| Nivel de confianza (95,0%) | 3,35 | 2,15 |

Gráfico 10. Porcentaje de elongación a la ruptura de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.

Según las estadísticas descriptivas evaluadas el intervalo de confianza al 95% de la elongación puede encontrarse entre 42 y 67%, en el tratamiento T1 mientras en el tratamiento T2, la media (μ), podrá estar ubicada entre 38 y 56%, lo cual permite estimar un importante margen de calidad con una mejor tendencia a mejorar cuando se utiliza la curtición tradicional. Una mejor presentación de estos resultados de la relación de las mediciones respecto a la mediana, determinan que en los cueros del tratamiento T1 hay una deformación asimétrica negativa (-0.32), es decir que los datos se ubican hacia la izquierda de la media, mediana y moda mientras que para el tratamiento T2, la asimetría es positiva (0.39), o que los datos se ubican hacia la derecha de las mediciones antes expresadas, en tanto que la curtósis corresponde una distribución leptocúrtica (1.18), para las pieles del tratamiento T1, mientras que para los cueros del tratamiento T2, el apuntamiento corresponde a una forma platicúrtica.

Al realizar el análisis de regresión que se ilustra en el gráfico 11, se puede observar la asociación existente entre la blandura y el porcentaje de elongación que presenta una tendencia lineal positiva altamente significativa (P< 0.005), con una ecuación de Blandura = 5,789 - 0,041 elongación, de la misma manera se puede manifestar que ha medida que se incrementa el porcentaje de elongación en el cuero caprino, la blandura también se incrementa ligeramente en 0.0041 decimas, con un coeficiente de determinación del 63,74% %, es decir que los cueros son más elásticos y por tanto flexibles y caídos, en tanto que el 36,26% restante depende de otros factores no considerados en la presente investigación.

3. Lastometría

Al realizar el análisis de varianza de la lastometría del cuero caprino, se determinó diferencias altamente significativas (P<.0004), entre los tratamientos por efecto del sistema de curtición empleado, basada en la Norma INEN 555 (1981), en la que se refiere a una distensión mínima de 7.3 mm. Para que un cuero pueda ser considerado de buena calidad determinándose que la distensión que soporta el cuero del tratamiento T1 con valores medios de 8.49 mm, como se ilustra en el gráfico 12. fue la mejor opción en comparación con los cueros

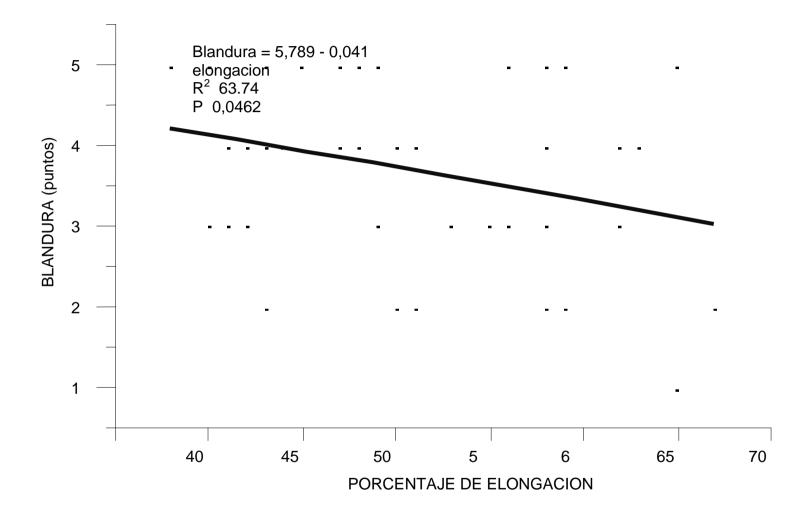


Grafico 11. Línea de regresión de la blandura en función del porcentaje de elongación de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.

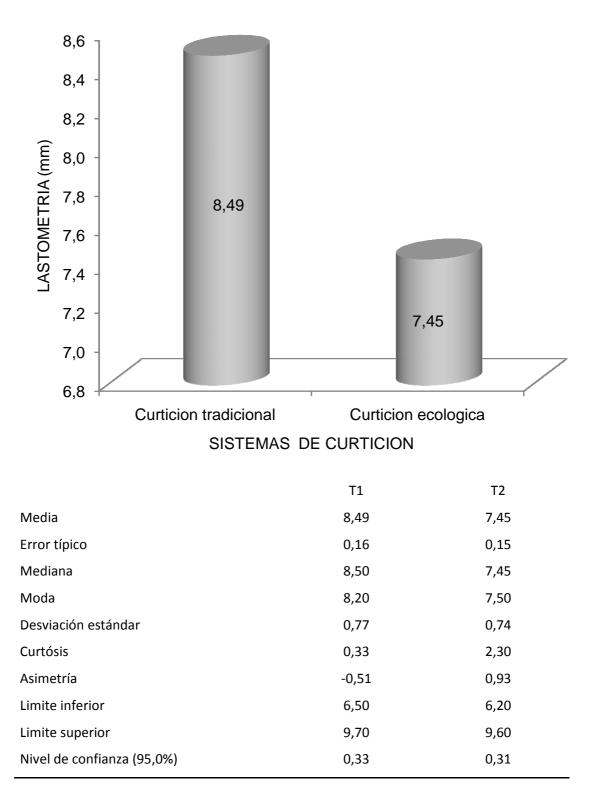


Gráfico 12. Lastometría o distensión de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.

del tratamiento T2 (7,45 mm), como se observa en el grafico 10. Es preciso referir que el grado de elasticidad o distensión demostrado tanto con la curtición tradicional como con la ecológica, se hallan dentro de las recomendaciones de la norma INEN en referencia, lo cual equivale a decir que los dos sistemas de curtición, producen cueros con mayor resistencia al aflojamiento de las fibras del colágeno ya que el cromo es el producto curtiente que influye directamente sobre esta característica al hacerla más resistente al unificar el entretejido fibrilar, y esto puede deberse a lo manifestado por Baccardit, A. (1985), quien dice que el proceso convencional del cuero implica una combinación de procesos solos y multipasos que empleados bien eliminan los innumerables materiales biológicos, inorgánicos y orgánicos, productos de la curtición, esto es sobre todo debido al hecho de que el proceso convencional del cuero emplea una lógica de proceso, que en conjunto mejoran las cargas de la matriz de la piel y de los productos químicos empleados, la temperatura de la contracción, microscopia electrónica, entre otras y por lo tanto mejoran la distensión de las fibras colagénicas

La ilustración de las estadísticas descriptivas de la blandura nos indica que la media para el tratamiento T1 (8,49), puede estar entre 6,50 y 9,70 mm. con una mediana de 8.50 mm., valores que se consideran muy apreciables en la calidad del cuero, además re registró una asimetría negativa de -0.51 esto quiere decir que los valores de las unidades experimentales en la presente investigación se ubican hacia la izquierda de la media, mediana y moda, con una curtósis de 0,33 y deformación de la curva normal en forma platicúrtica.

Mediante el análisis de regresión realizado blandura en función de la lastometría como se observa en el gráfico 13, se determinó una tendencia cuadrática altamente significativa (P<.0025), con una ecuación para la Blandura = 30,68 - 6,51 lastometría + 0,39 lastometria², lo que quiere decir que partiendo de un intercepto de 30.68 la blandura decrece en 0.065 décimas, para luego aumentar en 0.039 décimas a medida que se mejora la lastometría, encontrándose una dependencia del 61,36%, entre estas variables, lo cual es favorable pues se constituye una materia prima de óptima calidad para la industria del cuero que necesita mucho de una buena caída o blandura como de una buena lastometría.

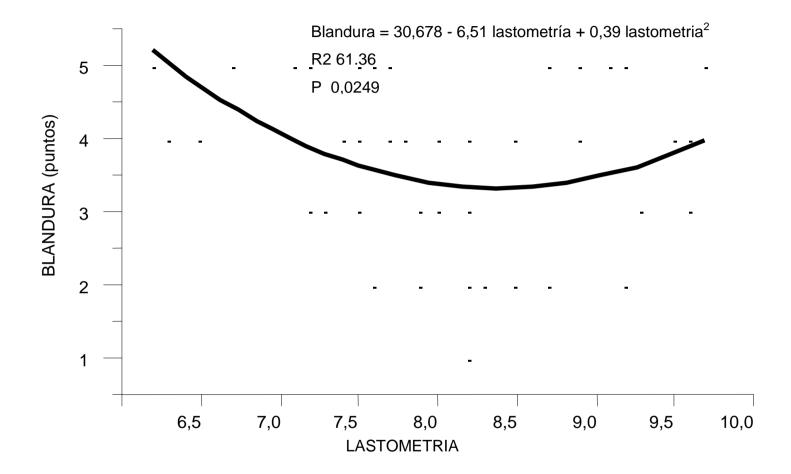


Grafico 13. Línea de regresión de la blandura en función de la lastometría de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.

B. EVALUACIÓN DE LAS CALIFICACIONES SENSORIALES DEL CUERO CAPRINO POR EFECTO DE LA COMPARACIÓN DE LA CURTICIÓN TRADICIONAL VERSUS LA CURTICIÓN ECOLÓGICA (FACTOR A)

1. Llenura

Los valores medios de llenura de los cueros caprinos no presentaron diferencias estadísticas según la prueba de Kruskall y Wallis, (P< 0.32), por efecto del sistema de curtición empleado, como se ve en el cuadro 7, observándose la mejor opción cuando se trabajó con el tratamiento T1, con una calificación media de 3,96 puntos, según la escala propuesta por Hidalgo, L. (2009), que se acerca a la condición de MUY BUENA del material, en tanto que las pieles del tratamiento T2, reportaron calificaciones ligeramente más bajas (3,67 puntos), pero sin embargo compartieron la misma calificación. Comprobando lo que manifiesta Adzet, J. (1985), que indica que mientras más rica es la estructura fibrilar del cuero mejor es la sensación de llenura de los cueros al tocarlos, este objetivo se consegue con la curtición tradicional que produce cambios de pH que exigen el uso de ácidos y de álcalis en mayor cantidad, que dan lugar a la generación de sales de calcio, de sodio, y de los iones del cromo más pesados que sus formas primitivas, por lo tanto existe un aumento neto de los cloruros y los sulfatos que luego son eliminados en el proceso de neutralizado, obteniéndose mayor compactación y elevando la condición de homogeneidad en la distribución de las fibras del colágeno.

Según las estadísticas descriptivas evaluadas, que se puede apreciar en el cuadro 8 y grafico 14, el intervalo de confianza al 95 % de llenura puede encontrarse entre 2 y 5, en el tratamiento T1, mientras que en el tratamiento T2, la media (3,67), podrá estar entre 2.1 y 5. 2, lo cual permite estimar un importante margen de calidad con una mejor tendencia a mejorar cuando se utiliza la curtición tradicional, como no existe diferencias según kruskall y Wallis el nivel equivale a un margen pequeño de error pero es debido a la dispersión de los resultados que se detectaron, y que se expresan en D.E igual 0,95 y 1,01, respectivamente para las pieles del tratamiento T1 y T2, lo cual denota una alta

Cuadro 7. EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS SENSORIALES DEL CUERO CAPRINO POR EFECTO DE LA COMPARACIÓN DE LA CURTICIÓN TRADICIONAL VERSUS LA CURTICIÓN ECOLOGICA (FACTOR A).

TIPOS DE CURTICIÓN

| VARIABLES SENSORIALES | TRADICIONAL | ECOLOGICA | Prob | CV | Criterio K-W | Decisión Estadística |
|-----------------------|-------------|-----------|--------|------|-----------------|-------------------------|
| Llenura (puntos). | 3,96 a | 3,67 a | 0.32 | 2,64 | 1,09 | ns |
| Blandura (puntos). | 3,25 a | 4,21 b | 0,0036 | 2,89 | 7,27 | ** |
| Redondez (puntos). | 4,17 a | 3,83 a | 0,2 | 2,27 | 2,4 | ns |

K-W. Criterio Kruskall-Wallis (X2 Calculado 0 H).

Referencia de calificación: 1 –s (baja); 3 a 4 (Buena); y 5 (Muy Buena). según Hidalgo, L. (2009).

^{**} Las diferencias son altamente significativas según Chi cuadrado P< 0.002 = 10.597.

ns: No existen diferencias significativas según Kruskall-Wallis.

ESTADÍSTICAS DESCRIPTIVAS PARA LLENURA DE LA Cuadro 8. COMPARACIÓN DE DOS DIFERENTES SISTEMAS DE CURTICIÓN (TRADICIONAL VERSUS ECOLÓGICO), EN **CUEROS CAPRINOS.**

| | SISTEMAS DE CURTICIÓN | | | |
|----------------------------|-----------------------|---------------------|--|--|
| ESTADÍSTICAS | | | | |
| | Curtición Tradicional | Curtición ecológica | | |
| | T1 | T2 | | |
| Media | 55,04 | 45,75 | | |
| Error típico | 1,62 | 1,04 | | |
| Mediana | 58,00 | 46,00 | | |
| Moda | 58,00 | 48,00 | | |
| Desviación estándar | 7,94 | 5,08 | | |
| Varianza de la muestra | 63,00 | 25,85 | | |
| Curtosis | -1,18 | -0,78 | | |
| Coeficiente de asimetría | -0,32 | 0,39 | | |
| Rango | 25,00 | 18,00 | | |
| Mínimo | 42,00 | 38,00 | | |
| Máximo | 67,00 | 56,00 | | |
| Suma | 1321,00 | 1098,00 | | |
| Cuenta | 24,00 | 24,00 | | |
| Nivel de confianza (95,0%) | 3,35 | 2,15 | | |

Fuente: Balla, J. (2010).

Chi cuadrada 11.93** para la prueba de Kruskall – Wallis 1 gl error p-valor:0.2965. Estadístico de Kruskal-Wallis (con corrección por empates): 1.090.

Las diferencias entre las medias no son significativas de acuerdo a Kruskall Wallis. Laboratorio de Control de Calidad de Curtipiel Martinez.

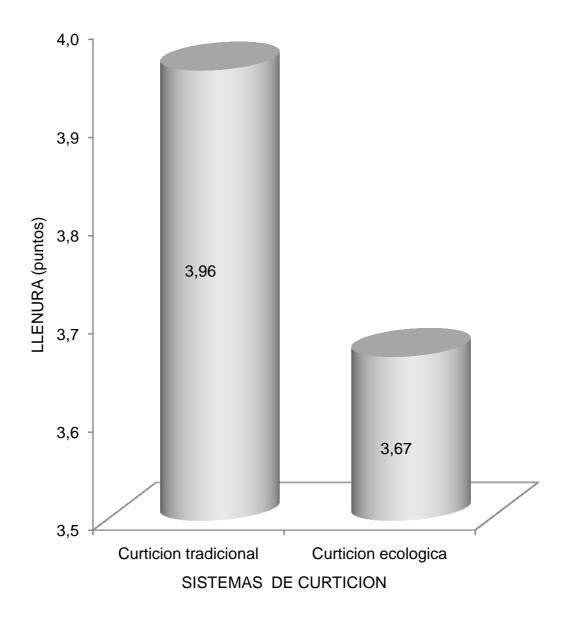


Gráfico 14. Llenura de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.

variabilidad en la información, en tanto que el valor de la asimetría fue ligeramente negativa para los dos casos (-0,57 y -0.08); es decir que los resultados de llenura se ubican hacia la izquierda de la media, mediana y moda, en tanto que la curtósis le corresponde a una deformación leptocúrtica para el caso de la curtición tradicional y una deformación platicúrtica para el caso de la curtición ecológica.

2. Blandura

El análisis de la blandura de los cueros caprinos, establece diferencias altamente significativas de acuerdo a la prueba de Kruskall – Wallis (P<0,0036), lo que permite apreciar que la utilización del tratamiento T1 nos proporciona una piel curtida de mejor calidad ya que la suavidad y la caída que tiene el cuero, es evidentemente más alta (4.21 puntos) tendiente a MUY BUENA, mientras que con el tratamiento T2 los cueros presentan una Blandura de 3,25 tendiente a BUENA, el intervalo de confianza para la media (µ), en, el tratamiento T1 oscila entre los límites de 1 y 5, con Mediana de 3 4.0 desviación estándar de 1,26, mientras que en el grupo del tratamiento T2 el Intervalo de confiabilidad (95 %), varía entre 3 y 5 con Mediana de 4, error típico de 0,16 y desviación estándar de 0,78. 3, variaciones que denotan suficiente confiabilidad en los resultados obtenidos, los mismos que se reportan en el cuadro 9 y gráfico 15, en el que se observa dos distintas distribuciones para cada uno de los casos ya que en el tratamiento T1 la asimetría es ligeramente positiva (0,05), más bien se acerca a la normalidad, mientras para las pieles del tratamiento T2 la asimetría es negativa (-0,40), es decir que los datos se dispersan hacia la izquierda de la media, mediana y moda, con una curtósis de 1,33 y 1,20 respectivamente y una distribución leptocúrtica.

Según la información reportada en http:// www.cueronet.com. (2009), se considera que la utilización de sales de cromo en una curtición tradicional que sigue la secuencia de pasos normales permite lograr un aumento de la plenitud, de la blandura, haciendo que la estructura del cuero sea más lubricada, aunque también está en relación a la basicidad alta que debe estar entre un 42 a 50 % más alta y a una temperatura entre los 50 y 60℃ lo cual permite un buen agotamiento del baño de engrase, sobre todo si se utiliza conjuntamente con un

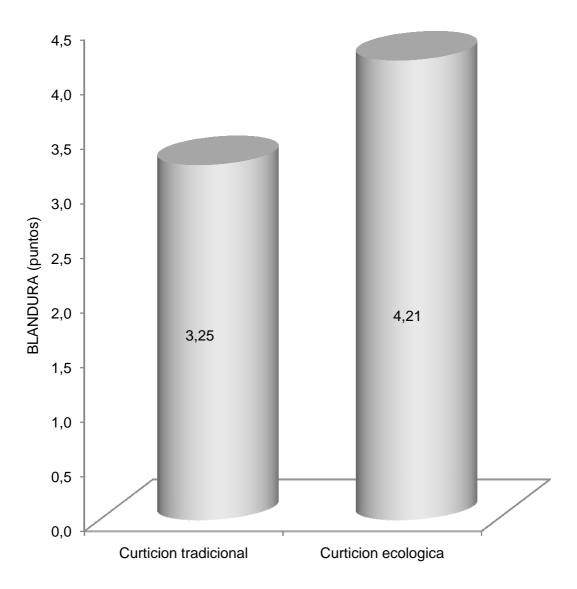
Cuadro 9. ESTADÍSTICAS DESCRIPTIVAS PARA BLANDURA DE LA COMPARACIÓN DE DOS DIFERENTES SISTEMAS DE CURTICIÓN (TRADICIONAL VERSUS ECOLÓGICO), EN CUEROS CAPRINOS.

| | SISTEMAS DE CURTICIÓN | | | | |
|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|--|--|--|
| ESTADISTICOS | Curtición tradicional T1 | Curtición ecológica T2 | | | |
| Media | 3,25 | 4,21 | | | |
| Error típico | 0,26 | 0,16 | | | |
| Mediana | 3,00 | 4,00 | | | |
| Moda | 2,00 | 5,00 | | | |
| Desviación estándar | 1,26 | 0,78 | | | |
| Varianza de la muestra | 1,59 | 0,61 | | | |
| Curtósis | -1,33 | -1,20 | | | |
| Coeficiente de asimetría | 0,05 | -0,40 | | | |
| Rango | 4,00 | 2,00 | | | |
| Mínimo | 1,00 | 3,00 | | | |
| Máximo | 5,00 | 5,00 | | | |
| Suma | 78,00 | 101,00 | | | |
| Cuenta | 24,00 | 24,00 | | | |
| Nivel de confianza (95,0%) | 0,53 | 0,33 | | | |

Fuente: Balla, J. (2009).

Chi cuadrada 11.85** para la prueba de Kruskall – Wallis 1 g.l. error p-valor 0.070. Estadístico de Kruskal-Wallis (con corrección por empates): 6,75.

Las diferencias entre las medias no son significativas de acuerdo a Kruskall Wallis. Laboratorio de Control de Calidad de Curtipiel Martínez.



TIPOS DE CURTICION

Gráfico 15. Blandura de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.

enmascarante que permite la disminución de la reactividad que obtenga con la fibra de la piel, con lo que se puede decir que los cueros del proceso ecológico poseen una cantidad menor de cromo comparada a los cueros de la curtición tradicional. Hidalgo, L. (2004), por su parte manifiesta que todo recurtiente orgánico podría funcionar adecuadamente para obtener buenos resultados, sin embargo, además manifiesta que la calificación de 1 corresponde a cueros con una blandura bastante dura y sin caída; 5 corresponde a una mayor blandura, es decir un cuero totalmente suave y sumamente caído y que números intermedios denotarán blandura y caída con escala de duro a suave y de ninguna caída a sumamente caída.

3. Redondez

Con la utilización de diferentes procesos de curtición (tradicional vs ecológico), de cueros de cabra se reportó un promedio general de redondez de 3,81 puntos y un coeficiente de variación de 2,64%, es decir que la dispersión de los datos dentro de cada método de curtición es aceptable y demuestra un manejo de laboratorio efectivo y confiable; estableciéndose que al trabajar con el tratamiento T1 se permitió la mayor redondez de la investigación que fue de 4.17 puntos, y calificación de Muy buena de acuerdo a la escala propuesta por Hidalgo, L. (2009), sin presentar diferencias significativas de acuerdo a la prueba de Kruskall Wallis (P< 0.24), en comparación con el tratamiento T2, cuyo valor medio fue de 3,83 puntos y calificación de Buena, de acuerdo a la mencionada escala, los mismos que se reportan en el cuadro 10 y gráfico 16.

Esto posiblemente se deba a lo manifestado por Soler, J. (2005), quien indica que la curtición tradicional provoca el aumento del aprovechamiento de los grupos carboxílicos del colágeno y permite que el cromo ingrese en su totalidad entre las fibras del colágeno dotándole de un mejor poder de enriquecimiento en la estructura fibrilar del colágeno, y por lo tanto al existir mayor utilización de un porcentaje de cromo a ser compensado en el proceso de curtido da como resultado mayores calificaciones para redondez, como se indica en el cuadro 10, lo que incide en el mejoramiento de la calidad en la curvatura o arqueo de los

Cuadro 10. ESTADÍSTICAS DESCRIPTIVAS PARA LA REDONDEZ DE LA COMPARACIÓN DE DOS DIFERENTES SISTEMAS DE CURTICIÓN (TRADICIONAL VERSUS ECOLÓGICO), ΕN **CUEROS CAPRINOS.**

| | SISTEMAS [| DE CURTICION |
|----------------------------|-----------------------|---------------------|
| ESTADÍSTICAS | Curtición tradicional | Curtición ecológica |
| | T1 | T2 |
| Media | 4,17 | 3,83 |
| Error típico | 0,20 | 0,17 |
| Mediana | 4,00 | 4,00 |
| Moda | 5,00 | 4,00 |
| Desviación estándar | 0,96 | 0,82 |
| Varianza de la muestra | 0,93 | 0,67 |
| Curtosis | 0,17 | -0,39 |
| Coeficiente de asimetría | -1,00 | -0,19 |
| Rango | 3,00 | 3,00 |
| Mínimo | 2,00 | 2,00 |
| Máximo | 5,00 | 5,00 |
| Suma | 100,00 | 92,00 |
| Cuenta | 24,00 | 24,00 |
| Nivel de confianza (95,0%) | 0,41 | 0,34 |

Fuente: Balla, J. (2009).

Chi cuadrada 11.15** para la prueba de Kruskall – Wallis 1 g.l. error p-valor 0,12. Estadístico de Kruskal-Wallis (con corrección por empates): 2,40.

Las diferencias entre las medias no son significativas de acuerdo a Kruskall Wallis. Laboratorio de Control de Calidad de Curtipiel Martínez.

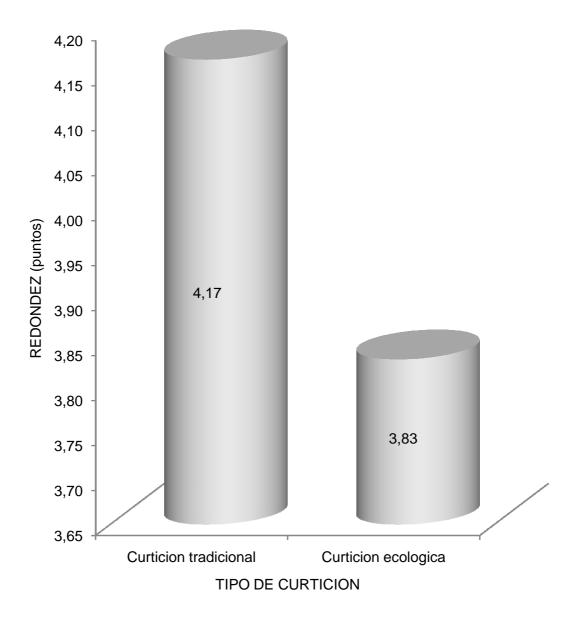


Gráfico 16. Redondez de la comparación de dos diferentes sistemas de curtición (tradicional versus ecológico), en cueros caprinos.

cueros para convertirlos en un material noble que será utilizado en la confección de calzado. El intervalo de confianza para la media (4,17), en los cueros del tratamiento T1 (curtición tradicional) oscila entre los límites, 2 y 5 con mediana de 4 y desviación estándar de 0,96, mientras que en el grupo del tratamiento T2 el Intervalo de confiabilidad al 95 %, varía entre 2.1 y 5 con mediana de 4 y error típico de las medias de 0,17, variaciones que denotan suficiente confiabilidad para los resultados, en el que se observa dos distribuciones de los valores por debajo de la media, mediana y moda, respectivamente, denotando una asimetría negativa de -1 y - 0.19, que se aleja hacia la izquierda de la normalidad, además los resultados presentan una curtósis de 0,17 y 0,39, es decir que el apuntamiento infiere una deformación en forma platicúrtica.

C. EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL CUERO CAPRINO POR EFECTO DE LOS ENSAYOS (FACTOR B)

1. Resistencia a la tensión

Las medias registradas de la resistencia a la tensión en función de los 3 ensayos consecutivos de la curtición de las pieles caprinas, evidenciaron diferencias estadísticamente significativas (P<.001), observándose los mejores resultados en los reportes del ensayo 3 con medias de 160.63 N/cc, seguida por los cueros del ensayo 2 (150,75N/cc.), para por último ubicarse los cueros del ensayo 1, con valores medios de 141.54 N/cc, como se ve en el cuadro 11. En el análisis de estos resultados y tomando en cuenta que se trabajo sobre condiciones homogéneas de materia prima y procesamiento la superioridad presente en el ensayo 3 puede deberse a que a medida que se va realizando los diferentes proceso de curtición, se va adquiriendo experiencia lo cual influye en la calidad física de los cueros. Finalmente se puede manifestar que la resistencia a la tensión de los tres ensayos reportan datos sobre los parámetros de calidad que exige las normas IUP 20(1994), que señala como mínimo 140 N/cc, para considerar que se ha producido una materia prima que soporte presiones de trabajo sin daño en la superficie en el momento del montado y desmontado del cuero en la fabricación del calzado.

Cuadro 11. EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL CUERO CAPRINO POR EFECTO DEL TIPO DE ENSAYO EN LA COMPARACIÓN DE LA CURTICIÓNTRADICIONAL VERSUS LA CURTICIÓN ECOLOGICA (FACTOR B).

| VARIABLES FÍSICAS | ENSAYOS | | | _ | | |
|---------------------------------|---------|---------|----------|--------|------|------|
| VARIABLES FISICAS | 1 | 2 | 3 | Prob. | Sx B | Sign |
| | ı | | <u> </u> | | | |
| Resistencia a la tensión (N/cc) | 150,75b | 154,69b | 160,63a | 0,0007 | 1,73 | ** |
| Porcentaje de elongación (%) | 48,13a | 50,88a | 52,19a | 0,22 | 1,66 | ns |
| Lastometria (mm) | 8,24a | 7,53a | 8,14b | 0,01 | 0,17 | * |

Prob: probabilidad.

CV: Coeficiente de variación.

Medias con letras iguales no difieren significativamente de acuerdo a Duncan P<0.05.

Elaborado: Balla, J. (2009).

^{**} Altamente significativo.

2. Porcentaje de elongación

Las medias de los tratamientos para el porcentaje de elongación no presentaron diferencias estadísticas (P>0,22), por efecto de los diferentes ensayos efectuados en el desarrollo de la investigación, aunque aleatoriamente se pudo observar una cierta superioridad numérica en los cueros del tercer ensayo con medias de 52.19%, seguidas por las medias del ensayo 2 con valores de 50.88%, para por ultimo ubicarse los cueros del ensayo 1 con una elongación de 48,13%, con lo que podemos establecer que como los diferentes ensayos fueron realizados en condiciones tanto medioambientales, como de procedencia de la materia prima similares, las diferencias numéricas evidenciadas solo pudieron deberse factores que no se pudo controlar como son: la mala conservación de la piel, falta de precisión tanto manual como en los procesos mecánicos (velocidad y tiempo de rodaje de los bombos) de curtición de la piel. Aunque es necesario establecer que el limite permitido por la norma IUP 9 (1985), infiere como valor referencial 40% antes de presentar el primer daño en la superficie del cuero, podremos ver que pese a esto en los tres ensayos se superó ampliamente estos límites.

3. Lastometría

Las medias registradas de la lastometría de la curtición tradicional versus la curtición ecológica del cuero caprino en los ensayos 1, 2 y 3 fueron de 8,24; 7,53 y 8,14 mm. respectivamente, observándose una cierta superioridad en los cueros del ensayo 1 seguida de los cueros del ensayo 3 para finalmente ubicarse los cueros del ensayo 2, entre los cuales además se presentó diferencias estadísticamente significativas (P<0.01). Sin embargo de ello, podemos manifestar que según el laboratorio de Control de Calidad de Curtipiel Martínez LACOMA (2008), de la ciudad de Ambato, quien reporta que para considerar cueros de calidad aptos para la confección de calzado, en el que se necesita de materia prima bastante flexible para que se acomode a la forma y movimiento del pie, no deben ser inferiores a 7.30 mm, de acuerdo a la Norma INEN 555 (1981), valores que si se alcanzaron y superaron en los tres ensayos consecutivos.

D. EVALUACIÓN DE LAS CALIFICACIONES SENSORIALES DEL CUERO CAPRINO POR EFECTO DE LOS ENSAYOS (FACTOR B)

1. Llenura

En la evaluación de la llenura que se describe en el cuadro 12, no se registraron diferencias estadísticamente significativas (P<0.01), entre las medias de los tratamientos por efecto de los ensayos consecutivos, sin embargo se estableció una cierta superioridad numérica hacia los cueros del ensayo 2 con una puntuación de 4,0, y calificación de Muy Buena de acuerdo a la escala propuesta por Hidalgo, L. (2009), en tanto que en los ensayos 1 y 3 estas calificaciones descendieron ligeramente a 3,69 y 3,7 puntos respectivamente y calificaciones de Buena para ambos casos, de acuerdo a la mencionada escala, Estos resultados pueden deberse a que las condiciones de trabajo para cada uno de los ensayos fueron similares como también el sistema de materia prima y la procedencia de los productos químicos empleados en la formulación de la curtición y hay que recordar que como estos no cambian en los dos casos si no que la diferencia es marcada únicamente por la sustitución del piquelado para el caso de la curtición ecológica, es lógico proyectarnos a que no debían existir diferencias entre los ensayos.

2. Blandura

Las medias de la condición de arqueo o curvatura del cuero caprino por efecto de los ensayos consecutivos, no evidenciaron diferencias significativas de acuerdo a la prueba de Kruskall Wallis, sin embargo aleatoriamente en los cueros del ensayo 3 se pudo determinar una cierta superioridad numérica con calificaciones de 3,88 puntos y condición cercana a Muy Buena es decir cueros con suficiente suavidad y caída para poder ser utilizados en la confección de calzado que por ser artículos de uso diario si no presentan estas características pueden inclusive causar daños en el pie del usuario, a continuación se ubicaron los cueros del ensayo 1 y 2 con medias de 3,63 y 3,69 puntos y también calificación cercana a Muy buena de acuerdo a la mencionada escala, pudiéndose observar con estos

Cuadro 12. EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS SENSORIALES DEL CUERO CAPRINO POR EFECTO DEL TIPO DE ENSAYO EN LA COMPARACIÓN DE LA CURTICIÓNTRADICIONAL VERSUS LA CURTICIÓN ECOLOGICA (FACTOR B).

TIPOS DE ENSAYO

| VARIABLES | 1 | 2 | 3 | Prob | Sx | Sig. |
|---------------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| Llenura, (puntos). | 3,69a | 4,00a | 3,75a | 0,64 | 1,71 | ns |
| Blandura, (puntos). | 3,69a | 3,63a | 3,88a | 0,79 | 0,27 | ns |
| Redondez, (puntos). | 4,06a | 3,94a | 4,00a | 0,93 | 0,23 | ns |

K-W. Criterio Kruskall-Wallis (X2 Calculado 0 H).

Referencia de calificación:

^{**} Las diferencias son altamente significativas según Chi cuadrado P< 0.002 = 5.85.

ns: No existen diferencias significativas según Kruskall-Wallis.

^{1 –2 (}baja).

³ a 4 (Buena).

^{5 (}Muy Buena). según Hidalgo, L. (2009).

reportes que al ser una investigación realizada dentro de un ambiente controlado como es el Laboratorio de pieles y tratar de estandarizar los tiempos y velocidades de los procesos tanto para la curtición ecológica como para la tradicional, la superioridad presentada en uno u otro ensayo solo pudo deberse a condiciones externas de la investigación y que lastimosamente no pudieron ser controladas en su totalidad como son: el tipo y tiempo de conservación de la piel, los defectos mecánicos y sobre todo la procedencia de la materia prima, pero sin embargo se cumple con lo expuesto anteriormente que indica que ha medida que vamos repicando la investigación se consigue los mejores resultados (ensayo 3).

3. Redondez

La calidad de los cueros caprinos en lo que tiene que ver con redondez no evidenciaron diferencias significativas entre los diferentes sistemas de curtición empleado, por efecto de los ensayos consecutivos, aunque numéricamente se puede observar que como respuesta al desarrollo de los ensayos consecutivos se puede observar una ligera superioridad numérica hacia los cueros del ensayo 1 con calificaciones de 4,06 puntos y condición de Muy buena, seguida de los cueros del ensayo 3 (4 puntos), para por último ubicarse los cueros del ensayo 2 que reportaron las calificaciones mas bajas de la investigación con medias de 3,94 puntos, pero pese a esto las calificaciones están cercanas a muy Buena, para los 3 ensayos.

De lo expuesto anteriormente se puede indicar que el efecto que presentaron los ensayos consecutivos no alteró las valoraciones las características sensoriales del cuero caprino lo que pudo deberse a que en el desarrollo de la investigación procuramos seguir las indicaciones del director de tesis como también las especificaciones técnicas de la literatura investigada y siempre tomamos en cuenta que al ser un proceso bastante innovador la precisión fue uno de los factores que mas se debió tomar en cuenta ya que como recordamos los procesos de producción en los dos sistemas de curtición son iguales lo único que varia es el orden de ello y la eliminación del piquelado que es el proceso mas contaminante dentro de la curtición.

E. ANALISIS ECONÓMICO DEL CUERO CAPRINO

1. Costos de producción

Los costos de producción de la curtición de cuero caprino, iniciándose desde la recepción de pieles, la curtición tanto en forma tradicional como ecológica y el acabado en húmedo varió en función del sistema de curtición empleado, por lo que para la utilización de la curtición tradicional se registraron egresos de 143,2 USD en comparación de la curtición ecológica que estableció costos de producción de 140,3 USD; con lo que se puede calcular un costo por pie cuadrado de cuero caprino de 0,92 y 0,77 USD, en su orden.

2. Beneficio/costo

El beneficio/costo (B/C) que resultó de la comparación de la curtición tradicional vs la curtición ecológica como se ve en el Cuadro 13, determinó que los ingresos totales por efecto de venta de lana y cuero correspondieron a \$ 172,5, para la curtición tradicional y \$199,8, para la ecológica, con lo cual se pudo obtener para el primer caso una utilidad de 20%, ya que el beneficio costo fue de 1,20 o lo que es lo mismo decir que por cada dólar invertido se tiene una ganancia de 20 centavos y de 44% para el segundo caso, cuyo benéfico costo fue de 1,40; y que se constituye el mejor resultado de la experimentación

Sin embargo cabe señalar que estos márgenes de rentabilidad son apreciables, si se considera que el tiempo empleado en los procesos tanto de ribera como de curtición es relativamente corto y que corresponde a 42 días de proceso efectivo (sin considerar el tiempo que se utilizó en las pruebas preliminares, estandarización de métodos, análisis de resultados en el laboratorio y evaluaciones estadísticas), por lo tanto debe reconocerse que la inversión en producir cueros caprinos con buenas características como las de la presente investigación permite una recuperación económica más rápida, menos riesgoso y sobe todo genera trabajo.

Cuadro 13. ANALISIS ECONOMICO DEL CUERO CAPRINO.

| PROPUCTO | CANTIDAD | C.UNITARIO | COSTO | T1 | T2 | |
|--------------------------------------|-------------|------------|--------------|--------|--------|--|
| PRODUCTO | gr | Kg | TOTAL | | | |
| Pieles | 48 | 3,00 | 144,00 | 72,00 | 72,00 | |
| Tensoactivo | 145 | 2,30 | 0,33 | 0,17 | 0,17 | |
| Paradene 2A | 344 | 2,65 | 0,91 | 0,46 | 0,46 | |
| Reverzin G.A | 95 | 4,62 | 0,44 | 0,22 | 0,22 | |
| Na2S | 2899,5 | 1,20 | 3,48 | 1,74 | 1,74 | |
| BAC.D.T 200 | 91,5 | 3,80 | 0,35 | 0,17 | 0,17 | |
| Ca (OH)2 | 3146 | 0,30 | 0,94 | 0,47 | 0,47 | |
| NaCl | 6565,5 | 0,20 | 1,31 | 0,66 | | |
| NaCOOH | 934, | 1,28 | 1,20 | 0,60 | 0,60 | |
| NaHSO3 | 770, | 0,93 | 0,72 | 0,36 | 0,36 | |
| P.Rindente | 308, | 1,54 | 0,47 | 0,24 | 0,24 | |
| Aminopal Ls | 650, | 3,62 | 2,35 | 1,18 | 1,18 | |
| Naptalen-sulfonico | 3170, | 3,14 | 9,95 | 4,98 | 4,98 | |
| Dispersante | 1270, | 3,80 | 4,83 | 2,41 | 2,41 | |
| R. Fenolico | 1270, | 2,20 | 2,79 | 1,40 | 1,40 | |
| G Sulfitada | 1317,5 | 3,32 | 4,37 | 2,19 | 2,19 | |
| Fungicida | 327 | 5,20 | 1,70 | 0,85 | 0,85 | |
| Acido formico | 100 | 2,50 | 0,25 | 0,13 | 0,13 | |
| Anilina Negra | 1592,5 | 14,00 | 22,30 | 11,15 | 11,15 | |
| Sulfato de cromo | 910 | 3,98 | 3,62 | 1,81 | 1,81 | |
| A.Lickerlipo-derm S.A | 2730 | 3,00 | 8,19 | 4,10 | 4,10 | |
| Amberoil Zp (A.crudo) | 227,5 | 3,30 | 0,75 | 0,38 | 0,38 | |
| HCOOH | 2210 | 2,04 | 4,51 | 2,25 | | |
| Melio Brand K | 400,0 | 6,73 | 2,69 | 1,35 | 1,35 | |
| Mekio Resin K-483 | 600, | 6,55 | 3,93 | 1,97 | 1,97 | |
| Catlofin Black cc | 400, | 6,90 | 2,76 | 1,38 | 1,38 | |
| P.P.E Shading Black | 400, | 7,44 | 2,98 | 1,49 | 1,49 | |
| Aqualen Top G.C-2031 | 800, | 10,05 | 8,04 | 4,02 | 4,02 | |
| Melio Wax-180 | 120, | 5,30 | 0,64 | 0,32 | 0,32 | |
| Andertan PGN | 1000, | 5,31 | 5,31 | 2,66 | 2,66 | |
| Negro Primacin 143F | 1000, | 3,72 | 3,72 | 1,86 | 1,86 | |
| Amollan | 160, | 3,16 | 0,51 | 0,25 | 0,25 | |
| Lijada | 36, | 0,50 | 18,00 | 9,00 | 9,00 | |
| Planchada | 36, | 0,25 | 9,00 | 4,50 | 4,50 | |
| Molliza | 36, | 0,25 | 9,00 | 4,50 | 4,50 | |
| TOTAL EGRESOS | | | | 143,2 | 146,3 | |
| Venta de pelo (Kg) | 39 | 0,5 | 9,75 | 9,75 | 9,75 | |
| Costo pie ² curtido | | | | 0,92 | 0,77 | |
| Costo comercial pie ² | 1,05 | | | 1,05 | 1,05 | |
| Superficie de cuero pie ² | 48 cueros | 336 | | 155 | 181 | |
| Venta cueros | | | | 162,75 | 190,05 | |
| TOTAL DE INGRESOS | | | | 172,5 | 199,8 | |
| BENEFICIO COSTO | | | | 1,20 | 1,40 | |
| Fuente: Balla J. (2009) | | | | | | |

Fuente: Balla, J. (2009).

V. CONCLUSIONES

- Técnicamente es más aconsejable curtir pieles caprinas en forma tradicional si se quiere obtener una mejor tensión (161,3 N/cc), una buena elongación (55,04 %) y una alta distención (8,49 mm), que son características necesarias para la confección de calzado.
- 2. Al curtir los cueros en forma tradicional se mejora la llenura (3,96 puntos) y redondez (4,17 puntos), lo que hace de la badana un material saturado de cromo entre las fibras colagénicas, que no se deforma con el uso diario pero que puede producir una ligera molestia al usuario.
- 3. Los mejores resultados en blandura fueron registrados en los cueros curtidos en forma ecológica con calificaciones de 4,21 puntos y que se acercan a la calificación de Muy Buena, es decir cueros con bastante suavidad y caída.
- 4. El mejor beneficio costo fue evidenciado en las pieles curtidas en forma ecológica (1,40); ya que, reportó una ganancia del 40%, que basándonos en la inestabilidad económica del país es más segura y su recuperación es más rápida.
- 5. Con la curtición ecológica los resultados tanto para los análisis físicos como para los análisis sensoriales superaron los valores mínimos establecidos por las normas IUP necesarios para fabricar cueros para calzado, disminuyendo el impacto ambiental, ya que no se utilizó el acido sulfúrico en el pelambre, que es el mayor producto contaminante dentro del proceso de curtición.
- 6. Después del análisis total de la producción de cueros caprinos se concluye que resulta más ventajoso curtir en forma ecológica, ya que a más de conseguir un beneficio costo alto estamos preservando el medio ambiente, al no utilizar ácidos fuertes.

VI. RECOMENDACIONES

De acuerdo a las conclusiones reportadas se puede recomendar:

- 1. Curtir pieles caprinas en forma tradicional si se desea obtener cueros con óptimas resistencias físicas y elevadas calificaciones sensoriales, que son condiciones necesarias para la confección de calzado.
- 2. Trabajar con pieles caprinas curtidas en forma ecológico ya que proporcionan un material con las características necesarias para obtener calzado de óptima calidad y cualidades similares al de la curtición en forma tradicional, con mejores tiempos de producción, productividad, menor cantidad de productos, mayores utilidades y sobre todo empleando técnicas más limpias que disminuyen el impacto ambiental.
- 3. Se recomienda incursionar en este tipo de producción ya que en el país en la actualidad se exige obtener el permiso ambiental en el cual se contemple el estudio de sistemas alternativos de producción con la aplicación de tecnologías limpias que disminuyan la contaminación de los vertidos líquidos, sólidos y gaseosos que se descargan hacia los efluentes de los sitios circundantes de una curtiembre.

VII. LITERATURA CITADA

- ADZET J. 1985. Química Técnica de Tenería. 1a ed. Igualada, España. Edit.
 Romanya-Valls. pp. 1.103,189 206.
- ASOCIACION NACIONAL DE CURTIDORES DEL ECUADOR. (ANCE).
 2002. Conferencias sobre procesos de curtición de la Asociación Nacional de Curtidores. 1a ed. Ambato, Ecuador. sl. pp. 1-21.
- 3. ARTIGAS, M. 1987. Manual de Curtiembre. Avances en la curtición de pieles. 2a ed. Barcelona-España. Edit. Latinoamericana. pp. 24 -52.
- ASOCIACIÓN QUÍMICA ESPAÑOLA DE LA INDUSTRIA DEL CUERO AQEIC 1988. Ponencias de curtiembre y acabado del cuero-Curso-Taller. 1a ed. Barcelona España. sl. pp. 12 – 26.
- 5. BACARDIT, A. 1985. El acabado del cuero. 1a ed. Igualada, España. Edit. CETI. pp. 15-56.
- 6. BÜHLER, B. 1990. Como hacer trabajos en cuero para talabartería. 2a ed. Edit. Kapelusz. pp. 42, 53, 69,87.
- CÓRDOVA, R. 1999. Industria del proceso químico. 2a ed. Madrid, España. Edit. Dossat, S.A. pp 42 – 53.
- ECUADOR, ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO (ESPOCH). 2007. Estación Meteorológica, Facultad de Recursos Naturales. Riobamba, Ecuador.
- GRAVES R. 1987. La materia prima y su conservación. 2 a. ed. Igualada, España. Edit. Karpeluz. pp. 12 -41.

- HIDALGO, L. 2004. Texto básico de Curtición de Pieles. 2a ed.
 Riobamba, Ecuador. Edit. ESPOCH. pp. 52 -103.
- 11. HIDALGO, L. 2009. Escala de calificación para las características sensoriales del cuero ovino con efecto manchado.
- 12. HILLL, R. 1989. Licores Residuales de Curtición. 3a ed. Igualada, España. Edit. Peruco. pp. 8 -23.
- 13. http://www.conama.cl. 2008. Baccarditt, A. Procesos de curtición de alto agotamiento.
- 14. http://www.cueronet.htm. 2008. Benítez, J. Caracterización de los cueros caprinos.
- 15. http://www.info@cueronet.com. 2008. Bosmediano, A. Impacto al ambiente.de una curtiembre.
- 16. http://www.cueronet.tecnica.com. 2008. Bosmediano, A. pH y sus características.
- 17. http://www.monografias.com. 2008. Bosmediano, A. Dividido de las pieles encaladas.
- 18. http://www.cueronet.curticion.com. 2008. Diaz, P. Concepto y operaciones utilizadas en la curtición.
- 19. http://www.cueronet.net. 2008. Diaz, P. Opciones de prevención de la contaminación.

- 20. http://www.inepublicaciones.gob.mx.
 2008. Díaz, P. Técnicas del procesamiento de curtición con cromo.
- 21. http://www.sofofa.cl. 2008. Díaz, P. Generación de recursos y aspectos ambientales.
- 22. http://www.cueronet.com. 2008. Estrada, A. Buenas prácticas de rehusó de cromo.
- 23. http://www.fai.unne.edu.ar. 2008. Genovés, P. El salado en seco de los cueros caprinos.
- 24. http://www.flujogramadespiquelado.com. 2008. Lozada, J. Procedimiento de la Curtición con cromo.
- 25. http://www.cueronet.pielescaprinas. com. 2008. Libreros, P. Análisis de las Corrientes de residuos de curtiembres.
- 26. http://www.fai.unne.edu. 2008. Libreros, P. Etapas del procesamiento del piquelado de pieles caprinas.
- 27. http://www.cueronettecnica.com. 2008. Libreros, P. Curtición tradicional de pieles caprinas.
- 28. http://www.virtualcentre.org. 2008. Libreros, P. Partes constitutivas de la piel caprina.
- 29. http://www.inepublicaciones.gob.mx. 2008. Lozada, J. Estudio del Comportamiento de cromo en el medio ambiente.

- 30. http://www.info@cueronet.com. 2008. Lozada, J. Procesos de post curtición de pieles caprinas.
- 31. http://www.org.mtas.es. 2008. Libreros, J. Sustitución de cromo por otros agentes.
- 32. http://www.web.idrc.com. 2008. Libreros, J. La curtición ecológica de pieles caprinas
- 33. http://www.web.idrc.ca.net. 2008. Recomendaciones IUE, IUP y LULTCS sobre tecnologías limpias para la producción de cuero.
- 34. http://www.ine.gob.mx. 2008. Soler, J. Efluentes residuales provenientes de las curtiembres.
- 35. http://www.cueronet.conservacion.htm. 2008. Soler, J. Mecanismos de curtición con cromo.
- 36. http://www.definicion.org/curtido. 2008. Soler, J. Procesos de curtición de pieles caprinas.
- 37. http://www.sofofaambiente.cl.2008. Soler, J. Química de las soluciones de cromo.
- 38. http://www.definicion.curtido.org. 2008. Vásquez, M. Metodología de la curtición libre de cromo.
- 39. LACERCA, M. 1993. Curtición de Cueros y Pieles. 1a ed. Buenos Aires, Argentina. Edit. Albatros. pp 1 10.

- 40. LULTCS, W. 1988. Physical Testing Commission. J. soc. 2a ed. Texas, Estados Unidos. Edit. Leather Techno. Chem. . pp 4- 22.
- 41. SIEGUEL, N. 1982. Métodos estadísticos para variables no parametricas, 1 a ed. Santiago de Chile, Chile. se. pp 45, 52,58.
- 42. SOLER, J. 2005. Procesos de curtidos. 2da ed. Catalunya. España. Edit. CETI. pp 3, 5, 4523, 25, 49,80.
- 43. THORSTENSEN, E. y NOSTRAND, N. 2002. El cuero y sus propiedades en la industria. 2a ed. Paris, Italia, Edit. Interamericana. pp. 295 -325.

ANEXOS

Anexo 1. Resistencia a la tensión de los cueros caprinos en la curtición tradicional versus la curtición ecológica.

a. Resultados experimentales

| Tipos de Repeticiones | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|--------|
| Curtición | Ensayos | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | suma | media |
| T1 | E1 | 160 | 162 | 165 | 154 | 152 | 151 | 148 | 158 | 1250 | 156,25 |
| T1 | E2 | 163 | 162 | 158 | 157 | 142 | 159 | 167 | 169 | 1277 | 159,63 |
| T1 | E3 | 171 | 158 | 153 | 169 | 172 | 168 | 175 | 179 | 1345 | 168,13 |
| T2 | E1 | 143 | 150 | 142 | 141 | 143 | 141 | 152 | 150 | 1162 | 145,25 |
| T2 | E2 | 148 | 156 | 158 | 140 | 143 | 149 | 153 | 151 | 1198 | 149,75 |
| T2 | E3 | 149 | 158 | 160 | 162 | 143 | 145 | 152 | 156 | 1225 | 153,13 |

b. Análisis de varianza de la resistencia a la tensión

| Fuente de . | | Suma de . | Cuadrado | | fisher tabular | | _ D.E. |
|--------------|----------|-----------|----------|-------|----------------|------|--------|
| Variación | libertad | Cuadrados | medio | calc | 0,05 | 0,01 | |
| Total | 47 | 4567,0 | 97,2 | | | | |
| tratamientos | 3 | 2564,9 | 855,0 | 18,26 | 2,8 | 1,10 | ** |
| Factor A | 1 | 1716,0 | 1716,0 | 36,65 | 4,1 | 1,11 | ** |
| Factor B | 2 | 790,8 | 395,4 | 8,44 | 3,2 | 1,15 | ** |
| Error | 44 | 2060,2 | 46,8 | | | | |

c. Separación de medias según Duncan resistencia a la tensión

| Factor A | Media | Rango | M ord | RMD | RSD | LIS | _ |
|----------------|-----------------|------------|-----------------|-------------|-------------|---------------|--------|
| T1 | 161.33 | а | 145,25 | 3,56 | 5,02 | 140,23 | a |
| T2 | 149.38 | b | 149,38 | | | | b |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| Factor B | Media | Rango | M ord | RMD | RSD | LIS | _ |
| Factor B A1 | Media 150,75 | Rango b | M ord 150,75 | RMD 3,56 | RSD 6,14 | LIS 144,61 | а |
| | | | | | | | a a |

Anexo 2. Porcentaje de elongación del cuero caprino en la curtición tradicional versus la curtición ecológica.

a. Resultados experimentales

| Tipos de Repeticiones | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|---------|----|----|-----|----|----|----|-----|------|------|-------|
| Curtición | Ensayos | | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | suma | media |
| T1 | E1 | 50 | 56 | 59 | 58 | 42 | 43 | 58 | 51 | 417 | 52,13 |
| T1 | E2 | 62 | 63 | 59 | 63 | 51 | 65 | 43 | 49 | 455 | 56,88 |
| T1 | E3 | 58 | 62 | 65 | 67 | 58 | 51 | 43 | 45 | 449 | 56,13 |
| T2 | E1 | 48 | 40 | 41 | 47 | 48 | 45 | 44 | 40 | 353 | 44,13 |
| T2 | E2 | 42 | 49 | 50 | 48 | 47 | 41 | 40 | 42 | 359 | 44,88 |
| T2 | E3 | 43 | 49 | 51 | 53 | 56 | 55 | 41 | 38 | 386 | 48,25 |

b. Análisis de varianza del porcentaje de elongación

| Fuente de . | Grados de | Suma de . | Cuadrado | Fisher | Fisher tabular | | D.E. |
|--------------|-----------|-----------|----------|--------|----------------|------|------|
| Variación | libertad | Cuadrados | medio | calc | 0,05 0,01 | | = |
| Total | 47 | 3079,48 | 65,52 | | | | |
| tratamientos | 3 | 1217,60 | 405,87 | 9,37 | 2,82 | 1,13 | ** |
| Factor A | 1 | 1036,021 | 1036,02 | 23,92 | 4,06 | 1,13 | ** |
| Factor B | 2 | 137,54 | 68,77 | 1,59 | 3,21 | 1,32 | * |
| Error | 44 | 1905,92 | 43,32 | | | | |

c. Separación de medias según Duncan de la elongación

| Factor A | Media | Rango | M ord | RMD | RSD | LIS | _ |
|----------|-------|-------|-------|------|------|-------|--------------|
| T1 | 55,04 | а | 55,04 | 3,56 | 4,84 | 50,20 | – a |
| T2 | 45,75 | b | 45,75 | | | | b |
| | | | | | | | |
| Factor B | Media | Rango | M ord | RMD | RSD | LIS | |
| A1 | 48,13 | а | 48,13 | 3,56 | 5,93 | 42,20 | а |
| A2 | 50,88 | а | 50,88 | 3,21 | 5,34 | 45,53 | а |
| A3 | 52,19 | а | 52,19 | | | | а |

Anexo 3. Lastometría del cuero caprino de la curtición tradicional versus la curtición ecológica.

a. Mediciones experimentales

| Tipos de Repeticiones | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| Curtición | Ensayos | I | II | Ш | IV | V | VI | VII | VIII | suma | media |
| T1 | E1 | 8,50 | 7,90 | 8,30 | 8,20 | 8,90 | 9,10 | 9,50 | 8,20 | 68,60 | 8,58 |
| T1 | E2 | 8,00 | 7,50 | 7,70 | 6,50 | 7,90 | 8,20 | 8,70 | 9,30 | 63,80 | 7,98 |
| T1 | E3 | 9,70 | 9,60 | 8,90 | 8,70 | 7,60 | 9,20 | 8,50 | 9,20 | 71,40 | 8,93 |
| T2 | E1 | 8,70 | 9,60 | 7,50 | 7,70 | 7,60 | 7,10 | 7,80 | 7,20 | 63,20 | 7,90 |
| T2 | E2 | 7,50 | 7,10 | 8,20 | 6,50 | 6,20 | 6,30 | 7,50 | 7,30 | 56,6 | 7,04 |
| T2 | E3 | 7,40 | 7,10 | 8,00 | 7,90 | 7,10 | 7,20 | 7,50 | 6,70 | 58,9 | 7,46 |

b. Análisis de varianza de la lastometría

| Fuente de . | Grados de | Suma de . | Cuadrado | Fisher | Fisher tabular | | D.E. |
|--------------|-----------|-----------|----------|--------|----------------|-----------|------|
| Variación | libertad | Cuadrados | medio | calc | 0,05 | 0,05 0,01 | |
| Total | 47 | 39,34 | 0,84 | | | | |
| tratamientos | 3 | 19,62 | 6,54 | 13,44 | 2,82 | 2,90 | ** |
| Factor A | 1 | 13,125 | 13,13 | 26,96 | 4,06 | 3,12 | ** |
| Factor B | 2 | 4,80 | 2,40 | 4,93 | 3,21 | 4,37 | ** |
| Error | 44 | 21,42 | 0,49 | , | -, | , - | |

c. Separación de medias según Duncan de la lastometría

| Factor A | Media | Rango | M ord | RMD | RSD | LIS | |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|--------|
| T1 | 8,49 | а | 8,49 | 3,56 | 0,50 | 7,99 | _ а |
| T2 | 7,45 | b | 7,45 | | | | b |

| Factor B | Media | Rango | M ord | RMD | RSD | LIS | | |
|----------|-------|-------|-------|------|------|-----|------|---|
| A1 | 8,24 | l a | 8,24 | 3,56 | 0,61 | | 7,63 | а |
| A2 | 7,53 | 3 a | 8,14 | 3,21 | 0,55 | | 7,59 | а |
| A3 | 8,14 | ł b | 7,53 | | | | | b |

а

Anexo 4. Llenura del cuero caprino de la curtición tradicional versus la curtición ecológica.

a. Mediciones experimentales

| Tipos de | | | | | Repeti | ciones | 3 | | | | |
|-----------|-------|------|---|-----|--------|--------|----|-----|------|------|-------|
| Curtición | Ensay | os I | П | III | IV | V | VI | VII | VIII | suma | media |
| T1 | E1 | 5 | 4 | 5 | 4 | 3 | 4 | 5 | 2 | 32 | 4,00 |
| T1 | E2 | 4 | 5 | 5 | 4 | 2 | 3 | 4 | 5 | 32 | 4,00 |
| T1 | E3 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 3 | 3 | 3 | 31 | 3,88 |
| T2 | E1 | 2 | 3 | 4 | 3 | 5 | 3 | 4 | 3 | 27 | 3,38 |
| T2 | E2 | 5 | 4 | 3 | 2 | 4 | 5 | 4 | 5 | 32 | 4,00 |
| T2 | E3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 5 | 4 | 2 | 5 | 29 | 3,63 |

b. Análisis de varianza de la Llenura

А3

| Fuente de . | Grados de | Suma de . | Cuadrado | Fisher | Fisher tabular | | D.E. |
|--------------|-----------|-----------|----------|--------|----------------|------|------|
| Variación | libertad | Cuadrados | medio | calc | 0,05 | 0,01 | _ |
| Total | 47 | 45,31 | 0,96 | | | | |
| tratamientos | 3 | 2,69 | 0,90 | 0,91 | 2,82 | 5,14 | ns |
| Factor A | 1 | 1,021 | 1,02 | 1,03 | 4,06 | 7,26 | ns |
| Factor B | 2 | 0,88 | 0,44 | 0,44 | 3,21 | 5,12 | ns |
| Error | 44 | 43,42 | 0,99 | | | | |

c. Separación de medias según Duncan de la Llenura

а

3,75

| • | | J | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|---|
| Factor A | Media | Rango | M ord | RMD | RSD | LIS | |
| T1 | 3,96 | а | 3,96 | 3,56 | 0,98 | 2,98 | a |
| T2 | 3,67 | а | 3,66 | | | | а |
| | | | | | | | |
| Factor B | Media | Rango | M ord | RMD | RSD | LIS | |
| A1 | 3,69 | а | 4,00 | 3,56 | 1,20 | 2,80 | а |
| A2 | 4,00 | а | 3,69 | 3,21 | 1,08 | 2,61 | а |
| | | | | | | | |

3,65

d. Kruskall-Wallis de llenura

Variable Respuesta: Ilenura Variable Explicativa: tratamiento

Número de Casos: 48

Grupos N Suma de Rangos Rango Medio Rm

1 24 636.5000
26.5208
2 24 539.5000
22.4792

Estadístico de Kruskal-Wallis (sin corrección por empates): 1.0001 Estadístico de Kruskal-Wallis (con corrección por empates): 1.0900

Grados de Libertad: 1 p-valor: 0.2965

Anexo 5. Blandura del cuero caprino de la curtición vegetal versus la curtición ecológica.

a. Mediciones experimentales

| Tipos de | | | | | Repeti | cione | S | | | | |
|-----------|---------|---|----|---|--------|-------|----|-----|------|------|-------|
| Curtición | Ensayos | I | II | Ш | IV | V | VI | VII | VIII | suma | media |
| T1 | E1 | 2 | 3 | 2 | 3 | 4 | 5 | 4 | 2 | 25 | 3,13 |
| T1 | E2 | 3 | 4 | 5 | 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 21 | 3,00 |
| T1 | E3 | 5 | 4 | 5 | 2 | 2 | 2 | 4 | 5 | 24 | 3,43 |
| T2 | E1 | 5 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 4 | 5 | 29 | 4,14 |
| T2 | E2 | 4 | 5 | 4 | 4 | 5 | 4 | 5 | 3 | 34 | 4,43 |
| T2 | E3 | 4 | 5 | 4 | 3 | 5 | 3 | 4 | 5 | 33 | 4,00 |

b. Análisis de varianza de la Blandura

| Fuente de . | Grados de | Suma de . | Cuadrado | Fisher | Fisher | tabular | D.E. |
|--------------|-----------|-----------|----------|--------|--------|---------|------|
| Variación | libertad | Cuadrados | medio | calc | 0,05 | 0,01 | _ |
| Total | 47 | 61,48 | 1,31 | | | | |
| tratamientos | 3 | 12,85 | 4,28 | 3,78 | 2,82 | 2,57 | ** |
| Factor A | 1 | 11,021 | 11,02 | 9,71 | 4,06 | 2,63 | ** |
| Factor B | 2 | 0,54 | 0,27 | 0,24 | 3,21 | 5,12 | ns |
| Error | 44 | 49,92 | 1,13 | | | | |

c. Separación de medias según Duncan de la Blandura

| Factor A | Media | Rango | M ord | RMD | RSD | LIS | |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|---|
| T1 | 3,25 | а | 4,21 | 3,56 | 1,59 | 2,62 | a |
| T2 | 4,21 | b | 3,25 | | | | а |

| Factor B | Media | Rango | M ord | RMD | RSD | LIS | |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|---|
| A1 | 3,69 | а | 3,63 | 3,56 | 1,94 | 1,68 | а |
| A2 | 3,63 | а | 3,88 | 3,21 | 1,75 | 2,12 | а |
| A3 | 3,88 | а | 3,69 | | | | а |

d. Kruskall-Wallis de la Blandura

Variable Respuesta: blandura

Variable Explicativa: tratamiento

Número de Casos: 48

| Grupos | Ν | Suma de Rangos Rm | Rango Medio |
|--------|----|-------------------|-------------|
| | | | |
| 1 | 24 | 462.0000 | 19.2500 |
| 2 | 24 | 714.0000 | 29.7500 |
| | | | |

Estadístico de Kruskal-Wallis (sin corrección por empates): 6.7500

Estadístico de Kruskal-Wallis (con corrección por

empates): 7.2726

Grados de Libertad: 1 p-valor: 0.0070

Anexo 6. Redondez del cuero caprino de la curtición tradicional versus la curtición ecológica.

a. Mediciones experimentales

| Tipos de | | Rep | eticion | es | | | | | | | |
|-----------|---------|-----|---------|-----|----|---|----|-----|------|------|-------|
| Curtición | Ensayos | Ī | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | suma | media |
| T1 | E1 | 5 | 4 | 4 | 5 | 5 | 4 | 5 | 4 | 25 | 4,50 |
| T1 | E2 | 3 | 5 | 4 | 2 | 4 | 5 | 3 | 5 | 24 | 3,71 |
| T1 | E3 | 4 | 2 | 5 | 3 | 4 | 5 | 5 | 5 | 29 | 4,00 |
| T2 | E1 | 5 | 4 | 4 | 3 | 4 | 3 | 4 | 2 | 34 | 3,86 |
| T2 | E2 | 4 | 3 | 4 | 5 | 4 | 3 | 4 | 5 | 34 | 3,86 |
| T2 | E3 | 4 | 3 | 5 | 3 | 4 | 5 | 4 | 3 | 33 | 4,13 |

b. Análisis de varianza de la Redondez

| Fuente de . | Grados de | Suma de . | Cuadrado | Fisher | Fisher | tabular | D.E. |
|--------------|-----------|-----------|----------|--------|--------|---------|------|
| Variación | libertad | Cuadrados | medio | calc | 0,05 | 0,01 | = |
| Total | 47 | 38,00 | 0,81 | | | | |
| tratamientos | 3 | 3,50 | 1,17 | 1,40 | 2,82 | 4,38 | ns |
| Factor A | 1 | 1,333 | 1,33 | 1,61 | 4,06 | 7,40 | ns |
| Factor B | 2 | 0,13 | 0,06 | 0,08 | 3,21 | 5,12 | ns |
| Error | 44 | 36,54 | 0,83 | | | | |

c. Separación de medias según Duncan de la Redondez

| Factor A | Media | Rango | M ord | RMD | RSD | LIS | |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|---|
| T1 | 4,17 | а | 4,17 | 3,56 | 0,66 | 3,51 | a |
| T2 | 3,83 | а | 3,83 | | | | а |

| Factor B | Media | Rango | M ord | RMD | RSD | LIS | |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|---|
| A1 | 4,06 | а | 4,06 | 3,56 | 0,81 | 3,26 | а |
| A2 | 3,94 | а | 4,00 | 3,21 | 0,73 | 3,27 | а |
| A3 | 4,00 | а | 3,94 | | | | а |

d. Kruskall - Wallis de Redondez

Variable Respuesta: Redondez
Variable Explicativa: tratamiento

Número de Casos: 48

| Grupos | N | Suma de Rangos | Rango Medio | |
|--------|----|----------------|-------------|--------|
| 1 | 24 | 659.0000 | - 27 | 7.4583 |
| 2 | 24 | 517.0000 | 21 | 1.5417 |

Estadístico de Kruskal-Wallis (sin corrección por empates): 2.1433 Estadístico de Kruskal-Wallis (con corrección por empates): 2.4027

Grados de Libertad: 1 p-valor: 0.1211 Anexo 7. Análisis de las Resistencias físicas del cuero caprino.