



EFFECTO DE LOS PRODUCTOS EMPLEADOS EN EL PICKLE PARA CURTIDO SUSTENTABLE DE ALTA CALIDAD.

Trabajo terminal para optar por el
Diplomado de especialización en curtido de pieles

Presenta

Paulo Padilla Gutiérrez

Asesor

Benjamín Aguilar Ruiz

Leon, Guanajuato, Diciembre de 2017

Dedicatorias

A Cesar Hugo Escobedo Romo por inspirarme para ser parte de la especialidad en curtiduría en piel y ser parte de una nueva generación que cree en el futuro de una industria de tapicería automotriz sustentable.

Agradecimientos

A mis todos mis maestros de la maestría por transmitirme de la mejor manera posible sus conocimientos y todos sus años de experiencia.

A mi tutor Benjamín Aguilar por brindarme su apoyo para realizar este proyecto.

Resumen

Hoy en día vivimos con la necesidad de realizar productos y procesos más sustentables y ecológicos, la industria del cuero se obligada a reducir su impacto ambiental buscando alternativas de curtición de cromo.

Una de las opciones potenciales para sustituir el cromo es la curtición con tara tamizada modificada física y químicamente buscando potencializar su efecto tanino. A partir de los diseños experimentales realizados hasta el día de hoy con tara modificada se busca reducir la astringencia y mejorar la penetración de las moléculas de los taninos a través de la estructura del cuero.

Además del proceso físico y químico en la tara se busca mejorar los procesos de curtición ya que hasta ahora se han utilizado procesos similares de curtición vegetal tradicional y se busca analizar diferentes variables en los procesos para potencializar el efecto de la curtición con tara para mejorar tanto la apariencia como el desempeño del cuero.

El enfoque de este proyecto es analizar en la fase de pickle que es la fase donde se prepara el cuero para la curtición con tara, las variables de sal y ácido fórmico, y en base a los resultados obtenidos concretar si tenemos mejores resultados en las pruebas de temperatura de contracción y cómo podríamos proceder a realizar mejoras en este proceso para tener mejor desempeño en el cuero orgánico sustentable.

Introducción

Hoy en día la industria de la curtiduría ha llegado a un punto de alta industrialización, hay tenerías en los cinco continentes y cada vez se busca que los procesos de transformación de una piel a un cuero sean lo más amigables con el medio ambiente.

La mayoría de las curticiones que se realizan en el mundo el día de hoy son con cromo, la razón por la que se utiliza el cromo es debido a la apariencia agradable y al gran desempeño que tiene en cualquier tipo de industria que se utilice, ya sea cuero automotriz, calzado o marroquinería.

Debido al uso del cromo que se ha incrementado en las últimas décadas se han podido analizar efectos agresivos al medio ambiente, algunos países han restringido el uso del cromo y se han buscado alternativas de curtición con menos efectos agresivos al medio ambiente con son el wet-white y las curticiones vegetales.

La gran diferencia que tienen las curticiones en wet-white y las vegetales de las curticiones al cromo son básicamente el desempeño, apariencia y el uso. Las curticiones vegetales y wet-white tienen a utilizarse en la industria del calzado o tapicería de ciertos muebles pero no se han podido utilizar en la industria automotriz debido que a los requerimientos que las compañías automotrices son cada vez más exigentes como lo son las pruebas de flexiones, fricciones, resistencias a la luz, elongaciones, encogimiento, envejecimiento por mencionar algunas.

El uso de taninos libre de cromo como lo es la tara cada vez causa más interés en la industria ya que recientemente se han realizado estudios que demuestran tener mucho mejor desempeño y apariencia en diseños experimentales en comparación con otros taninos vegetales.

Objetivo General

Buscar la cantidad de sal y ácidos óptima, se debe de utilizar la cantidad de sal y ácido en la menor medida posible, pero con máximo efecto de temperatura de encogimiento, es decir, hasta qué punto el cuero se puede someter a temperatura en procesos posteriores sin perder área ni condiciones de daño en las fibras de colágeno, cabe mencionar que la cantidad de productos de curtición y auxiliares es fija.

Objetivos Particulares

Cuantificar la mejora en el impacto ambiental de este proyecto y monitorear comparándolo con el desempeño de un cuero de alta calidad.

Se propone que al encontrar los valores óptimos de sal y ácido se continúe con una prueba donde se reafirme la tendencia de tener mejores valores de temperatura de contracción e incluso realizar pruebas con porcentajes de productos tanto de sal o de ácido fórmico que no se hayan considerado en este proyecto.

En este trabajo se busca optimizar el proceso del pickle para ayudar a las investigaciones que se han realizado en la actualidad en base a los beneficios del uso de la tara en varios procesos de la curtición y que se sigan fomentando para contar con un cuero sustentable de alta calidad.

Índice general

Contenido

1. Descripción de la problemática a resolver	1
2. Marco teórico	2
3. Antecedentes del proyecto (Datos generales del trabajo).....	4
3.1 Sal	6
3.2 Acido Fórmico.....	7
4. Metodología sugerida para resolver la problemática planteada.....	8
4.1 Equipo de trabajo.....	8
4.2 Plan de trabajo.....	9
4.3 Determinación de DOE's	10
4.4 Formulación de Pickle y de Curtición con Tara	12
5. Resultados	15
6.0 Conclusiones.....	29
7.0 Bibliografía	30
8.0 Anexos	32
Anexo 1.0 Catalogo de Muestras de las pruebas A y A-1.	32
Anexo 2.0 Catalogo de Muestras de las pruebas B y B-1.	33
Anexo 3.0 Catalogo de Muestras de las pruebas C y C-1.....	34
Anexo 4.0 Catalogo de Muestras de las pruebas D y D-1.....	35
Anexo 5.0 Resultados generales de las pruebas código A y B.	35
Anexo 6.0 Resultados generales de las pruebas código C y D.	36
Anexo 7.0 Resultados generales de las pruebas código A-1 y B-1.	36
Anexo 8.0 Resultados generales de las pruebas código C-1 y D-1.....	37

Listado de ilustraciones

Listado de tablas:

1. Tabla 1.0 Descripción de productos y procesos del pickle.	03
2. Tabla 2.0.- Plan de Trabajo.....	09
3. Tabla 3.0 Código de pruebas relación Baume – pH.....	10
4. Tabla 4.0 Código de pruebas de primera ronda.....	11
5. Tabla 5.0 Identificación de código según combinación de Baume – pH; Pruebas A y B.....	11
6. Tabla 6.0 Identificación de código según combinación de Baume – pH; Pruebas C y D.....	11
7. Tabla 7.0 Identificación de código según combinación de Baume – pH; Pruebas A-1 y B-1.....	12
8. Tabla 8.0 Identificación de código según combinación de Baume – pH; Pruebas C-1 y D-1.....	12
9. Tabla 9.0 Especificación Técnica de la formula con curtición con Tara.....	13
10. Tabla 10.0 Tabla de relación de cantidad de sal según grado Baume.....	13
11. Tabla 11.0 Tabla de relación de pH, % de ácido fórmico y peso de ácido fórmico.....	14

Listado de figuras

1. Figura 1.0.- Tambor pequeño para pruebas de igualación.....	08
2. Figura 2.0.- Potenciómetro.....	09
3. Figura 3.0 Valores de regresión factorial general: Temp. Contracción vs Baume, pH; (MiniTab).....	23
4. Figura 4.0 Análisis de graficas de superficie.	27
5. Figura 5.0 Análisis de graficas de contorno.....	29

Listado de graficas

1. Grafica 1.0 Niveles típicos de utilización de químicos empleados en el procesamiento del cuero.....07
2. Grafica 2.0 Resultados de temperatura de contracción de primera ronda de pruebas..... 16
3. Grafica 3.0 Resultados de temperatura de contracción de segunda ronda de pruebas.....17
4. Grafica 4.0 Resultados de temperatura de primera ronda (A).....18
5. Grafica 5.0 Resultados de temperatura de segunda ronda (A-1)...18
6. Grafica 6.0 Resultados de temperatura de primera ronda (B).....19
7. Grafica 7.0 Resultados de temperatura de segunda ronda (B-1)...19
8. Grafica 8.0 Resultados de temperatura de primera ronda (C).....20
9. Grafica 9.0 Resultados de temperatura de segunda ronda (C).....21
10. Grafica 10.0 Resultados de temperatura de primera ronda (D)...21
11. Grafica 11.0 Resultados de temperatura de segunda ronda (D)...22
12. Grafica 12.0 Efectos principales para temperatura de contracción.....24
13. Grafica 13.0 Superficie de temperatura de contracción vs pH, Baume. (Eliminando valores bajos de temperatura de contracción).....25
14. Grafica 14.0 Superficie de temperatura de contracción vs pH, Baume. (Eliminando valores altos de temperatura de contracción).....26
15. Grafica 15.0 Contorno de temperatura de contracción vs pH, Baume. (Eliminando valores bajos de temperatura de contracción).....27
16. Grafica 16.0 Contorno de temperatura de contracción vs pH, Baume. (Eliminando valores altos de temperatura de contracción).....28

1. Descripción de la problemática a resolver

La problemática más notoria en el cuero sustentable que existe el día de hoy es que el desempeño en la tapicería no es el óptimo, es difícil que un cuero vegetal curtido con tara o cualquier otro curtido vegetal tenga el mismo desempeño que un cuero curtido con cromo u otro mineral, generalmente los cueros vegetales tienen mayor dureza y no tienen la apariencia de confort que se presenta con el cromo, es por eso que en este proyecto se plantea la posibilidad de mejorar el desempeño del cuero vegetal para que pueda cumplir con las exigencias de un cuero de alta calidad.

El objetivo de este proyecto requiere conocer el **pH óptimo y la cantidad adicionada en el pickle** para encontrar la **temperatura optima de contracción** para buscar un desempeño mejor en el cuero sustentable donde no haya tanto riesgo de daño cuando el cuero llega a temperaturas muy altas en otros procesos.

Al encontrar la cantidad optima de los productos utilizados en el pickle podemos evitar que tanto la sal y el ácido fórmico se utilicen de manera adecuada y no se utilice productos en mayor medida evitando desperdicios, elevación del costo y afectación a las propiedades físicas y químicas del cuero o de lo contracción cuando se utilice producto en menor medida y pueda realizarse una curtición incompleta o deficiente, haciendo que el cuero no se curte de la mejor manera o incluso que pueda tener problemas de descomposición, contaminación por hongos etc.

Se busca de igual manera que este proyecto se motive a nuevas investigaciones del curtido con tara u otros productos vegetales ya que la suma de las mejoras y en los procesos de la curticiones vegetales que se pueden llegar optimizar procesos y condiciones finales de los cueros terminados con materiales vegetales que tengan un impacto menos agresivo en la naturaleza debido a las tendencias actuales de los gobiernos de promover materiales sustentables.

2. Marco teórico

La tara es un recurso sustentable de taninos comparado con extractos vegetales que se comercializan de manera convencional de madera que requiere deforestación. *Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze, comúnmente conocida como Tara, es una pequeña leguminosa de árbol o de arbusto espinoso. Las vainas y semillas son un recurso de productos de alto valor que contienen taninos de quinic galvanizado de estructura acida, usada en la industria del cuero y en goma para la industria de alimentos ¹

Al tener la ventaja sobre otros extractos vegetales que propician la deforestación, la tara tiene mucho mayor potencial ya que no se requiere talar los árboles destruyendo su hábitat en Perú. La tara puede ser aprovechada de manera diferente ya que los taninos se encuentran en sus frutos, si se emplean maneras innovadoras se podrá hacer más eficiente la producción de los frutos del árbol tara que se puedan utilizar para la industria del cuero. ²

La industria del cuero lidia con material de proteína de piel, esto genera enormes cantidades de desperdicios líquidos y sólidos que aumentan la contaminación que necesita detenerse lo antes posible para detener el daño causado al medio ambiente, se requiere de introducir técnicas más limpias y sustentables. La ciudad de Leon ha sido ejemplo de producción de cuero a nivel nacional desde hace varias décadas y ha sido un ingreso muy importante para el gobierno y para los empresarios de la ciudad, ha sido una de las actividades económicas más importantes y cada año crece más la producción, aunque se han controlado algunos aspectos de salubridad aún falta mucho para eliminar el exceso de contaminación por parte de las tenerías, y uno de los contaminantes más grandes es el cromo, los ácidos y las sales ³. En este proyecto se busca que en el proceso de pickle se utilice la menor cantidad de sales y ácidos para potencializar el desempeño y poder utilizar cueros sustentables de alta calidad.

En la tabla 1.0 se describen los productos y procesos más importantes para este proyecto para entender tanto su función como su objetivo basado en los comentarios del libro de Solé. J. S. (2005) ⁴

Proceso	Objetivo	Función de los productos químicos utilizados
Pickle	<ul style="list-style-type: none"> • Se puede considerar como un complemento del desencalado, además se prepara la piel para la posterior operación que es el curtido. • Es un acondicionamiento ácido de las pieles para que puedan recibir los taninos. • En desencalado se reduce la cal, solamente se queda la cal únicamente unida al colágeno, en el pickle se elimina esa cal. • Se reduce en mayor medida los iones negativos (cationicos) 	<ul style="list-style-type: none"> • Agua (medio acuoso conductor) • Sal común (Cloruro de Sodio) para evitar el hinchamiento ácido • Formiato de Sodio , Ácido fórmico, Acido dicarboxílico. (sirve para acidular el cuero para prepararlo para tener un penetración más profunda de los curtientes)

Tabla 1.0 Descripción de productos y procesos del pickle.

3. Antecedentes del proyecto (Datos generales del trabajo)

Analizando la actividad principal de la industria de tapicería automotriz que es la transformación de cuero curtido mayoritariamente wet-blue en cuero terminado con recubrimiento para su posterior comercialización ya sea como partes cortadas o cuero entero, es importante mencionar que las regulaciones mundiales cada vez son más estrictas con los países desarrollo por su alta afectación al medio ambiente por el uso de productos altamente contaminantes.

Hoy en día las industrias de tapicería automotriz se ven obligadas a desarrollar nuevas opciones de curtiduría que sean más amigables con el medio ambiente, tratando de eliminar los productos que más contaminantes que pueden ser el cromo, ácidos fuertes, entre otros y además el exceso del uso de agua.

De igual manera es importante considerar que si se encuentran maneras de realizar procesos menos contaminantes es más fácil realizar la disposición de estos residuos o baños para su proceso y reincorporación al medio.

GST Autoleather es una empresa que busca nuevas alternativas y su alianza con Cuero Centro están buscando alternativas, además de que GST Autoleather S.A. de C.V tiene plantas de investigación en 4 continentes y su objetivo es en el corto plazo ser pioneros en obtener un cuero de tapicería automotriz con muy buen desempeño y que pueda competir con el cuero curtido al cromo en pruebas de cruciales como son las pruebas de temperatura de contracción, elongación, desgarre, tensión, etc.

En la planta de GST Autoleather en León, Guanajuato se tiene un proyecto actualmente en proceso de cuero curtido con Tara tamizada que se busca mejorar para poder competir con cuero curtido al cromo o cuero "Wet White" ofreciendo un producto con menos impacto ambiental que pueda comenzar a introducirse y que baja sustituyendo una parte del cuero curtido al cromo que cada vez es más penalizado por las regulaciones ambientales.⁵

Las ventajas de tener un cuero orgánico que sustituye al cuero al cromo es que podrá ser mucho más fácil de procesarse en países desarrollados donde es muy penalizado tener procesos donde sea difícil procesar los residuos, y donde sea muy costoso entregar las descargar de agua residual a las administraciones municipales.

Este proyecto es parte de la continuidad del estudio de la tesis de Jorge Diaz con el título "Development of sustainable tannin with low carbon footprint to obtain high quality leather" (Desarrollo de curtido sustentable con una huella ecológica para obtener cuero de alta calidad) ^{6,9} es importante mencionar que en este estudio se está tomando en cuenta como proveeduría principal cuero mexicano fresco, en este cuero se lleva a cabo los procesos:

- **Desencalado**
- **Rendido**
- **Pickle**
- **Pre- Curtido**
- **Curtido**

El proceso donde se está tomando en cuenta mejorar, medir y explorar mejores prácticas es el proceso de pickle ya que existen dos productos contaminantes que podrían utilizarse de manera óptima para mejorar su desempeño y además se podrá obtener un curtido optimo con la tara que de igual manera al encontrarse se utilización óptima estaremos analizando el costo optimo de este proceso.

Los productos que se utilizan en el pickle son la sal para evitar el hinchamiento ácido y el ácido fórmico que acondiciona a las pieles para que estas puedan recibir los taninos y se pueda realizar una curtición optima que favorezca la apariencia correcta y un desempeño alto esperado para la industria automotriz.

Cada vez es más importante utilizar productos que sean menos dañinos al ambiente y en este proyecto se busca maximizar el potencial de los productos utilizados para un uso más eficiente, y en este caso utilizar menos sal que vuelve al agua conductiva por lo tanto contaminante y de igual manera menos ácido fórmico o buscar alternativas para utilizar un ácido orgánico con mayor potencial y menos daño al ambiente.

Para efectos de una mejor comprensión de la importancia del análisis y la razón de este proyecto, se presentarán los usos y la contaminación producida por el uso de la sal en la industria:

3.1 Sal

La sal es un producto que se usa desmedidamente en la industria por ser un producto abundante y económico, si tomamos en cuenta que se utilizan hasta 100 gramos de sal por un kilo de cuero utilizado como se muestra en la gráfica XX podemos caer en la cuenta de los millones de toneladas que se utilizan hoy en día en la industria de la curtición.

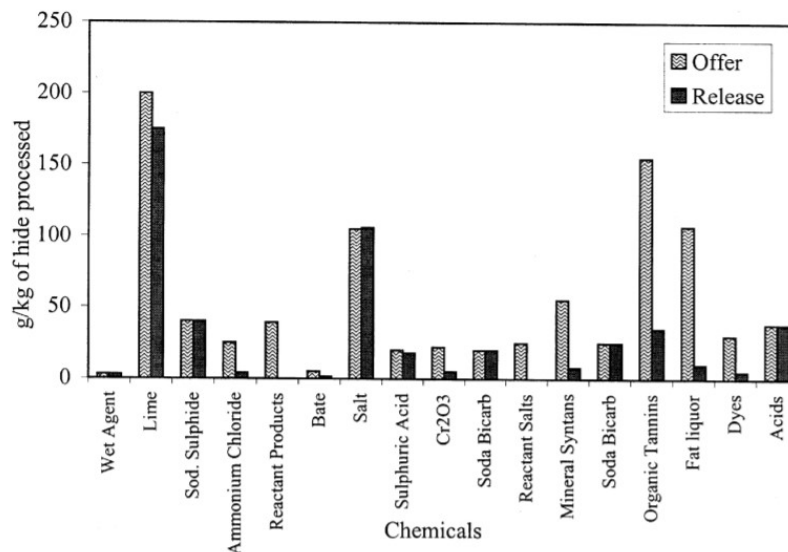


Fig. 1—Typical levels of utilization of chemicals employed in leather processing

Grafica 1.0 Niveles típicos de utilización de químicos empleados en el procesamiento del cuero. ⁷

3.2 Acido Fórmico

En el caso del ácido fórmico desde los años cincuenta se han realizado estudio de como este acido al evaporarse en grandes cantidades puede generar efectos dañinos en la salud humana y en el medio ambiente, afectando principalmente a la vegetación sensible como lo son los vegetales de hojas.⁸

4. Metodología sugerida para resolver la problemática planteada

La metodología que se implementara se basara principalmente en la modificación de la cantidad de sal y de ácido fórmico y de igual manera su adición, se busca realizar diferentes experimentos donde se registren las condiciones de la temperatura de encogimiento más alta que tenga menos implicaciones en el desempeño.

Método:

- ❖ Con la prueba baume desde 3 a 8 (Modificando cantidad de sal)
- ❖ Ph desde muy acido a 3.5 hasta neutral 7.0
- ❖ Combinación optima (Sal y acido son mis variables)

Cabe mencionar que en el proceso se pueden adicionar variables en caso de que sea necesario para llegar con el objetivo final.

4.1 Equipo de trabajo

- Tambor pequeño de R&D

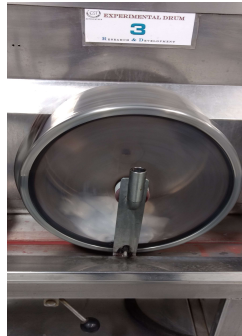


Figura 1.0.- Tambor pequeño para pruebas de igualación.

En este tambor se tiene la capacidad de correr pruebas en pequeña escala. Todas las pruebas que se corrieron en este proyecto fueron procesadas en este tambor.

- **Potenciometro**



Figura 2.0.- Potenciómetro

Para poder llevar un control adecuado del pH en la etapa de pickle y curtido se tuvieron que utilizar dos tipos de controles, uno de estos fue la medición del baño con el potenciómetro y otro donde

4.2 Plan de trabajo

El plan de trabajo se llevara a cabo a partir de la definición del diseño de experimentos y una vez que se determinen las pruebas necesarias modificando las variables se realizará una tabla donde se evaluarán los aspectos más importantes para el pickle de cuero sustentable.

Plan de Trabajo							
Actividad	MES1	MES2	MES3	MES4	MES5	MES6	MES7
Determinación de DOEs							
Inicio de DOEs							
Evaluación de DOEs							
Análisis DOEs							
Repetición							
Ajuste de DOEs							
Presentación de resultados							

Tabla 2.0.- Plan de Trabajo

Es importante recalcar que este plan de trabajo puede tener modificaciones sobre todo en la parte de determinación del diseño de experimentos ya que el número de variables pueden modificarse ya que se pueden agregar o descartar en el transcurso del proyecto según la dirección del objetivo.

4.3 Determinación de DOE's

Variables

- ❖ Combinación optima (% Sal y % acido son mis variables)

Niveles

- ❖ Con la prueba baume desde 3.0 a 8.0 (Modificando cantidad de sal)
- ❖ Desde muy acido a 3.5 a menos acido 7.0

En la siguiente tabla podemos ver como se identificaron las pruebas para la cantidad de sal adicionada en el baño y medida por los grados baume tendrán el código de letras que van desde la letra A hasta la D (A,B,C,D) en el caso del ácido fórmico se llevan los números desde número uno hasta el número cinco. (1,2,3,4,5)

Codigo	° Baume	Codigo	pH
A	3	1	3.5
B	4	2	4
C	6	3	5
D	8	4	6
		5	7

Tabla 3.0 Código de pruebas relación Baume – pH.

Se puede traducir que la primera ronda de pruebas que en total son 20, será la siguiente:

Código de la primera ronda de pruebas			
A1	B1	C1	D1
A2	B2	C2	D2
A3	B3	C3	D3
A4	B4	C4	D4
A5	B5	C5	D5

Tabla 4.0 Código de pruebas de primera ronda.

Para visualizar que combinación de productos se utilizarán se anexa la siguiente tabla:

Código	Combinación de sal (grados baume) / ácido fórmico (ph)	Código	Combinación de sal (grados baume) / ácido fórmico (ph)
A1	3° Baume 3.5 pH	B1	4° Baume 3.5 pH
A2	3° Baume 4 pH	B2	4° Baume 4 pH
A3	3° Baume 5 pH	B3	4° Baume 5 pH
A4	3° Baume 6 pH	B4	4° Baume 6 pH
A5	3° Baume 7 pH	B5	4° Baume 7 pH

Tabla 5.0 Identificación de código según combinación de Baume – pH; Pruebas A y B.

Código	Combinación de sal (grados baume) / ácido fórmico (ph)	Código	Combinación de sal (grados baume) / ácido fórmico (ph)
C1	6° Baume 3.5 pH	D1	8° Baume 3.5 pH
C2	6° Baume 4 pH	D2	8° Baume 4 pH
C3	6° Baume 5 pH	D3	8° Baume 5 pH
C4	6° Baume 6 pH	D4	8° Baume 6 pH
C5	6° Baume 7 pH	D5	8° Baume 7 pH

Tabla 6.0 Identificación de código según combinación de Baume – pH; Pruebas C y D.

Para comprobación de los datos se realizará una repetición de las pruebas que estarán identificadas de la siguiente manera:

Código	Combinación de sal (grados baume) / ácido fórmico (ph)	Código	Combinación de sal (grados baume) / ácido fórmico (ph)
A1-1	3° Baume 3.5 pH	B1-1	4° Baume 3.5 pH
A2-1	3° Baume 4 pH	B2-1	4° Baume 4 pH
A3-1	3° Baume 5 pH	B3-1	4° Baume 5 pH
A4-1	3° Baume 6 pH	B4-1	4° Baume 6 pH
A5-1	3° Baume 7 pH	B5-1	4° Baume 7 pH

Tabla 7.0 Identificación de código según combinación de Baume – pH; Pruebas A-1 y B-1.

Código	Combinación de sal (grados baume) / ácido fórmico (ph)	Código	Combinación de sal (grados baume) / ácido fórmico (ph)
C1-1	6° Baume 3.5 pH	D1-1	8° Baume 3.5 pH
C2-1	6° Baume 4 pH	D2-1	8° Baume 4 pH
C3-1	6° Baume 5 pH	D3-1	8° Baume 5 pH
C4-1	6° Baume 6 pH	D4-1	8° Baume 6 pH
C5-1	6° Baume 7 pH	D5-1	8° Baume 7 pH

Tabla 8.0 Identificación de código según combinación de Baume – pH; Pruebas C-1 y D-1.

4.4 Formulación de Pickle y de Curtición con Tara

En total se corrieron 40 pruebas que siguieron la siguiente formulación:

Las variables que son la sal y el ácido fórmico están resaltadas en amarillo como se muestra en la formula siguiente. La cantidad de sal y ácido fórmico están directamente relacionadas con el peso de la muestra.

Las cantidades de adición de los productos del proceso de precurtición y curtición con tara se mantuvieron fijas en todas las pruebas para eliminar en la medida posible la variación de la apariencia final de las muestras.

Se mantuvo un registro de los valores de pH, corte con color de indicador de verde de bromocresol para calcular el pH y valores obtenidos por el

potenciómetro para corroborar la afectación del ácido fórmico en las muestras procesadas.

Op.		Sec. Op.	Código Tarea	Descripción	ID Comp.	Descripción	Porcentaje (%)	PESO REAL	Tiempo (Min.)	INICIO	FINAL	Temperatura
		10		PICLE		AGUA	50.00%	0.1891	20'	8:16pm	8:36pm	20°C
						SAL	1.72%	0.65%				
						ACIDO FORMICO	2.31%	0.87%	60'		10:30pm	
		20				TAMOL M	2.00%	0.0076				
						TARA	7.00%	0.0265		10:30pm	11:30pm	
						CUTAPOL TIS-MF3	3.00%	0.0113	60'			20 °C
						TARA	8.00%	0.0302				
						TAMOL M	2.00%	0.0076		11:33pm		
						CUTAPOL TIS-MF3	3.00%	0.0113				
						PIROFOSFATO AC. DE SODIO	3.50%	0.0132	OVER NIGHT			
Nivel de Revisión		Razón del cambio							Nivel de Ing.			
1.0		EMISION INICIAL DE FORMULA										

Tabla 9.0 Especificación Técnica de la formula con curtición con Tara.

La cantidad de sal que se utilizó dependiendo de los grados baume buscados es la siguiente:

Pruebas	Grados Baume	Cantidad de Sal (% PROMEDIO)
A1- A5	3	1.72%
B1-B5	4	2.28%
C1-C5	6	3.42%
D1-D5	8	4.55%

Tabla 10.0 Tabla de relación de cantidad de sal según grado Baume.

Podemos observar en la tabla 10.0 que el porcentaje de adición de sal fue creciendo exponencialmente desde 1.72% hasta llegar a 4.55% del peso total de la muestra.

La cantidad de ácido fórmico que se utilizó para llegar al pH buscado en las pruebas fue la siguiente:

Pruebas	pH buscado	% de Acido formico	Acido Formico Peso Real (Kg)
A1	3.5	2.3125%	0.008744
A2	4	0.7500%	0.002531
A3	5	0.2500%	0.001020
A4	6	0.1500%	0.000507
A5	7	0.0500%	0.000169
B1	3.5	1.8500%	0.006999
B2	4	0.8100%	0.003003
B3	5	0.5524%	0.002002
B4	6	0.2778%	0.001001
B5	7	0.1389%	0.000500
C1	3.5	1.7100%	0.007045
C2	4	0.7773%	0.003521
C3	5	0.3420%	0.001180
C4	6	0.2280%	0.001012
C5	7	0.1140%	0.000506
D1	3.5	2.6765%	0.010216
D2	4	0.7583%	0.002894
D3	5	0.3033%	0.001087
D4	6	0.2844%	0.001072
D5	7	0.1422%	0.000536

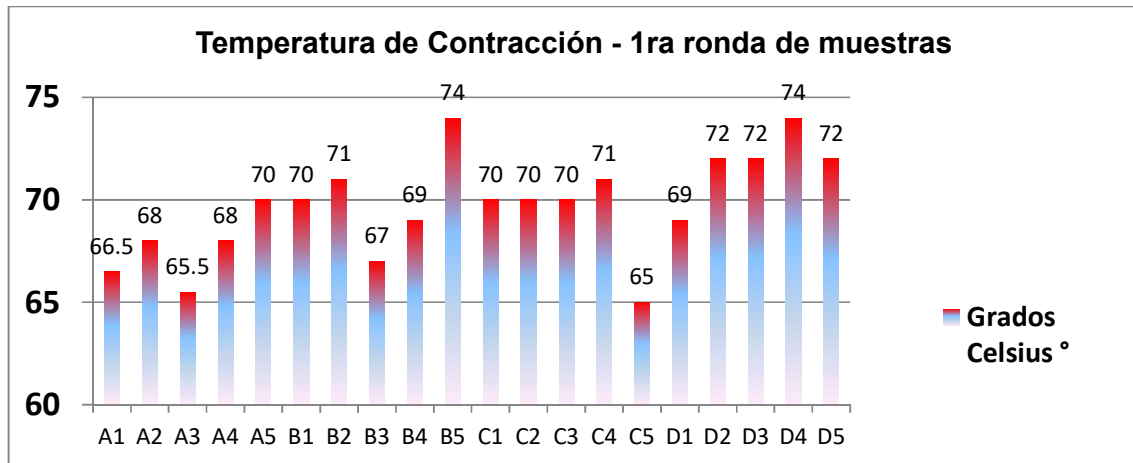
Tabla 11.0 Tabla de relación de ph, % de ácido fórmico y peso de ácido fórmico.

En la tabla 11.0 podemos observar que para los valores de pH de 3.5 se tuvo que adicionar una cantidad mucho más alta de ácido fórmico en comparación del siguiente valor buscado que es de 4.0 esto se debe que al acercarnos al pH de 3.5 con una adición menor, rápidamente se subió el pH ya que el ácido fórmico no penetraba de una manera tangible.

De igual manera podemos observar que en los valores de pH de 4,5,6 y 7 la cantidad en porcentaje es mínima, con lo que deducimos que el ácido fórmico se está utilizando de manera responsable y el impacto en comparación con la sal es mucho menor, por lo tanto podemos deducir que la contaminación producida por este producto es mínima.

5. Resultados

A continuación presentamos el análisis de los valores de temperatura de contracción de las cuarenta muestras, iniciando con las gráficas de las muestras de la primera ronda:

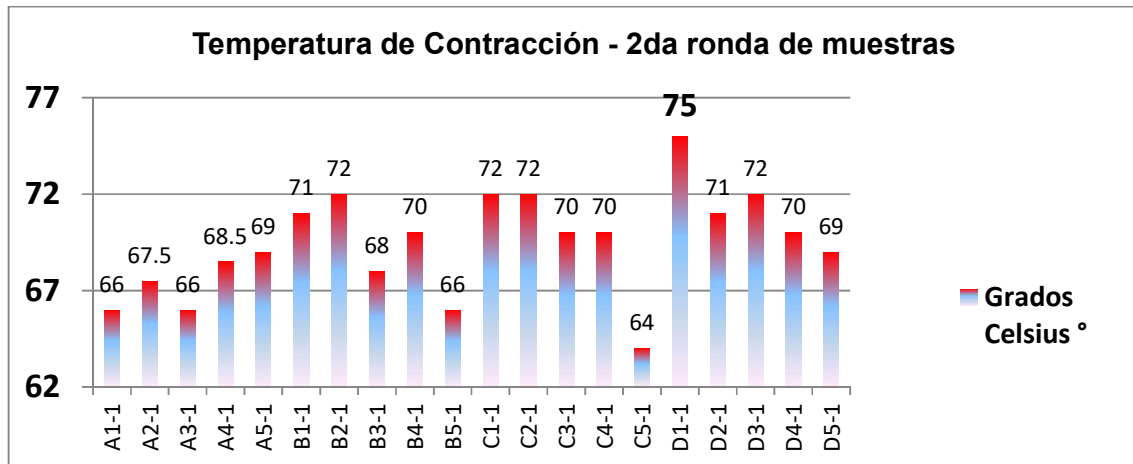


Grafica 2.0 Resultados de temperatura de contracción de primera ronda de pruebas.

En la gráfica 2.0 se puede observar que tenemos dos valores de temperatura de 74 grados Celsius en las muestras D4 y B5 que son los más altos de la primera ronda de pruebas, de igual manera tenemos tres valores 72 grados Celsius en las muestras D2, D3 y D5 estos valores tienen una tendencia de encontrarse en pruebas donde se utilizaron mayor cantidad de sal y mayor cantidad de ácido fórmico.

Como se muestra en la Grafica 2.0 podemos ver una tendencia de incremento de los valores de temperatura las muestras que tienen un proporción de sal más alta.

En la segunda ronda de pruebas tuvimos valores de temperatura de contracción similares.

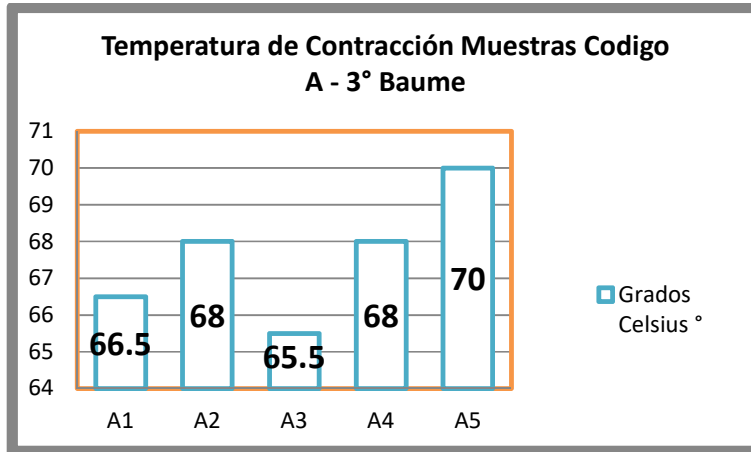


Grafica 3.0 Resultados de temperatura de contracción de segunda ronda de pruebas.

Los valores más altos de temperatura de contracción en la ronda de repetición que se observan en la gráfica 3.0 se dieron en la muestra D1-1 con un valor de 75 grados Celsius y en segundo lugar las muestras B2-1, C1-1, C2-1 y D3-1 con un valor de 72 grados Celsius.

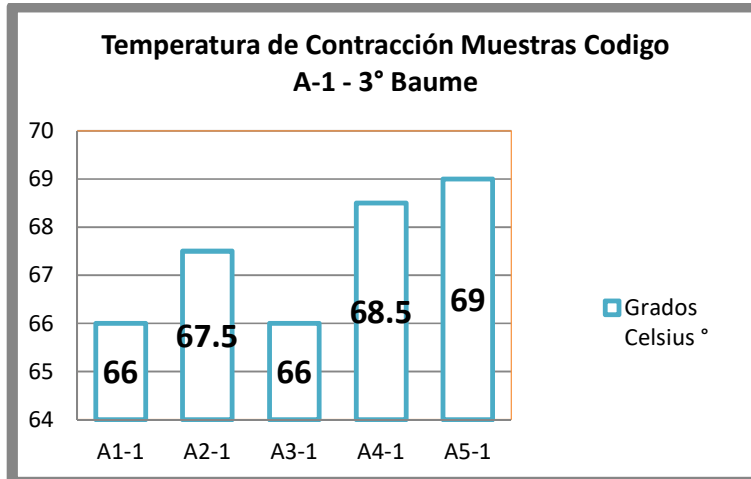
En esta grafica no vemos el mismo patrón que en la gráfica anterior ya que aquí los valores más altos se encuentran distribuidos en valores de pH bajos y los valores más bajos de temperatura de contracción tienden a ser en muestras donde se utilizó mayor cantidad de ácido fórmico.

Para entender mejor la tendencia de los valores se realizará un análisis más detallado con pruebas con valores de grados baume y de pH similares y de esta manera comprobar si hay algunas tendencias al utilizar ambos productos.



Grafica 4.0 Resultados de temperatura de primera ronda (A).

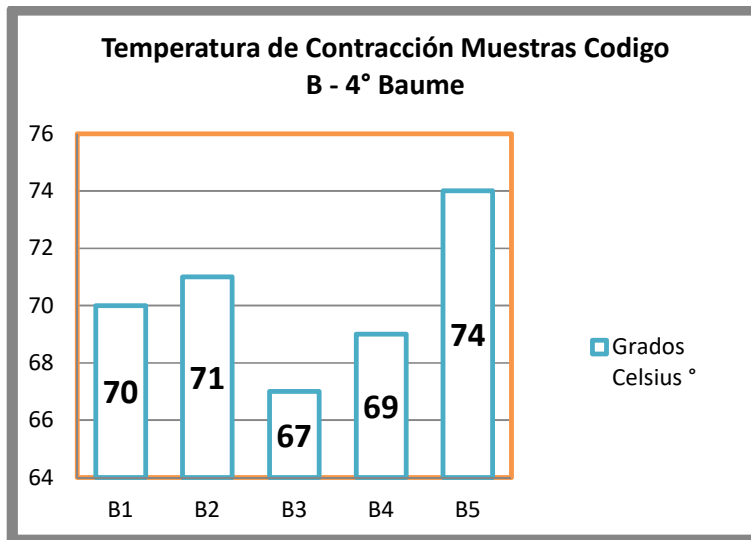
La temperatura de contracción de las muestras A como se puede ver en la gráfica 4.0 que tienen un valor en grados baume de 3, en esta primera prueba podemos ver que hay un ligero aumento de temperatura en la muestra A5 donde se alcanza un valor de 70 grados Celsius.



Grafica 5.0 Resultados de temperatura de segunda ronda (A-1).

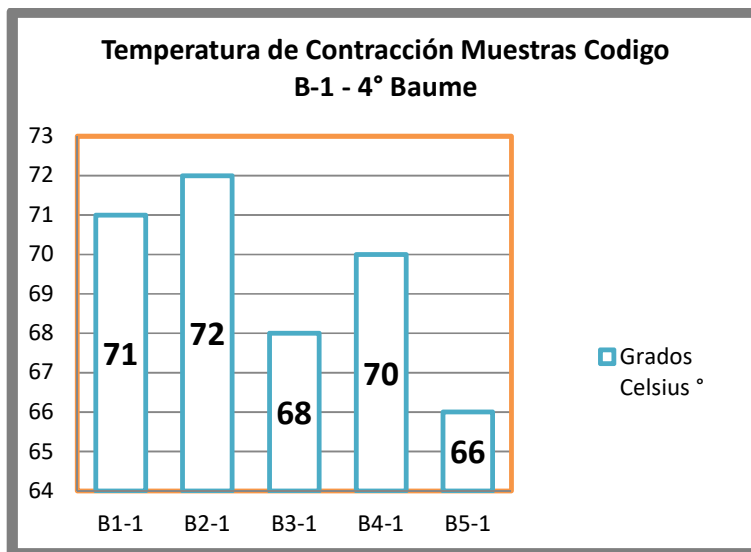
En la Grafica 5.0 podemos ver que los resultados son muy similares a los de la gráfica 4.0, donde el valor más alto está en la prueba A5 y el valor más bajo es

en la prueba A3. Aun así podemos ver que los valores son muy bajos ya que ninguno sobrepasa los 70° grados centígrados.



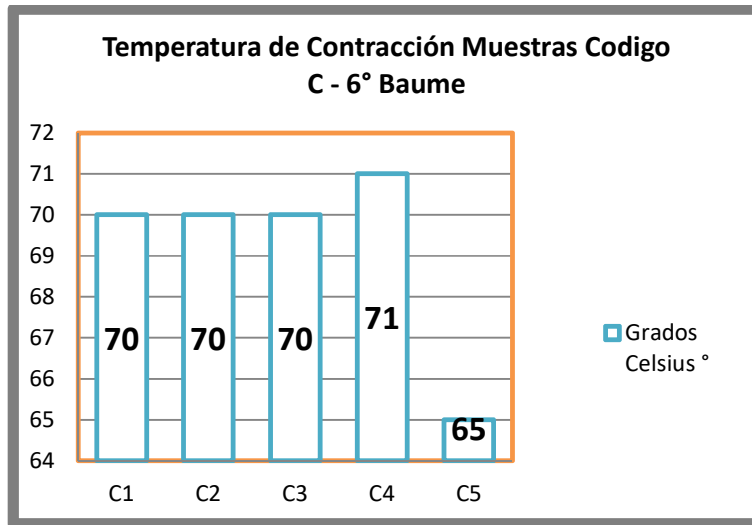
Grafica 6.0 Resultados de temperatura de primera ronda (B).

En la gráfica 6.0 podemos ver valores distintos que en las de la gráfica 4.0 ya que obtuvimos valores de temperatura de contracción más altos, siendo así observamos que la muestra B3 también es la más baja, y la muestra más alta.



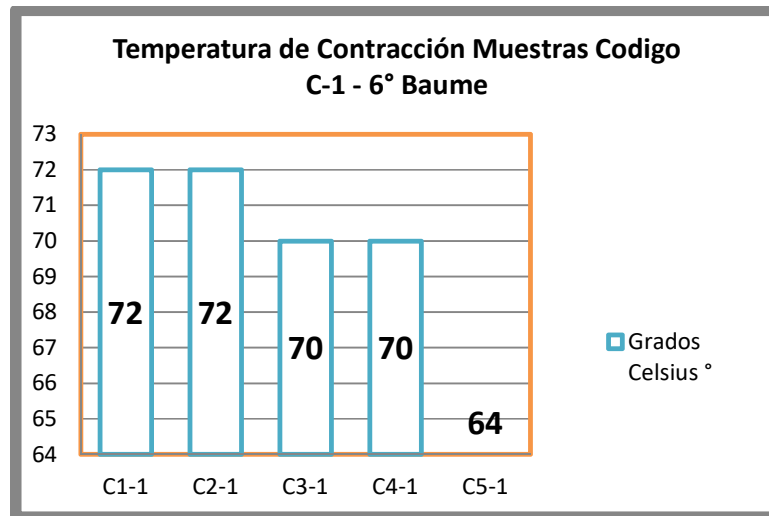
Grafica 7.0 Resultados de temperatura de segunda ronda (B-1).

En la gráfica 7.0 tenemos un resultado inverso ya que las temperaturas más altas se encuentran en las pruebas con pH más bajo, valores muy diferentes a los presentados en la gráfica 6.0.



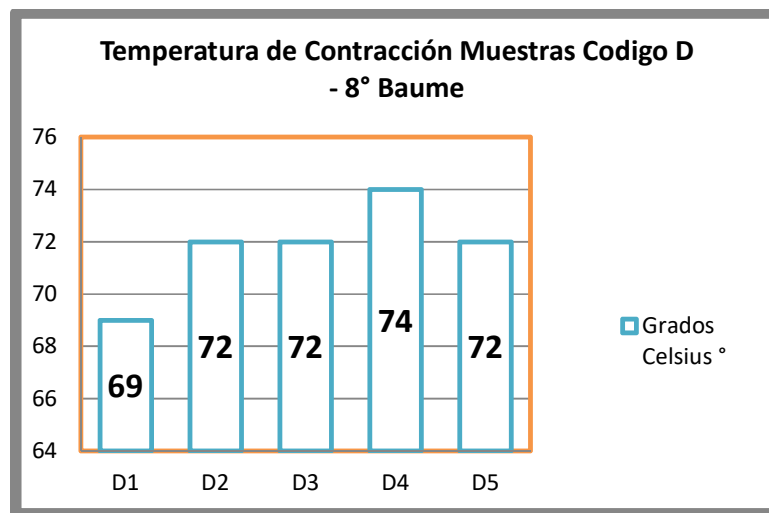
Grafica 8.0 Resultados de temperatura de primera ronda (C).

En la gráfica 8.0 tenemos en las temperaturas de contracción de las muestras C a C3 el mismo valor y en el caso similar a las pruebas B1-1 tenemos valores bajo en el pH más alto.



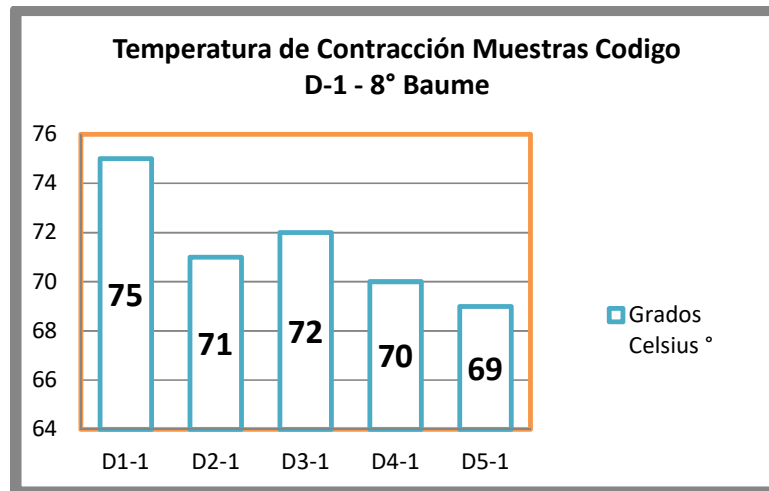
Grafica 9.0 Resultados de temperatura de segunda ronda (C).

En la gráfica 9.0 podemos ver la misma tendencia que la gráfica 8.0, siendo el valor más bajo, el del pH más elevado.



Grafica 10.0 Resultados de temperatura de primera ronda (D).

En la gráfica 10.0 tenemos valores en promedio más altos en las muestras donde se tiene un valor más alto de sal y ácido fórmico.



Grafica 11.0 Resultados de temperatura de segunda ronda (D).

Por ultimo en la gráfica 11.0 observamos el valor más alto de temperatura de contracción registrado en ambas rondas de pruebas, 75° grados centígrados.

En los anexos 1.0 al 4.0 podemos ver como las muestras se terminaron y como la apariencia entre cada muestra varia un poco en tono y en la superficie.

En los anexos del 5.0 al 8.0 podemos ver a detalle la descripción de cada prueba detallando apariencia de grano, atravesado, tacto entre otros.

Concluyendo las observaciones individuales de las gráficas no podemos ver un patrón claro, es necesario realizar una regresión factorial para determinar los valores de correlación entre las variables.

Regresión factorial general: Temp. Contracción vs. Baume, pH

Información del factor

Factor	Niveles	Valores
Baume	4	3, 4, 6, 8
pH	4	3.5, 4.0, 5.0, 6.0

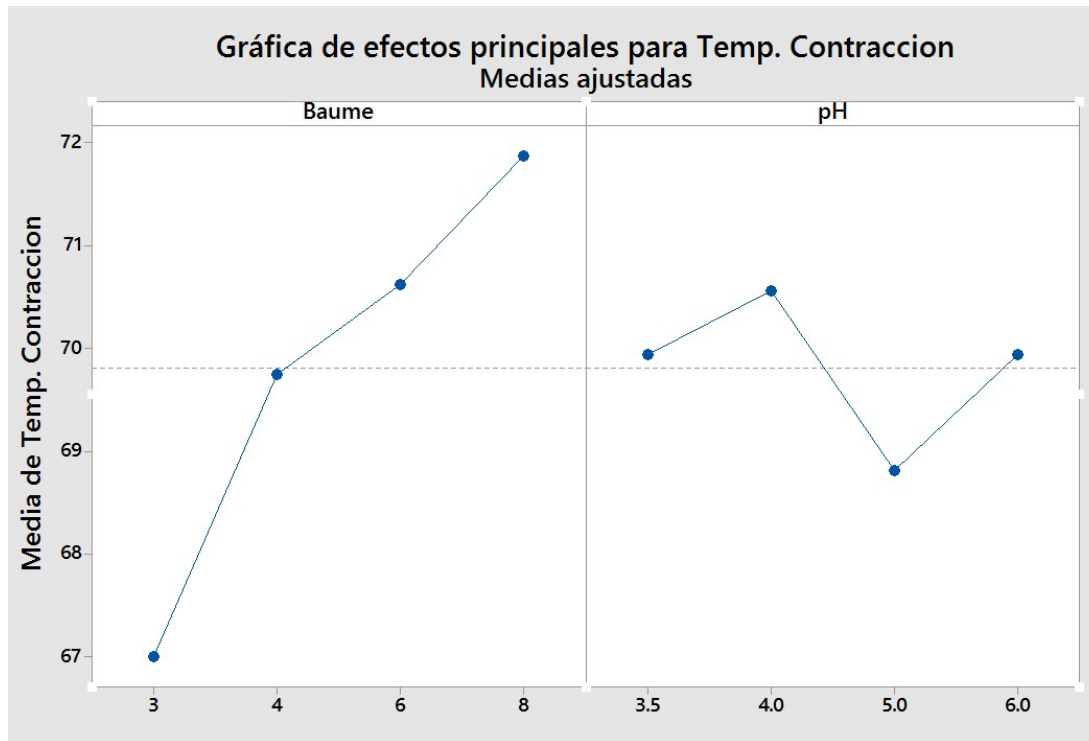
Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	15	132.38	8.825	4.48	0.002
Lineal	6	115.37	19.229	9.77	0.000
Baume	3	102.62	34.208	17.38	0.000
pH	3	12.75	4.250	2.16	0.133
Interacciones de 2 términos	9	17.00	1.889	0.96	0.505
Baume*pH	9	17.00	1.889	0.96	0.505
Error	16	31.50	1.969		
Total	31	163.88			

Figura 3.0 Valores de regresión factorial general: Temp. Contracción vs Baume, pH; (MiniTab).

En la figura 3.0 podemos ver una consistencia en los valores p ya que el modelo tiene una correlación entre las variables de temperatura de contracción, pH y Baume ya que obtenemos un valor menos de 0.05 que representa que el modelo tiene un 95% de confianza en el análisis.

De igual manera podemos decir que los valores de baume son los que menos afectan el diseño, el valor de pH afecta más al diseño que el baume por tener un valor de 0.133.

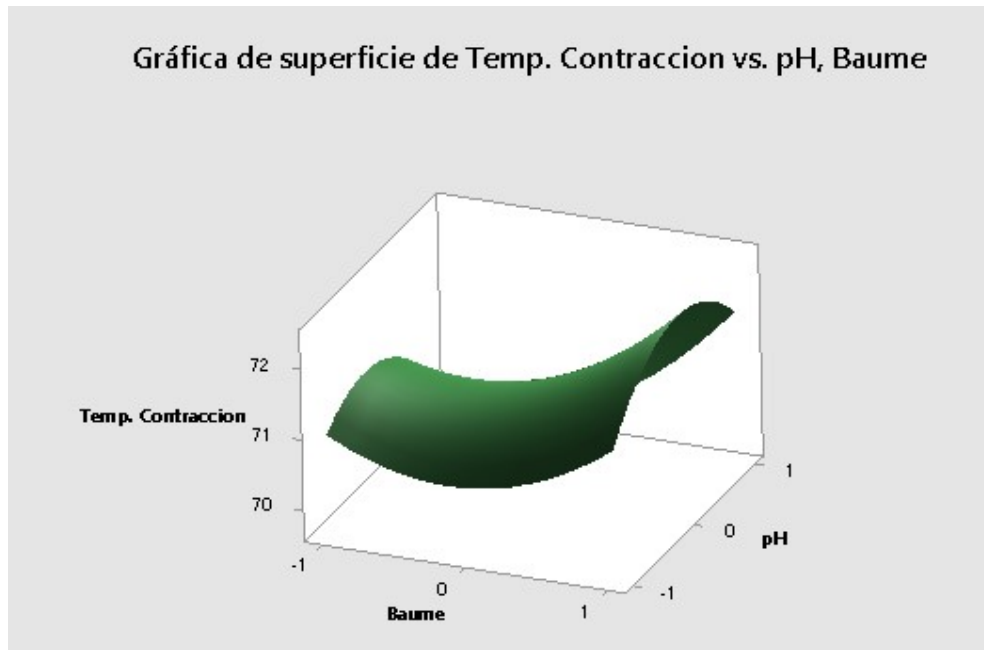


Grafica 12.0 Efectos principales para temperatura de contracción.

En base a los resultados obtenidos podemos deducir que la temperatura de contracción esta correlacionada con los grados baume, entre más sal adicionemos en el pickle sustentable, tendremos mayores valores de temperatura de contracción.

En el caso del pH podemos observar que no se tiene la misma relación ya que los valores que obtuvimos más altos se encuentran principalmente en el pH de 4.0 seguido por el pH de 3.5 y 6.

Gráfica de superficie de Temp. Contracción vs. pH, Baume

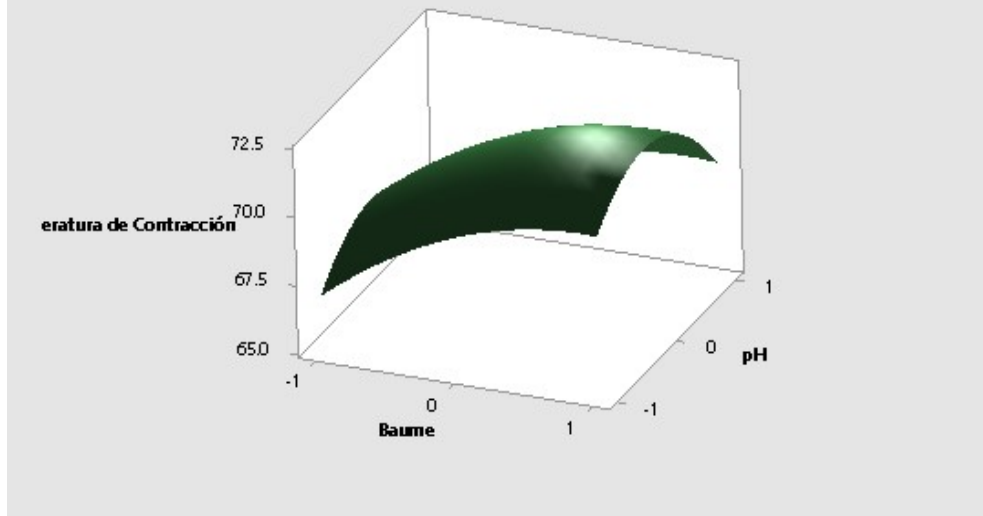


Grafica 13.0 Superficie de temperatura de contracción vs pH, Baume. (Eliminando valores bajos de temperatura de contracción)

En la gráfica 13.0 se eliminaron los valores de las pruebas que tuvieron una adición de 3 grados baume y los valores de temperatura de contracción de las pruebas donde se manejó un pH de 5 por ser los valores más bajos, buscando tener un modelo de 3^3 .

Podemos analizar de igual manera que los valores nos dan una superficie donde las temperaturas de contracción más altas se dan en los valores de baume de 8 grados y el pH de 5. La forma de la gráfica de superficie tiene una apariencia de silla de montar.

Gráfica de superficie de Temperatura de Contracción vs. pH, Baume



Grafica 14.0 Superficie de temperatura de contracción vs pH, Baume. (Eliminando valores altos de temperatura de contracción)

En la gráfica 14.0 se eliminaron los valores de las pruebas que tuvieron una adición de 8 grados baume y los valores de temperatura de contracción de las pruebas donde se manejó un pH de 6 por ser los valores más altos, buscando tener un modelo de 3^3 .

Podemos de igual manera interpretar los valores de la gráfica de superficie de temperatura más altos en los valores de baume más altos y los valores pH intermedios en este caso 4.0.

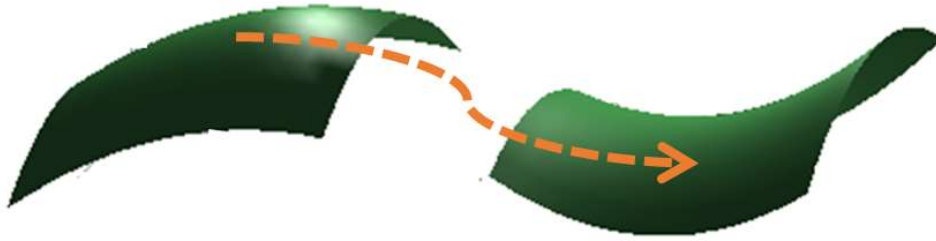
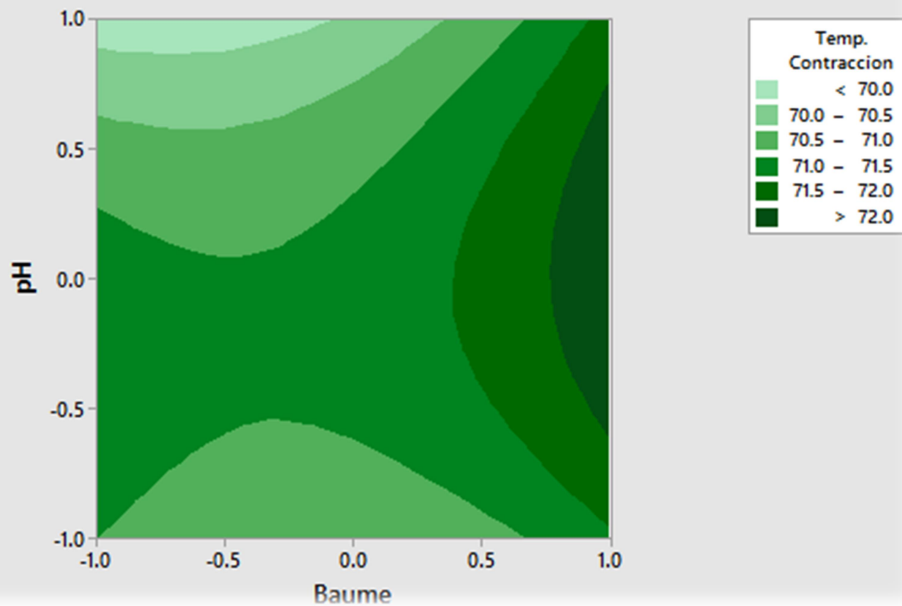


Figura 4.0 Análisis de graficas de superficie.

En la figura 4.0 podemos observar las gráficas de superficie aisladas para ver un espectro de valores mucho más alto, podemos analizar que en ambas graficas se mantienen los valores altos de baume y los valores de pH intermedios.

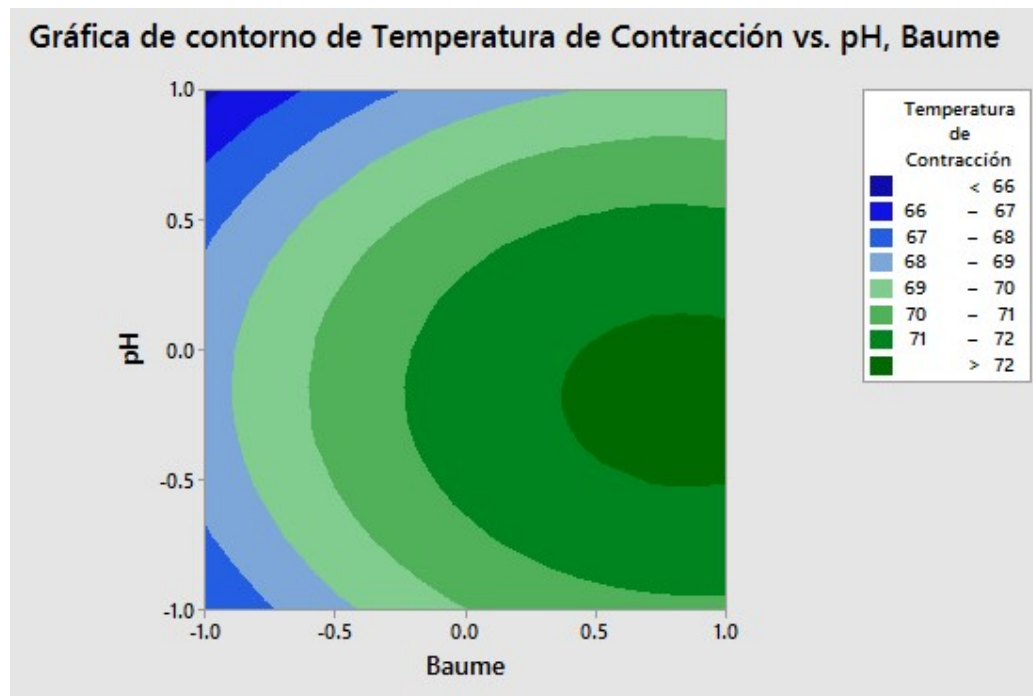
Gráfica de contorno de Temp. Contraccion vs. pH, Baume



Grafica 15.0 Contorno de temperatura de contracción vs pH, Baume. (Eliminando valores bajos de temperatura de contracción)

En la gráfica 15.0 se eliminaron los valores de las pruebas que tuvieron una adición de 3 grados baume y los valores de temperatura de contracción de las pruebas donde se manejó un pH de 5 por ser los valores más bajos, buscando tener un modelo de 3^3 .

Vemos una tendencia muy similar que en la gráfica 13.0 ya que los valores más altos coinciden siendo los que tienen un valor de baume más alto y pH intermedios, en este caso 5.0.



Grafica 16.0 Contorno de temperatura de contracción vs pH, Baume. (Eliminando valores altos de temperatura de contracción)

En la gráfica 16.0 se eliminaron los valores de las pruebas que tuvieron una adición de 8 grados baume y los valores de temperatura de contracción de las pruebas donde se manejó un pH de 6 por ser los valores más altos, buscando tener un modelo de 3^3 .

Vemos una tendencia muy similar que en la gráfica 14.0 ya que los valores más altos coinciden siendo los que tienen un valor de baume más alto y pH intermedios, en este caso 4.0.

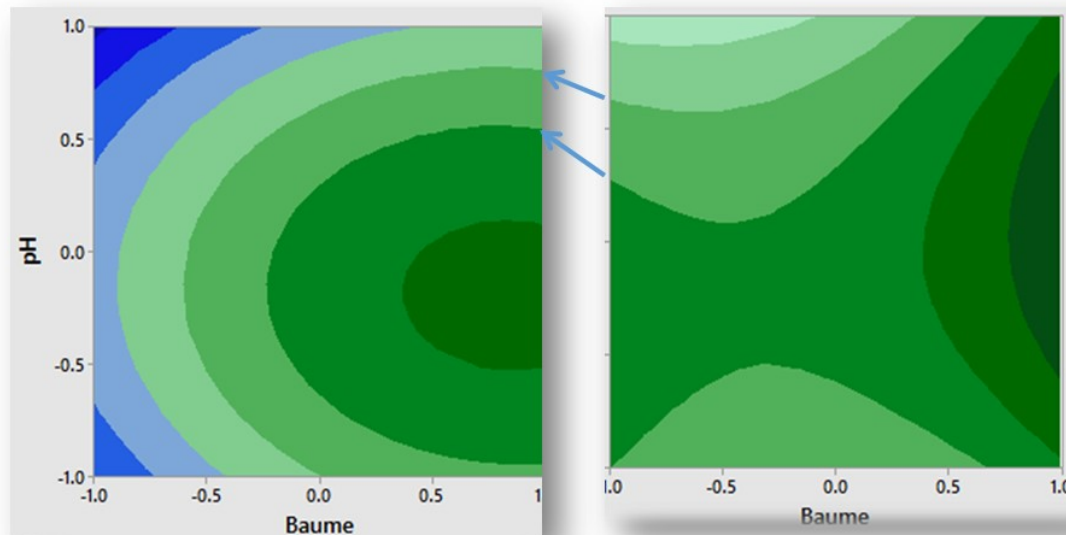


Figura 5.0 Análisis de graficas de contorno.

Si aislamos las dos graficas de contorno como se ve en la figura 5.0 para tener un espectro de valores más amplios podemos ver la misma tendencia que en las gráficas de superficie, los valores más altos de temperatura de contracción se encuentran en los valores de pH de 4,5 y 6 y los valores más altos de temperatura de contracción de igual manera son más altos en el baume y la interacción de las variables de pH mencionadas.

6.0 Conclusiones

Este proyecto sirvió para tener como referencia de que si es posible trabajar con pH intermedios y valores de baume altos, en los análisis realizados individuales podemos ver que la relación de estas variables lograron obtener los valores de temperatura mayores del diseño de experimentos.

Se obtuvieron buenos valores en la temperatura de contracción considerando las variables que se modificaron ya que en otras pruebas de curtición con tara se habían manejado cantidades de ácido fórmico en niveles de 5 y valores de baume de valores de 6.

Es posible modificando y optimizando las variables en el pickle para obtener cueros sustentables de alta calidad, de acuerdo a los resultados obtenidos en este proyecto.

En una etapa posterior se podrían utilizar solo los valores que podemos predecir que tendrán temperaturas de contracción mayores, enfocándonos posiblemente en valores entre 6 a 10 grados baume para averiguar cuál es el valor máximo de temperatura de contracción, en el caso del pH podemos concluir que los valores que se pueden utilizar están entre 4 y 6 sin necesidad de seguir modificando las variables ya que podemos ver que en las gráficas y análisis que no vale la pena realizar más pruebas con valores menores a 4 y mayores a 6.

Cabe mencionar que el uso de mayor cantidad de sal no es recomendable ya que este proyecto tiene la responsabilidad de evitar cualquier contaminación extra en el proceso de pickle, si se llegase a realizar un diseño experimental con valores de alta concentración de sal, se tendrían que buscar maneras para que los residuos en el baño del pickle se gestionen de una manera óptima para no sumarle puntos de huella de carbono a un curtido sustentable de alta calidad.

7.0 Bibliografía

1. - SIPPO, Swiss Import Promotion Program. Market Survey, Tara Caesalpinia Spinosa. Compiled for SIPPO by ProFound – Advisers In Development 2008/2009.

2.0 <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/94584/TJCE1de1.pdf>
Pag. 2 Jan 2012.

3.0 Solé, J. S. (2005). Diseño de procesos de curtiduría. Igualada, España.: Consorci Escola Técnica d'Igualada.

4.0 “Development of sustainable tannin with low carbon footprint to obtain high quality leather” Jorge Diaz, Dra. Anna Bacardit Dalmases . Dr. Lluís Ollé Otero Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Barcelona. Págs.; 162. Febrero, 2014.

5.0 Leather-Working-Group LWG; www.leatherworkinggroup.com; Tannery Environmental Auditing Protocol 5.2.1 – Dec. 2010

6.0 “La sustentabilidad en la industria de la curtiduría y su relación con el entorno urbano. El caso de León, Guanajuato,” México; José Francisco Vidaurri Ramirez, Josefina Morgan Beltrán. Abril 2011.

7.0 Solid wastes generation in the leather industry and its utilization environment – A review. J Kanararaj, K C Velappan*, N K Chandra Babu and S Sadulla; Central Leather Research Institute, Adyar, Chennai 600 020; April 2006

8.0 Formic Acid Damage to Plants ATMOSPHERIC POLLUTION.; Louis C. McCabe; Ind. Eng. Chem., 1954, 46 (12), pp 93–94; DOI: 10.1021/ie50540a012; Publication Date: December 1954

9.0 “Aplicación de taninos sostenibles con baja huella de carbono” Journal
AQEIC. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 2014.

8.0 Anexos

- **Muestrario de pruebas**

A continuación se presentan las fotos de las muestras. Se puede observar que en general las muestras de la segunda ronda tienen a ser muy similares a las de la primera ronda.

Se puede apreciar que hay un cambio de tono entre las diferentes muestras ya que algunas tienen al color marrón y otras tienen un color con tendencia a color crema y grisáceo, esto se debe a que algunas muestras absorbieron más los productos del proceso de curtición que otros.

Cabe mencionar que la diferencia del tono puede verse más notoria que en las muestras reales ya que las fotos se tomaron en diferentes lugares y diferentes iluminaciones.

Imágenes Pruebas A1 a A5		Imágenes Pruebas A1-1 a A5-1	
Muestra A1		Muestra A1-1	
Muestra A2		Muestra A2-1	
Muestra A3		Muestra A3-1	
Muestra A4		Muestra A4-1	
Muestra A5		Muestra A5-1	

Anexo 1.0 Catalogo de Muestras de las pruebas A y A-1.

Imágenes Pruebas B1 a B5		Imágenes Pruebas B1-1 a B5-1	
Muestra B1		Muestra B1-1	
Muestra B2		Muestra B2-1	
Muestra B3		Muestra B3-1	
Muestra B4		Muestra B4-1	
Muestra B5		Muestra B5-1	

Anexo 2.0 Catalogo de Muestras de las pruebas B y B-1.

Imágenes Pruebas C1 a C5		Imágenes Pruebas C1-1 a C5-1	
Muestra C1		Muestra C1-1	
Muestra C2		Muestra C2-1	
Muestra C3		Muestra C3-1	
Muestra C4		Muestra C4-1	
Muestra C5		Muestra C5-1	

Anexo 3.0 Catalogo de Muestras de las pruebas C y C-1.

Imágenes Pruebas D1 a D5		Imágenes Pruebas D1-1 a D5-1	
Muestra D1		Muestra D1-1	
Muestra D2		Muestra D2-1	
Muestra D3		Muestra D3-1	
Muestra D4		Muestra D4-1	
Muestra D5		Muestra D5-1	

Anexo 4.0 Catalogo de Muestras de las pruebas D y D-1.

Resultados Generales									
Codigo	Temperatura Contracción	ph baño final	Corte VBC	Comentarios	Codigo	Temperatura Contracción	ph baño final	Corte VBC	Comentarios
A1	66.5	4.12	Verde Amarillo	Crispado Mayor astringencia Grano marcado y profundo 20% Grado de penetración	B1	70	3.6	Amarillo Claro	Graneado pequeño Hinchado Manchas de oxido Grasosos Baja penetración 20%
A2	68	4.61	Verde Amarillo Intenso	Menos crispado que A1 Grano pequeño, superficial y desvanecido Raya pegada a la flor 75% de penetración	B2	71	4	Amarillo-Verde Claro	Grano pequeño Pequeñas arugas Bajo atravesado 20% Grueso
A3	65.5	5.13	Verde Claro	Comenzo a contraerse Hinchado No absorbio bien los productos Grano expandido pero no marcado Se marco más la arruga por ser de zona de cuello 50% de penetración	B3	67	5	Verde Claro	Cuero grueso Graneado ligero Empalmamiento de la carne Bajo atravesado
A4	68	5.43	Verde Azul	Muestra lisa, sin grano No sufrió cambio en su superficie Folículo de pelo atrapado Raya blanca en el centro 25% de penetración	B4	69	6	Azul-Verde Claro	Grano grande Ligeramente liso Atravesado bajo 15% Sin arrugas
A5	70	5.78	Azul	Muestras con manchas moradas Grano visible pero no marcado Penetración 20% Muestra hinchada	B5	74	5.34	Azul Claro	Cuero grisaseo Arruga marcada Grano ligero Penetración 15%

Anexo 5.0 Resultados generales de las pruebas código A y B.

Resultados Generales									
Codigo	Temperatura Contracción	ph baño final	Corte VBC	Comentarios	Codigo	Temperatura Contracción	ph baño final	Corte VBC	Comentarios
C1	70	4.21	Verde Amarillo Claro	Grano marcado Se marca la arruga Buena absorcion Se alcanza a ver el folículo 25% de penetracion	D1	69	Pickle: 3.48 Final: 3.85	Pickle: Amarillo Final: Amarillo Claro	Grano ligero Arruga marcada Muestra hinchada Penetración 30%
C2	70	4.51	Verde Claro	Grano muy marcado y muy grande Buena absorcion 20% de penetracion Hinchado Muy poco folículo	D2	72	Pickle: 4.09	Pickle: Verde Final: Verde Final: Amarillo Verde	Atravesado penetración debil 20% Muestra con grano grande Arruga marcada Hinchado
C3	70	4.9	Verde Azul	Muestra grano muy marcado Muestra grano poco perceptible Poco tacto de grano 25% de penetracion	D3	72	Pickle: 5.1	Pickle: Azul Final: Verde Final: Claro	Muestra muy lisa Manchas oscuras Muy hinchado Muestra con arruga
C4	71	4.95	Verde Azul Oscuro	Liso Menos hinchado 25% de penetracion	D4	74	Final: 5.0	Final: Verde-Azul	Grano muy marcado Grano grande Muestra muy delgada Penetracion de la curticion del 20%
C5	65	5.34	Azul	Manchas moradas Sin grano Algunas arrugas Color grisaseo Cuero delgado Poca penetracion 20%	D5	72	Final: 6.0	Final: Verde	Color de muestra amarillo beige Hinchado Sin grano Arrugas pequeñas Se presenta muestra delgada Penetracion del 25%

Anexo 6.0 Resultados generales de las pruebas código C y D.

Resultados Generales - Repetición									
Codigo	Temperatura Contracción	ph baño final	Corte VBC	Comentarios	Codigo	Temperatura Contracción	ph baño final	Corte VBC	Comentarios
A1-1	66	3.59	Verde Amarillo	Crispado Mayor astringencia Grano marcado y profundo 20% Grado de penetración	B1-1	71	3.6	Amarillo Claro	Graneado pequeño Hinchado Manchas de oxido Grasosos Baja penetracion 20%
A2-1	67.5	4.21	Verde Amarillo Intenso	Menos crispado que A1 Grano pequeño, superficial y desvanecido Rayas pegada a la flor 75% de penetración	B2-1	72	4	Amarillo-Verde Claro	Grano pequeño Pequeñas arrugas Bajo atravesado 20% Grueso
A3-1	66	5.13	Verde Claro	Comenzo a contraerse Hinchado No absorbio bien los productos Grano expandido pero no marcado Se marco más la arruga por ser de zona de cuello 50% de penetracion	B3-1	68		Verde Claro	Cuero grueso Graneado ligero Empalmamiento de la carne Bajo atravesado
A4-1	68.5	5.9	Verde Azul	Muestra lisa, sin grano No sufrio cambio en su superficie Folículo de pelo atrapado Rayas blanca en el centro 25% de penetracion	B4-1	70		Azul-Verde Claro	Grano grande Ligeramente liso Atravesado bajo 15% Sin arrugas
A5-1	69	5.78	Azul	Muestras con manchas moradas Grano visible pero no marcado Penetracion 20% Muestra hinchada	B5-1	66	5.94	Azul Claro	Cuero grisaseo Arruga marcada Grano ligero Penetración 15%

Anexo 7.0 Resultados generales de las pruebas código A-1 y B-1.

Resultados Generales - Repetición									
Codigo	Temperatura Contracción	ph baño final	Corte VBC	Comentarios	Codigo	Temperatura Contracción	ph baño final	Corte VBC	Comentarios
C1-1	72	4.21	Verde Amarillo Claro	Grano marcado Se marca la arruga Buena absorcion Se alcanza a ver el foliculo 25% de penetracion	D1-1	75	Pickle: 3.48 Final: 3.85	Pickle: Amarillo Final: Amarillo Claro	Grano ligero Arruga marcada Muestra hinchada Penetración 30%
C2-1	72	4.51	Verde Claro	Grano muy marcado y muy grande Buena absorcion 20% de penetracion Hinchado Muy poco foliculo	D2-1	71	Pickle: 4.09	Pickle: Verde Final: Amarillo Verde	Atravesado penetración debil 20% Muestra con grano grande Arruga marcada Hinchado
C3-1	70	4.9	Verde Azul	Muestra grano muy marcado Muestra grano poco perceptible Poco tacto de grano 25% de penetracion	D3-1	72	Pickle: 5.1	Pickle: Azul Final: Verde Claro	Muestra muy lisa Manchas oscuras Muy hinchado Muestra con arruga
C4-1	70	4.95	Verde Azul Oscuro	Liso Menos hinchado 25% de penetracion	D4-1	70	Final: 5.0	Final: Verde-Azul	Grano muy marcado Grano grande Muestra muy delgada Penetracion de la cutiicon del 20%
C5-1	64	5.94	Azul	Manchas moradas Sin grano Algunas arrugas Color grisaseo Cuero delgado Poca penetracion 20%	D5-1	69	Final: 6.0	Final: Verde	Color de muestra amarillo beige Sin grano Arrugas pequeñas Se presenta muestra delgada Penetracion del 25%

Anexo 8.0 Resultados generales de las pruebas código C-1 y D-1.