



TRABAJO FINAL DE MÁSTER



ESCOLA
POLITÈCNICA SUPERIOR
UNIVERSITAT DE LLEIDA
INSPIRING THE FUTURE

Estudiante: Autor/a del TFG/TFM

Titulación: Máster en Ingeniería del Cuero

Título del Trabajo final de Máster:

“Factores determinantes entre el uso de sal de cromo en polvo y sal de cromo líquido a nivel industrial”

Director/a: Felip Combalia

Director/a: Yolanda Nieto Urroz

Presentación

Mes: Juny

Any: 2020

Resumen

Actualmente la industria curtidora en México cuenta con dos diferentes presentaciones de sales de cromo para este proceso de transformación de la piel. La tradicional en forma sólida que corresponde a un sulfato de cromo con una concentración aproximada entre 24-26 % de óxido de cromo con diferente grado de basicidad y la forma líquida que contiene aproximadamente entre un 11-15 % de óxido de cromo. Ambas presentaciones tienen ventajas y desventajas durante su uso.

El presente estudio consiste en llevar a cabo procesos de curtido destinado a ser artículo automotriz (tapicería), con ambas presentaciones del estado de la materia en las que se comercializan las sales básicas de cromo para curtiduría en México, que permitan hacer un comparativo en propiedades finales de los cueros, así como su repercusión en el medio ambiente con los baños residuales generados y su facilidad de agotamiento. Se evaluarán en crust pruebas subjetivas como soltura y quiebre de flor, suavidad, color, además de parámetros de calidad establecidos como pruebas de resistencias físicas, cantidad de sal de cromo incorporada al cuero, grado de encogimiento y pH entre otras.

Para este fin se desea partir de procesos estándar de ribera, pero enfatizando claramente la fracción del curtido y basificado, donde la principal variable será la sal de cromo sólida o líquida utilizada en marcha.

El ensayo se desarrolla dentro de una industria maquila (giro automotriz), en otras palabras, una empresa que ensambla, manufactura o procesa materiales temporalmente importados por el país receptor (México) para su eventual reexportación [Peres-Núñez, W. 1990].

Abstract

Actually the tanning industry in Mexico has two different presentations of chromium salts for this process of skin transformation. The traditional one in solid form that corresponds to a chromium sulfate with an approximate concentration between 24-26% of chromium oxide with different degree of basicity and the liquid form that contains approximately between 11-15% of chromium oxide. Both presentations have advantages and disadvantages during use.

The present study consists of carrying out tanning processes destined to be an automotive article (upholstery), with both presentations of the state of matter in which the basic chrome salts are sold for tannery in Mexico, which allow a comparison of properties leathers, as well as their impact on the environment with the residual baths generated and their ease of exhaustion. Subjective tests such as looseness and breakage of grain, softness, color, in addition to established quality parameters such as tests of physical resistance, amount of chromium salt incorporated into the leather, degree of shrinkage and pH among others, will be evaluated in crust.

For this purpose, it is desired to start from standard riverbank processes, but clearly emphasizing the tanning and basification fraction, where the main variable will be the solid or liquid chromium salt used in operation.

The trial is developed within a maquila industry (automotive industry), in other words, a company that assembles, manufactures or processes materials temporarily imported by the recipient country (Mexico) for eventual re-export [Peres-Núñez, W. 1990].

Índice

Resumen.....	I
Abstract	II
Glosario	VI
Introducción.....	1
1.2. Antecedentes	1
1.3. Objetivos.....	2
1.3.1. Objetivos particulares	2
1.4. Abasto	2
Capítol 1. Marco Teórico.....	3
1.1.1. Porcentaje y tipo de la sal de cromo	3
1.1.2. Mecanismo de la Curtición	3
1.1.3. Curtición con sal de cromo	4
1.1.4. Penetración	5
1.1.5. Fijación.....	5
1.1.6. Efectos del pH de la solución	5
1.1.7. Curtición con licor de cromo	6
1.1.8. Curtición con sales de cromo sólidas.....	7
Capítol 2. Metodología.....	9
2.1. Diseño de Experimentos	10
2.2. Plan de Trabajo.....	11

Capítol 3. Resultados.....	12
3.1. Recepción de materia prima y control de calidad.....	12
3.2. Análisis de Cuero Verde Salado	14
3.3. Análisis Histológico del Cuero.....	14
3.4. Etapa de Ribera	15
3.4.1. Pre-Remojo y Remojo	15
3.4.2. Pelambre y Calero.....	17
3.4.3. Desencalado/Rendido.....	18
3.5. Piquel.....	19
3.6. Curtición y Basificado.....	19
3.6.1. Curtición y Basificado con cromo en estado líquido (Cromo Líquido)	19
3.6.2. Curtición y Basificado con cromo en estado sólido (Cromo Polvo)	22
3.6.3. Comparativa entre resultados de cromo	24
3.7. Distribución estratigráfica del cromo en el cuero	26
3.8. Recurtido- Teñido- Engrase (RTE)	28
3.9. Pruebas de control de calidad	31
3.9.1. Ensayo Resistencia a la tracción y elongación (metodología CM ME/LAPF-21 basada en IUP 6 / ISO 3376)	31
3.9.2. Ensayo Resistencia al desgarro simple (metodología CM ME/LAPF-21 basada en IUP 40 / ISO 3377-1)	32
3.9.3. Liberación de color.....	32

Discusión de resultados.....	35
Conclusiones.....	36
Agradecimientos.....	37
Bibliografía.....	38
Anexos.....	40
Annex 1. CROMO LÍQUIDO.....	41
Annex 2. CROMO POLVO.....	43

Glosario

Curtición: procedimiento donde se consigue una estabilización del colágeno respecto a los fenómenos hidrolíticos causados por el agua y/o enzimas, además de dar a la piel una resistencia a la temperatura superior a la que tiene en estado natural.

Cueros en wet blue: o también conocidos como cueros en azul, se refiere al producto cuyo nombre se debe al color azul verde del sulfato de cromo.

Remojo: Tratamiento de las pieles con una cantidad suficiente de agua, de tal forma que recuperen la humedad perdida durante su conservación o transportación.

Pelambre: proceso de hidrólisis química que provoca el hinchamiento de la piel y hace que se desprenda el pelo.

Desencalado: fase para eliminar la cal y productos alcalinos del interior de la piel.

Rendido: procedimiento enzimático encaminado a lograr un aflojamiento de la estructura del colágeno para una limpieza general de la piel de grasas y proteínas no fibrosas.

Piquel: proceso complementario del desencalado e interrupción definitiva del efecto enzimático del rendido. También es una preparación de la piel para la posterior operación de curtición

Raspado: operación mecánica en la cual se consigue el espesor final del cuero.

RTE: se refiere a recurtido, teñido y engrase.

Recurtido: operación en la cual se introducen diferentes sustancias en el cuero ya curtido, con el objetivo de modificar ciertas de sus propiedades, en función del artículo que se quiere conseguir.

Teñido: operación destinada a darle el color requerido al cuero.

Crust: se basa en una curtición a medio acabar en su piel/flor, ofreciendo un poro limpio y una naturalidad especial en su acabado.

Secado al vacío: operación mecánica de secado en la cual se estira el cuero sobre una placa de metal caliente y se cierra herméticamente con otra placa, provocando una gran bajada de presión.

Ecurrido: consiste en la eliminación de agua de la piel para facilitar las operaciones posteriores.

Cámara de secado: también conocida como secadero, maquinaria de ventilación gradual donde el cuero va perdiendo humedad constantemente.

Ablandado: acción mecánica que requiere la presión de un cilindro contra el cuero para otorgarle suavidad.

Basificante: agente con pH alcalino, usado con el objetivo de elevar el pH del baño y del cuero

Distribución estratigráfica: en términos de curtiduría, habla acerca de la repartición que tiene el cromo en todo el grosor de la piel y las zonas específicas donde se puede ubicar.

Olación/Olificación: fase en la que se forma inicialmente un dímero por la unión de dos hidrocomplejos de Cr a través de grupos OH⁻, con el consiguiente desplazamiento de dos moléculas de agua.

Oxalación: de los polímeros formados por olación se produce por la eliminación de protones, con la correspondiente acidificación del medio y la aparición de enlaces en los que el oxígeno comparte únicamente ligandos con el cromo.

Introducción

El cromo es un elemento especial, que se utiliza en diversas aplicaciones. Más del 95% del cromo no se usa en la industria del cuero; solo una pequeña porción del mineral de cromo termina siendo utilizado para cueros.

Una importante propiedad de las sales de cromo básicas es la de su facilidad para enlazarse debido a que los grupos OH ligados al cromo tienden a formar puentes entre los átomos de cromo y el colágeno de la piel (Figura 1.1). En el caso de una basicidad muy elevada, que se presenta cuando los grupos OH externos se enlazan a los átomos de cromo, se forman dos, máximo tres puentes entre los grupos OH de la macromolécula por cada átomo de cromo presente. Mientras mayor sea el número de grupos OH que actúen formando estos puentes entre dos átomos de cromo, mayor estabilidad presentaran las sales de cromo utilizadas y mayor resistencia presentaran estas en contra de los ácidos. [Loewe, H. s/a].

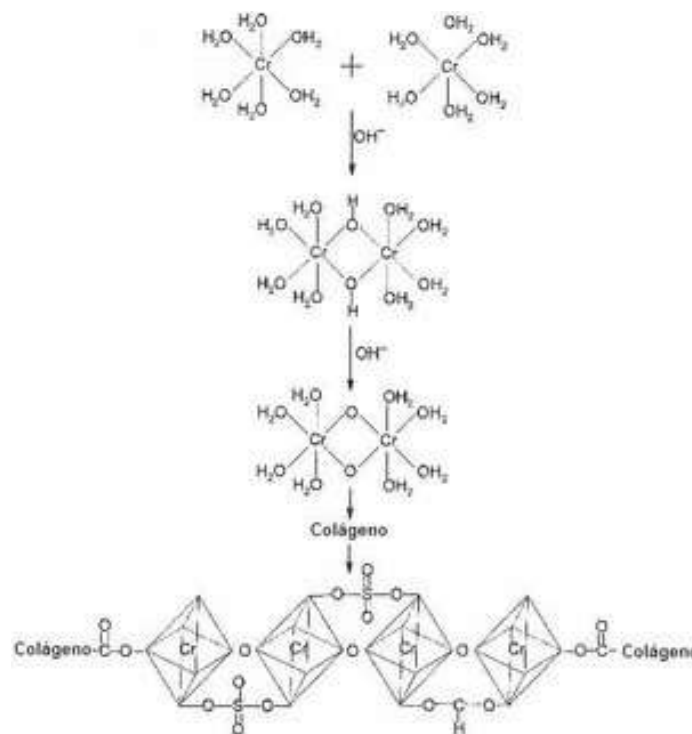


Figura 1.1. Oxalación de los complejos de cromo III formados durante la alcalinización y su complejación con proteína. (Moral-Rama, A. 2014)

1.2. Antecedentes

La sal de Cromo (III) es desde hace más de un siglo uno de los más importantes métodos de curtición, y hoy en día mundialmente el 80% de todos los cueros se curten de esta manera.

Para las empresas químicas, se trata de un riesgo potencial normal y que es totalmente controlable, el hecho de que el cromo (III) pueda oxidarse bajo ciertas condiciones a su peligrosa forma hexavalente representa un riesgo similar al de muchos otros productos químicos orgánicos, los cuales se utilizan en

múltiples aplicaciones. Por lo tanto, se requiere realizar una evaluación científica del riesgo que conlleva el uso de cromo en el proceso de curtición a modo de excluir estas oxidaciones durante condiciones normales de uso. Éste ha sido el objeto de diversos estudios científicos, y esos estudios sientan las bases de las normativas legales necesarias para proteger a los consumidores.

En la década de los 90 se iniciaron los estudios con la finalidad de comprender la química de curtido al cromo, y para evaluar su riesgo potencial y poder asegurar en un 100% el correcto uso del cromo en el proceso. Ahora la industria del cuero debe asegurarse de que estos requisitos se normalicen en toda su industria sin excepción y sin limitación alguna de responsabilidad. La formación de cromo VI puede evitarse siguiendo el proceso y las condiciones de fórmula adecuadas [Tegtmeyer, D. & Kleban, M. 2014].

1.3. Objetivos

Realizar un estudio comparativo entre pieles con destino a tapicería automotriz, curtidas con sal de cromo en estado sólido y sal de cromo en estado líquido, evaluando la facilidad de uso, la calidad en pieles en crust y los afluentes generados.

1.3.1. Objetivos particulares

1. Realizar el experimento de tal manera que sea lo más apegado a la rutina llevada a cabo por la industria donde se llevó a cabo la experimentación (fabricación de tapicería automotriz únicamente).
2. Documentar ventajas y desventajas del uso de ambos productos desde el punto de vista operativo.
3. Determinar parámetros de calidad y subjetivos de cuero en crust con sal de cromo en estado sólido y en estado líquido.
4. Reflejar las repercusiones de ambos productos en la homogeneidad de los tonos y viveza del acabado.

1.4. Abasto

De forma exploratoria y diagnóstica, establecer las principales diferencias que se obtienen de trabajar el sulfato básico de cromo utilizado en la curtición de pieles, en su estado líquido contra el estado sólido.

Capítol 1. Marco Teórico

1.1.1. Porcentaje y tipo de la sal de cromo

No hace muchos años en la curtición al cromo se utilizaba un 12% de sal de cromo sólida calculado sobre el peso tripa de la piel, lo cual representa un 3% de óxido de cromo. De la sal de cromo utilizada dos tercios se fijaban sobre la piel y un tercio se quedaba en el baño residual.

En la actualidad solo se curte con un 6-8% de sal de cromo, el cuero queda más vacío y delgado asegurando, asimismo, mejores agotamientos en el baño. En la operación del rebajado/raspado, se tiene que ajustar el grosor para prever el aumento que puede tener lugar en las operaciones de recurtición. En el cuero para blanco puede ser interesante trabajar solo con un 4% de sal de cromo para que su color quede lo más claro posible y sin embargo presente una buena estabilidad hidrotérmica.

Está claro que, si se pone menor cantidad de sal de cromo en la curtición, deberemos rellenar la piel en la recurtición empleando mayor cantidad de productos recurtientes. Las sales de cromo enmascaradas permiten elevar la basicidad sin que las sales lleguen a flocular y por consiguiente obtener agregados moleculares que rellenen más la piel [Adzet, JM. 1992]

1.1.2. Mecanismo de la Curtición

Debido a los numerosos grupos reactivos de la proteína colágeno y a la gran capacidad de coordinación de los átomos de cromo, se pueden formar muy diversos tipos de enlace, entre ellos y por orden creciente de potencia podemos citar:

1. Absorción no polar.
2. Fuerzas residuales de valencia (tipo fuerzas de Van der Waals).
3. Puentes de hidrógeno.
4. Enlaces electrostáticos o salinos.
5. Enlaces covalentes.

Si durante el proceso de curtición se forman grandes agregados de cromo estos pueden quedar depositados físicamente entre las fibras de colágeno.

Este tipo de tratamiento no confiere al cuero al cromo su carácter propio. Las fuerzas residuales de valencia y los enlaces por puentes de hidrógeno pueden unir una parte de los agregados, pero estos tipos de enlace no proporcionan al cuero al cromo su elevada estabilidad térmica.

Existe también la posibilidad de formación de enlaces salinos en solución, debido a que uno de los grupos iónicos es insoluble, pero si llegan a formarse debido a la gran capacidad de coordinación del átomo de cromo, aquellos se transformarán en enlaces covalentes.

La elevada estabilidad térmica del cuero curtido al cromo se justifica aceptando que se forman puentes, conteniendo átomos de cromo entre cadenas proteínicas vecinas. Esta mayor reticulación de las cadenas proteínicas aumenta su estabilidad tanto frente al calor, como en relación a su hinchamiento o incluso respecto a una posible hidrólisis.

Hoy en día se acepta, como mecanismo principal de la curtición al cromo, que los agregados de cromo conforman puentes entre cadenas proteínicas. No obstante, parte del cromo fijado está unido a otros átomos de cromo por olificación u oxalación, o bien, mediante puentes de hidrógeno a otros grupos reactivos del colágeno. Parece muy probable que menos de la mitad de los grupos carboxílicos disponibles hayan reaccionado con las sales de cromo en una curtición normal.

La tendencia de que los cueros curtidos al cromo presenten un porcentaje de óxido de cromo bastante uniforme está más relacionado con las características de calidad, la cual puede variar entre países, [Adzet, JM. 1992].

En la experimentación se planea documentar los factores controlables del proceso, son variables que se pueden fijar en un punto o nivel de operación [Florián-Méndez, A., 2008], como lo pueden ser: el porcentaje de sulfato de cromo (III), el estado físico que se estudiará (líquido y polvo), la temperatura del curtido, la rotación o movimiento del tambor y la flota de agua. Mientras que, los factores no controlables o de ruido son aquellas variables que no se pueden controlar durante la operación normal del proceso: humedad en el ambiente.

1.1.3. Curtición con sal de cromo

Posiblemente existen tantos sistemas de curtición al cromo como fábricas de curtidos, ya que en la curtición influyen tal cantidad de factores que hacen que los cueros al cromo de diversas fábricas, sean distintos entre sí. Como principales factores que influyen en la curtición al cromo podemos citar:

- Tipo y cantidad de sal del píquel.
- Tipo de precurtición.
- Velocidad y tamaño del tambor.
- Cantidad de pieles, baño y de sal de cromo utilizada.
- Curtición con licor de cromo o con sal de cromo sólida.
- Grado y forma de basificación.
- Tiempo y temperatura de curtición.

No obstante, para intentar agruparlas y poder explicar algunas características comunes escogemos las curticiones realizadas con licor de cromo, es decir, aquellas que trabajan con cromo catiónico y las curticiones que usan sales de cromo sólidas, que al disolverlas inicialmente al menos son aniónicas.

Aceptamos que, cada uno de los dos procesos de curtición puede realizarse a su vez, de muchas formas distintas y que por consiguiente con cada uno de ellos se obtiene distinto tipo de cuero [Adzet, JM. 1992].

1.1.4. Penetración

Si tomamos una pequeña porción de líquido de una solución de cromo catiónico, o de cromo aniónico separadamente, son neutras ya que contiene los correspondientes contra-iones. La piel piquelada a nivel de los espacios interfibrilares, de un tipo y otro de sal de cromo, no debe haber diferencias significativas, lo cual se comprueba en la práctica industrial de la curtición al cromo.

A pesar de lo dicho, no es fácil atravesar una piel piquelada, gruesa con una pequeña cantidad de sal de cromo, por ejemplo, del orden del 0.5%, ya que si se trabaja en las condiciones normales queda absorbida en las capas externas de la piel y la capa central queda sin sal de cromo.

No obstante, se puede conseguir el atravesar la piel con esta pequeña cantidad de sal de cromo si trabajamos con un piquel muy ácido, del orden del $\text{pH}=1.0$ o inferior. En estas condiciones los grupos carboxílicos de la piel se encuentran desionizados y por consiguiente no tienen afinidad para con las sales de cromo. En las condiciones indicadas la pequeña cantidad de sal de cromo no se fija sobre la piel y puede distribuirse uniformemente sobre todo el espesor.

1.1.5. Fijación

Cuando la sal de cromo ha penetrado entre las fibras del cuero tiene lugar la curtición que consiste en una coordinación de los átomos de cromo con los grupos carboxílicos del colágeno que tienen carga negativa. En una fase inicial los átomos del cromo catiónicos que son positivos serán atraídos electrostáticamente por los grupos carboxílicos ionizados, mientras que los átomos de cromo aniónicos serán repelidos y por consiguiente tendrán menos posibilidades de coordinarse con los grupos carboxílicos.

La fase de penetración y de fijación prácticamente tiene lugar al mismo tiempo y por ello, los licores de cromo catiónicos deben, en definitiva, penetrar peor que los aniónicos.

1.1.6. Efectos del pH de la solución

En la curtición al cromo normalmente se trabaja a valores de pH comprendidos entre 2.5 y 4.5 siendo importante que no se produzca ninguna floculación de las sales de cromo. Si esta tiene lugar, las sales básicas de cromo se depositan sobre la flor y se puede obtener un cuero de flor quebradiza, que presentará una resistencia a las flexiones, reducida y que, en el montaje de algún zapato, pueden producirse roturas de flor.

Si sometemos un cuero curtido al cromo a un valor de pH a 6.0, dependiendo del tiempo y temperatura pueden empezar a presentarse problemas de descurtición en mayor o menor grado de proporción en cueros de flor quebradiza.

Esta problemática puede aparecer en la neutralización del cuero al cromo si los productos alcalinos, no se atienden de una forma progresiva, para que el pH del baño, se mantenga por debajo del valor 6.0 que se considera de seguridad.

El cuero al cromo sometido a la acción de los productos alcalinos puede llegar a sufrir una descurtición total, de forma que se reduzca drásticamente su estabilidad hidrotérmica.

1.1.7. Curtición con licor de cromo

La idea de este proceso consiste en iniciar la curtición con licores del 33% de basicidad para obtener una buena penetración y después aumentar la basicidad de los licores que se añaden a continuación para obtener una buena fijación y con ello la estabilización del colágeno.

El proceso de curtición, consiste en añadir al bombo que contiene las pieles piqueladas, el licor de cromo en tres tomas a intervalos de 15-30' de basicidades crecientes, por ejemplo, de 33%, 42% y 52%, después dejar rodar a un mínimo de 5-6 h para que tenga tiempo de realizarse la coordinación de sal de cromo con la piel. Una vez fijada las basicidades de los licores de cromo el valor de pH del final de la curtición viene determinado por la cantidad de ácido utilizado en el piquel.

Mediante este sistema se pueden utilizar licores de cromo totalmente olificados y por consiguiente la acidez del piquel en frío no modifica su basicidad. Mientras que, si trabajamos con licores recientemente basificados sin olificar, la acidez del piquel modifica su basicidad.

Cuando se trabaja con los licores de cromo de la forma indicada, las variaciones de pH que sufre la piel durante la curtición, son mínimas y se obtiene una flor muy fina. Al añadir el producto basificante sobre el licor de cromo fuera del tambor, aquel contiene todo el cromo y los grupos oxidrilos que se combinan en la proporción adecuada con ellos y de esta forma el licor queda en un pH ácido.

En este sistema de curtición no es adecuado querer agotar el baño por adición de un producto basificante específicamente al final de la curtición cuando queda poco cromo disuelto en el baño, pues al añadir el producto basificante, el poco cromo del baño se basicifica excesivamente y la finura de flor se resiente.

Lógicamente se puede trabajar con licores enmascarados al grado que se desee, en cuyo caso es conveniente llevar los licores a ebullición para el enmascaramiento sea máximo y una vez fríos, basificarlos, hecho lo cual se pueden volver a calentar para asegurar su olificación y oxalación los licores enmascarados deberán basificarse mucho más que los normales para lograr buenos agotamientos. Hay que ir con cuidado a guardar los licores enmascarados, ya que según sea la cantidad y el producto utilizado, pueden presentarse problemas de cristalizaciones que se compliquen.

1.1.8. Curtición con sales de cromo sólidas.

La idea principal de este proceso consiste en introducir las sales de cromo sólidas dentro del tambor, donde se encuentran las pieles piqueladas y dejarlas rodar cierto tiempo para que se disuelvan y entonces añadirles los productos basificantes en estado sólido y de una sola vez o en tomas.

A pesar de que las sales de cromo recién disueltas están enmascaradas con sulfato y son poco sensibles a los álcalis, existen moléculas que se basifican fuertemente.

El sulfato de cromo básico atomizado tarda una media hora en disolverse completamente y entre 3 y 6 horas a que pase totalmente a la forma catiónica. No obstante, en el momento que se añada el álcali a la media hora, existen moléculas catiónicas, cuya basicidad aumenta fuertemente y pueden quedar fijadas sobre la superficie del cuero.

Cuando se utilizan las sales de cromo especiales autobasificantes se añaden conjuntamente con la sal de cromo, el producto basificante. En los procesos comerciales a base de sales de cromo enmascaradas y autobasificantes se recomiendan baños cortos, tambores raspados y piqueles fuertemente ácidos.

Todo ello se hace con la finalidad de que por efecto mecánico al final de la curtición se alcance una temperatura de 40-45°C y con ella se logre agotar el agente basificante. Esta forma de proceder permite lograr una muy buena fijación y unos baños residuales con unas cantidades de óxido de cromo inferiores a 1 g/L.

Las sales de cromo autobasificantes, no pueden disolverse en agua sola porque precipitan, ya que llevan incorporado un exceso de agente basificante. Cuando se trabaja con las sales de cromo autobasificantes, se recomienda que los piqueles, sean más ácidos que lo normal para lograr una buena penetración de la sal de cromo.

Si se utilizan agentes basificantes que sean insolubles en el agua tipo óxido de magnesio, las partículas insolubles no pueden penetrar dentro del cuero y es el ácido quien tiene que salir de adentro hacia afuera para neutralizarse y con ello desplazar el equilibrio de hidrólisis de la sal de cromo de forma que esta se basifique.

En los procesos que se utilizan sales de cromo sólidas se prefieren los productos basificantes insolubles en agua. Si se introducen de una sola vez, se produce un salto brusco del pH del baño de curtición en el cual se forman sales de cromo de elevada basicidad.

Las cuales son no reactivas y pueden quitar fijadas sobre el lado flor. Los productos basificantes insolubles en agua actúan de una forma más progresiva y a medida que se va elevando la temperatura van reaccionando con la acidez residual del baño neutralizándola.

Cuando se emplean los procesos de curtición con sales de cromo sólidas es poco probable que se produzca una olificación y oxalación de los grupos hidróxido que se le incorporen, la cual puede hacerse con los licores de cromo, y por consiguiente se curte con sales de cromo menos básicas [Adzet, JM. 1992].

En este sistema como al álcali no puede entrar dentro de la piel como tal es el ácido quien tiene que salir o bien, penetrar hacia el interior agregando básicos de cromo que al no estar olificados neutralizan la acidez del interior. La parte interna del cuero debe estar simplemente más ácida que el baño exterior. Esta forma de proceder, parece que favorece una distribución menos uniforme del cromo en la piel que cuando se trabaja con licores de cromo en la forma adecuada (Figura 1.2).

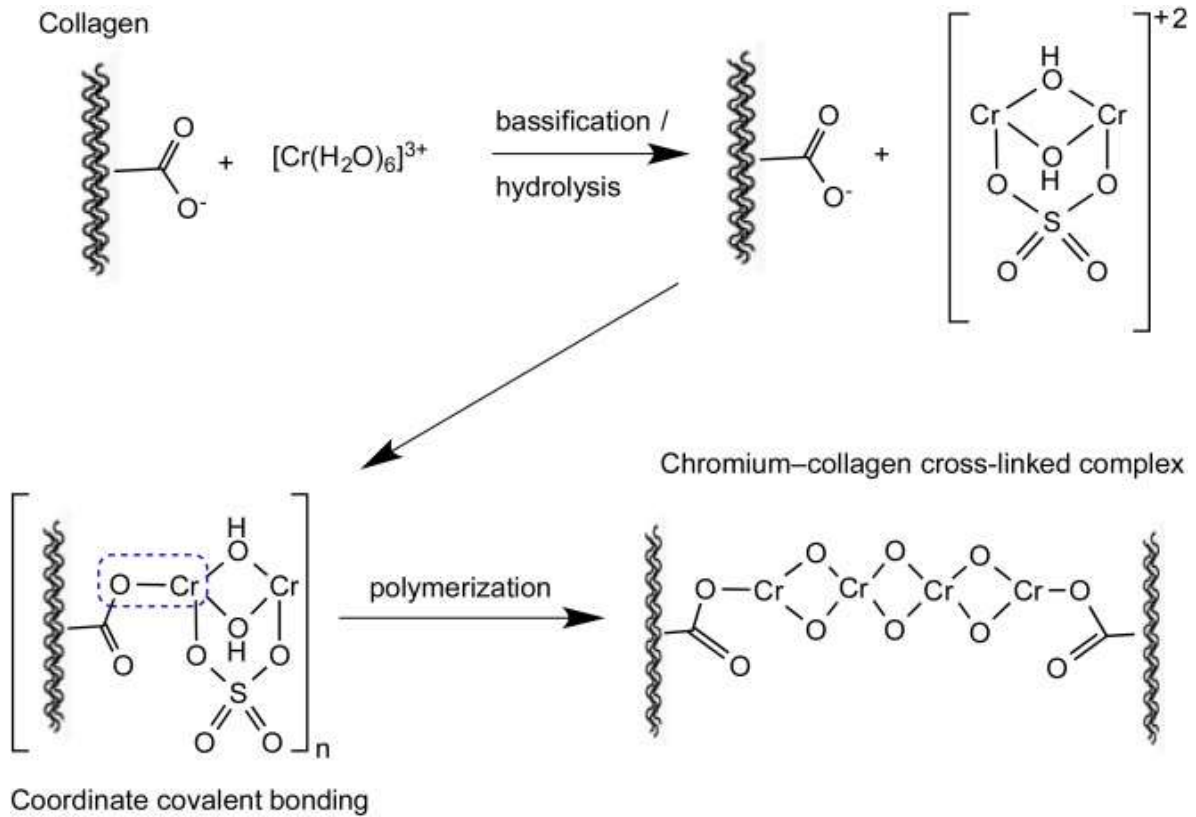


Figura 1.2. Química del curtido de cromo que explica el proceso de hidrólisis y autopolimerización (R.O. Oruko et al. 2020)

Capítol 2. Metodología

1. Diseño de experimento: exponer y desarrollar el alcance del proyecto
2. Gestión de un cronograma de trabajo para realizar la experimentación, escritura y seguimiento preciso por parte del CIATEC y colaboradores de la empresa donde se realiza este proyecto.
3. Experimentación:
 - a. Recepción de materia prima y control de calidad: Adquisición de seis pieles vacunas en estado verde salado, las pieles han sido de procedencia nacional (México).
 - b. Ejecución de etapa de ribera:
 - I. Remojo
 - II. Pelambre y Encalado
 - III. Desencalado
 - IV. Picle
 - V. Desencalado y Rendido
 - c. Curtición:
 - i. Con sales de cromo en estado sólido
 - ii. Con sales de cromo en estado líquido
4. Apoyar los resultados llevando con los procesos de Recurtido, Teñido y Engrase, llevar hasta crust ambos tipos de curticiones.
5. Realizar pruebas rutinarias de control de calidad de laboratorio.
 - a. Análisis de cuero verde salado: porcentaje de humedad de la carga de cueros transportados.
 - b. Distribución estratigráfica del cromo en el espesor del cuero
 - c. Determinación de: cantidad porcentual de óxido de cromo III en el cuero.
6. Evidenciar y comparar aspectos de calidad, de acuerdo a las especificaciones que comúnmente se solicitan para tapicería automotriz.
 - a. Medición del espesor final del cuero entero y valoración de soltura y quiebre de flor.

- b. Obtención de pruebas físicas de rutina:
 - I. Ensayo de resistencia al desgarro simple (metodología CM ME/LAPF-21 basada en IUP 40 / ISO 3377-1)
 - II. Ensayo de resistencia a la tracción y elongación (metodología CM ME/LAPF-21 basada en IUP 6 / ISO 3376)
 - c. Comparación colorimétrica de color final en crust (ensayo subjetivo contra máster de color específico).
7. Análisis e integración de resultados en conjunto.
 8. Elaboración de conclusiones.

2.1. Diseño de Experimentos

Las variables con las que se van a trabajar en el experimento son explicadas a continuación:

1. Factores controlables del proceso: son aquellos que es posible controlar durante el proceso operativo.
 - Porcentaje de sulfato de cromo (III)
 - Estado físico que se estudiará (líquido y polvo)
 - Temperatura del curtido
 - Rotación o movimiento del tambor
 - Flota de agua
2. Factores no controlables o de ruido: son los más sensibles a los cambios en las condiciones del entorno durante la producción y, por lo tanto, transmiten la variabilidad a las respuestas de interés en el proceso [Kuehl, Robert, 2001].
 - Humedad y temperatura en el ambiente
 - Factores económicos
 - Costo- beneficio de productos utilizados para cada proceso
 - Tiempos de productividad durante una jornada de producción normal.
3. Factores ambientales
 - Cantidad de óxido de cromo III presentes en el agua residual para poder hacer el comparativo sobre cuál de ambos estados físicos es menos contaminante.
 - Niveles de toxicidad a quienes están en contacto

2.2. Plan de Trabajo

A continuación, se presenta un cronograma donde se mencionan las fechas estimadas que se tienen para el desarrollo del Trabajo Final de Máster (Tabla 2.1), donde se especifica a un costado las actividades realizadas.

Taula 2.1. Plan de trabajo general.

PLAN DE TRABAJO								
ACTIVIDAD	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Experimentación								
Escritura								
Revisiones parte CIATEC								
Presentación final a la empresa								
Presentación final en CIATEC								
Asesoría continua								

Es importante destacar que durante el transcurso del proyecto se solicita de manera continua el apoyo de los asesores correspondientes del CIATEC, asimismo la empresa está relacionada en el seguimiento de este proyecto, por lo tanto, el plan detallado del proyecto (Tabla 2.2) para realizar los curtidos de ambos estados del cromo está descrito a continuación.

Taula 2.2. Plan de proyecto.

MATERIA PRIMA	Curtido y Recurtido										
	AÑO 2019										
	18-nov	19-nov	21-nov	22 y 23-nov	25-nov	26-nov	26-nov	27-nov	29-nov	2 Y 3-dic	5 y 6-dic
CUEROS: NACIONAL INTEGRAL	ARRIBO DE MATERIA PRIMA	REMOJO- ENCALADO	DESCARNE- DIVIDIDO-	DESENCALADO- PIQUEL	CURTIDO- ESCURRIDO	REPOSO	RASPADO	RTE	ESCURRIDO- SECADO	SECCADO- ABLANDADO	INSPECCION- PRUEBAS FÍSICAS
CROMO LÍQUIDO											
CUEROS: NACIONAL INTEGRAL	ARRIBO DE MATERIA PRIMA	REMOJO- ENCALADO	DESCARNE- DIVIDIDO	DESENCALADO- PIQUEL	CURTIDO- ESCURRIDO	REPOSO	RASPADO	RTE	ESCURRIDO- SECADO	SECCADO- ABLANDADO	INSPECCION- PRUEBAS FÍSICAS
CROMO POLVO											

Se han realizado estudios previos con la finalidad de validar y/o acreditar las ventajas que presenta el sulfato básico de cromo en fase líquida vs la fase sólida en los procesos de curtición, que a través de la experimentación se podrán obtener los niveles más recomendables sobre las variables de control que favorezcan las variables de respuesta. Todo esto da como resultado a mejorar el proceso en sí.

Capítol 3. Resultados

3.1. Recepción de materia prima y control de calidad

El primer paso a desarrollar es la recepción de seis cueros verde salado, todos con procedencia de Mexicali, Baja California Norte, México, (Figura 3.1 y 3.2), ciudad que tiene un clima desértico (Figura 3.3). A lo largo del año, casi sin lluvia este clima es considerado BWH (clima árido cálido) según la clasificación climática de Köppen-Geiger. La temperatura media anual se encuentra a 22.4 °C.

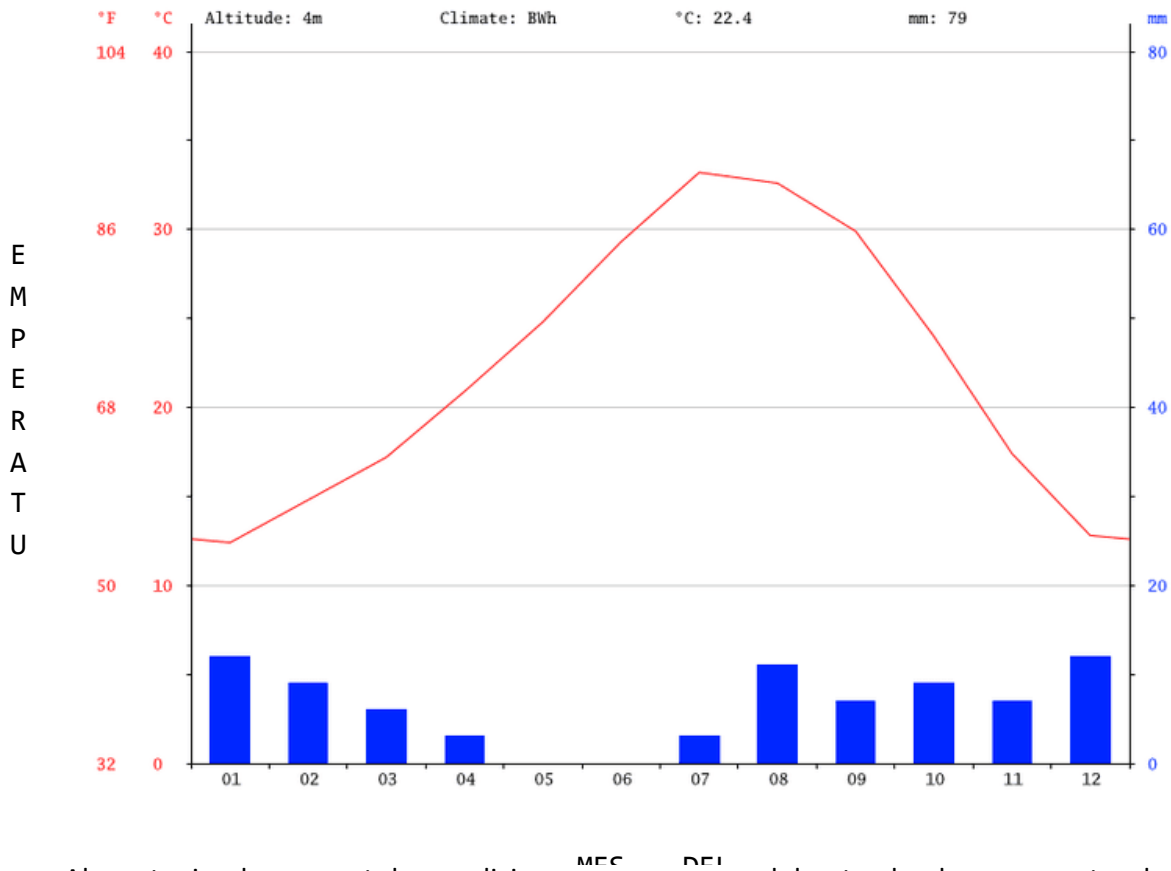


Figura 3.1. Estado de Baja California, situado en la región noroeste de la República Mexicana. [Martínez, F. 2015]



Figura 3.2. Ubicación geográfica del municipio de Mexicali (resaltado con círculo rojo). [Climadata.org]

Figura 3.3. Climograma Mexicali [Climadata.org]



Ahora, teniendo en cuenta las condiciones climáticas del rastro donde se encuentran los cueros que se procesaron y considerando que las condiciones son a favor del desarrollo bacteriano, sobre todo en los meses centrales de junio, julio y agosto. Teniendo este conocimiento es necesario que la empresa tenga estrictos controles de calidad en la recepción de sus cargas para futura producción.

3.2. Análisis de Cuero Verde Salado

Se tienen los siguientes valores en la tabla 3.1, donde se hace la recepción del material en verde salado, es preciso su análisis previo a iniciar con el proceso de curtido, con esto estamos descartando variables de cambio que puedan dar falsos resultados o cambiar las propiedades del cuero ya procesado.

Taula 3.1. Control de calidad de recepción de material.

ANÀLISS DE CUERO VERDE SALADO					
		CUEROS A CURTIR CON CROMO LÍQUIDO		CUEROS A CURTIR CON CROMO POLVO	
PRUEBA	ESPECIFICACIÓN	RESULTADO	VEREDICTO	RESULTADO	VEREDICTO
APARIENCIA	Cuero de res salado sin olor desagradable	OK	ACEPTADO	OK	ACEPTADO
PUNCIÓN CON LÁPIZ	No debe penetrar la punta del lápiz	OK	ACEPTADO	OK	ACEPTADO
CAIDA DE PELO	No debe de presentar caída de pelo al jalarlo	OK	ACEPTADO	OK	ACEPTADO
% DE HUMEDAD	40 - 48%	44.9%	ACEPTADO	42.6%	ACEPTADO

En la columna de Prueba (costado izquierdo), se describen como tal los ensayos de rutina a los que son sometidos los cueros en esta industria, la Apariencia del cuero de res no debe desprender olores desagradables o fétidos, la Punción con el lápiz es otra medida de calidad, así como la Caída de pelo y el porcentaje de humedad.

En general son estudios útiles para reflejar en general un importante desarrollo bacteriano por la hidrólisis de la proteína de la piel que cambia las características de la misma a causa de los microorganismos que requieren de ciertas condiciones de humedad y de componentes nutricios para sobrevivir [QIN, s/f].

3.3. Análisis Histológico del Cuero

En la tabla 3.2, es mostrado el análisis histológico realizado en los cueros verde salado de manera aleatoria, éste se ejecuta en microscopio usando en un objetivo de 40x. Las características estudiadas han sido inspección de epidermis y de células epidermales, así como de huecos del tejido, los fibroblastos y la separación de los haces fibrosos. Para obtener resultados objetivos se realiza una asignación de la puntuación a favor obtenida, dando como calificación final una conclusión del estado en general del material recibido.

Taula 3.2. Análisis histológico del cuero (en Verde Salado).

ANÁLISIS HISTOLÓGICO DEL CUERO								
CARACTERÍSTICA	CROMO LÍQUIDO				CROMO POLVO			
	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 4	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 4
EPIDERMIS	2	3	3	2	3	3	3	2
CELULAS EPIDERMIALES	1	1	1	1	1	1	1	1
HUECOS EPIDERMIALES	3	3	3	3	3	3	3	3
FIBROBLASTOS	3	2	2	2	2	2	2	2
SEPARACION DE HACES FIBROSOS	2	3	2	3	2	2	3	3
CALIFICACIÓN (sumatoria)	11	12	11	11	11	11	12	11

ESTADO DE MATERIAL
5 - 8 Mal estado
9 - 12 Regular
13 - 15 Buen estado

Criterios de calificación:

1= Cuando el punto a evaluar está deteriorado o no hay.

2= Cuando el punto a evaluar se encuentra en estado regular.

3= Cuando el punto a evaluar está en buen estado o hay en abundancia.

3.4. Etapa de Ribera

La ejecución del proceso de ribera, se describe en las formulaciones del próximo apartado, se destaca una vez más que los seis cueros, sostienen la misma formulación desde el pre-remojo hasta el piquet y después se procede a su curtición por separado.

Todas estas piezas se han preparado en un bombo de diámetro 2.0 m.

3.4.1. Pre-Remojo y Remojo

Para el comienzo del proceso se tiene la formulación (Tabla 3.4), al finalizar se realizan los controles respectivos de calidad para determinar si el remojo fue el indicado, los controles de referencia los marca el cliente, por lo tanto, es preciso que se reporten valores reales y en base a ello, realizar los ajustes necesarios.

Las pieles en este proceso se han pesado en un rango de 34-38 Kg respectivamente dando como peso inicial 214 Kg. A partir de este peso se procede a realizar el resto de cálculos de materiales químicos necesarios para iniciar con el Remojo.

Figura 3.4. Formulación estándar de Pre-Remojo y Remojo.

PRE-REMOJO Y REMOJO									
PROCESO	%	PRODUCTO	PESO (Kg)	TIEMPO (min)	RPM	TEMP	CONTROLES	VALOR	
<i>Peso inicial de las pieles en verde salado= 214 Kg (seis pieles enteras)</i>									
Pre-remojo	70	Agua	149.8			23-27°C	°Be	°Be = 9.0	
	0.02	Tensoactivo	0.043	R-30'	3				
	<i>Drenar 20'</i>								
	70	Agua	149.8			23-27°C			
	0.04	Tensoactivo	0.086	R-15'					
	0.3	Carbonato de sodio	0.642				pH= 9.5	pH= 9.3	
	0.05	Tensoactivo	0.107				°Be	°Be= 7.0	
	0.05	Auxiliar de remojo	0.107		3				
0.04	Bactericida	0.086	R-180'						
<i>Drenar 20' y Reposar (30 min)</i>									
Remojo	70	Agua	149.8			25°C			
	0.04	Tensoactivo	0.086						
	0.3	Carbonato de sodio	0.642				pH= 9.0- 9.5	pH= 9.53	
	0.02	Tensoactivo	0.043				°Be < 2	°Be= 5.1	
	0.01	Auxiliar de remojo	0.021		3				
	0.05	Bactericida	0.107	R-200'					
<i>Drenar 20'</i>									
CONTROLES DEL PROCESO		pH	9.53						
		°Be	5.1						
		Prueba de la sábana	OK						
		Corte	Blanco						
		Prueba del acordeón	OK						
		Olor	Normal						
		Caída de pelo	No						

3.4.2. Pelambre y Calero

De manera puntual para el proceso de pelambre y calero se tiene la formulación (Tabla 3.3), con sus respectivos controles de calidad finales.

Taula 3.3. Formulación estándar de Pelambre y Calero.

PELAMBRE Y CALERO									
PROCESO	%	PRODUCTO	PESO (Kg)	TIEMPO (min)	RPM	TEMP (°C)	CONTROLES	VALOR	
<i>Peso inicial de las pieles en tripa= 214 Kg</i>									
Pelambre	40	Agua	85.6			25°C			
	0.05	Desengrasante	0.107						
	0.04	Auxiliar de Pelambre	0.086						
	0.1	Sulfuro de Sodio	0.214	R-40'	4				
	1.2	Cal	2.568	R-50'	4		Iniciar Filtrado		
	1.3	Sulfuro de Sodio	2.782	R-40'	4		Filtrar		
<i>Rodar 120' (4 RPM) y Drenar</i>									
Calero	1.2	Cal	2.57						
	10	Agua	21.40			23-27°C			
	0.03	Desengrasante	0.064	R-60'	4		pH	12.6	
							Temperatura	27°C	
							Limpieza	OK	
	<i>Rodar 12 Intérvalos (Rodar 5' cada 25')= 6 h</i>								
		1.2	Cal	2.57					
		10	Agua	21.4					
		0.03	Desengrasante	0.064					
		0.01	Auxiliar de Pelambre	0.021	R-20'	4			
<i>Rodar 12 Intérvalos (Rodar 5' cada 25')= 6 h</i>									
CONTROLES DEL PROCESO	Corte Atravesado		90% atravesado						
	Limpieza		OK						
	Arruga		Marcada						
	Apariencia		Brilloso						
	pH		12.5						
	Temperatura		27.5°C						
	Limpieza		OK						
Lavados	30	Agua	64.2	R-10'	4	23-27°C			
	<i>Rodar 12 Intérvalos (Rodar 5' cada 25')= 6 h</i>								
	<i>Drenar 15' y 2 RPM</i>								
		50	Agua	107.0	R-10'	4	23-27°C		
	<i>Drenar 15' y 2 RPM</i>								
		50	Agua	107.0	R-10'	4	23-27°C		
<i>Drenar 15' y 2 RPM</i>									

El proceso de pelambre se ha realizado con la técnica de inmunización de pelo, auxiliándose con la presencia de cal (2.56 Kg) para un procedimiento más ecológico, además de una corta utilización de agua, auxiliándose de productos que beneficiarán a un mejor resultado y el efecto mecánico prolongado, pero a bajas revoluciones por minuto (RPM).

Para esta etapa, las pieles ya han sido sometidas a una depilación química, el pelo se ha filtrado y los controles de calidad nos permiten su avance para continuar con su desarrollo. Previo al siguiente proceso, las pieles son sometidas a la fase de descarnado, para darle un espesor uniforme por el lado carne a la piel, además de retirar el exceso de tejido adiposo.

Posteriormente, las pieles son divididas para otorgarles un grosor específico de 22-26 mm, con tendencia a 25 mm, para la tapicería automotriz que requiere el cliente, desprendiendo el serraje, que puede comercializarse después.

Una vez ya divididas las pieles, el peso de éstas habrá cambiado y es posible reanudar el desarrollo en bombo.

3.4.3. Desencalado/Rendido

Para este procedimiento, las pieles tienen un peso inicial de 15- 17 Kg cada una, dando como peso inicial 162 Kg. Por lo tanto, con base en ese peso se deriva la formulación para el Desencalado y el Rendido (Tabla 3.4), con sus respectivos controles de calidad finales.

Taula 3.4. **Formulació estàndar de Desencalado y Rendido.**

DESENCALADO Y RENDIDO								
PROCESO	%	PRODUCTO	PESO (Kg)	TIEMPO (min)	RPM	TEMP	CONTROLES	VALOR
<i>Peso inicial de las pieles en tripa = 162 Kg (seis pieles enteras)</i>								
Desencalado	50	Agua	47.5	R-10'	6	22-28°C	Temperatura	26°C
	Drenar 20'							
	0.5	Sulfato de Amonio	0.5	R-30'	6	24-28°C	Temperatura	26.5°C
	50	Agua	47.5	R-10'	6			
Drenar 20'								
Rendido	2	Sulfato de Amonio	1.90				pH	9.45
	0.15	Enzima rindente	0.143				Limpieza	OK
	0.05	Desengrasante	0.048	R-75'	5	26-28°C	Corte con Fenolftaleína	Fucsia
	0.15	Ácido Sulfúrico	0.143	R-15'	5	26-28°C		
	0.15	Ácido Sulfúrico	0.143	R-15'	5	26-28°C		
Drenar 15'								
CONTROLES DEL PROCESO	Corte con Fenolftaleína		Incoloro					
	pH		9.06					
	Temperatura		25°C					
	Prueba de la huella		OK					
	Prueba del globo		No se realiza por el grosor de la piel					
Drenar 20'								
Lavado	50	Agua	47.50	R-10'	5	20°C		
Drenar 20'								
Lavado	50	Agua	47.50	R-10'	5	20°C		
Drenar 20'								

3.5. Piquel

El piquel se lleva a cabo en el mismo bombo donde se ha llevado a cabo el desencalado y el rendido, la fórmula utilizada se describe en la tabla 3.5 dentro del siguiente apartado.

Taula 3.5. **Formulación estándar de Piquel.**

PIQUEL								
PROCESO	%	PRODUCTO	PESO (Kg)	TIEMPO (min)	RPM	TEMP	CONTROLES	VALOR
<i>Peso inicial de las pieles en tripa = 162 Kg (seis pieles enteras)</i>								
Piquel	10	Agua	9.50			20-25°C	°Be=6-10	°Be=7
	4.5	Sulfato de Amonio	4.28	R-15'				
	0.15	Preengrasante	0.143	R-20'				
	1.45	Ácido Sulfúrico	1.38	R-90'	6		pH= 1.8-2.8	2.4
<i>Drenar 20'</i>								
CONTROLES DEL PROCESO	Temperatura			25.5°C				
	pH			2.4				
	Corte con Verde de Bromocresol			Amarillo				

A partir de este proceso, se divide el total de seis pieles, pasando a ser desarrolladas un total de tres para curtirse con sulfato de cromo básico en estado líquido y tres con sulfato de cromo básico en estado sólido.

3.6. Curtición y Basificado

El siguiente procedimiento de correrá de nuevo en bombos con las dimensiones: 1.65 m. X 1.50 m. X 1.75 m. (largo, ancho y alto respectivamente) con soporte de hasta 52 kg de cuero cargado y un diámetro de 1.20 m. Tomando tiempos iguales, además de mantener comportamientos de temperatura y efecto mecánico similar para descartar variables de ruido, asimismo, lecturas de pH's y controles de calidad serán tomadas en conjunto con el tiempo, con lo que se podrán reflejar las tablas consiguientes.

3.6.1. Curtición y Basificado con cromo en estado líquido (Cromo Líquido)

Se tienen las tres pieles que son pesadas de inicio con 47.5 Kg. En la tabla 9, se puede apreciar la fórmula estándar que sirvió como guía, seguida de la etapa de basificado. Es importante destacar el porcentaje de uso (6.7%; 3.18Kg) de cromo líquido y el pH con el que termina dicho curtido (pH=2.66). Ahora se demuestra en el Gráfico 2, un seguimiento detallado del comportamiento del pH y la temperatura durante el Basificado, en donde arroja un resultado de pH final de 3.82, valor dentro del rango de especificación (pH= 3.7-4.1) solicitado por el cliente para una tapicería automotriz de espesor 22-26 mm. El cromo electo por conveniencia de la industria citada es el Waynetan 175 de [ELEMENTIS] (Anexo 1).

Taula 3.6. Formulación estándar de Curtido y Basificado (Líquido).

CURTIDO Y BASIFICADO: LÍQUIDO								
PROCESO	%	PRODUCTO	PESO (Kg)	TIEMPO (min)	RPM	TEMP	CONTROLES	VALOR
<i>Peso inicial de las pieles en tripa = 47.5 Kg (tres pieles enteras)</i>								
Curtido	6.7	Cromo LÍQUIDO	3.18		7			
	0.35	Formiato de Sodio	0.17	R-15'				
	30	Agua	14.25	R-45'		25-30°C		
	0.3	Preengrasante	0.14	R-30'				
	0.14	Biocida	0.07	R-45'			pH= 2.5-3.1	pH= 2.66
CONTROLES DEL PROCESO	Corte		OK					
	pH		2.66					
	Temperatura		25°C					
Basificado	0.25	Basificante	0.12	R- 2 hs	7	25-35°C	pH =3.4-3.7	pH= 3.40
	0.035	Basificante	0.02	R- 8 hs		42-47°C	pH final= 3.7-4.1	pH= 3.82
CONTROLES DEL PROCESO	pH final			3.65				
	Corte con Verde de Bromocresol			Verde				
	Temperatura			47°C				
	Encogimiento			100% OK				
Sacar baño para estudio en Laboratorio			OK					
<i>Drenar 10'</i>								
Lavado	70	Agua	33.25					
	0.05	Desengrasante	0.02	R-45'				
<i>Drenar 10'</i>								

Se han realizado un total de 14 lecturas en distintos intervalos de tiempo, sumando un total de 465 minutos, que es el equivalente a las ocho horas, primera lectura tomada a partir de la segunda adición del basificante, éste es un punto clave para la química del cuero, pues el proceso de olificación está teniendo lugar en este periodo de aumento de temperatura y cambio de pH.

En la gráfica se toma la medida estadística (R^2), ésta habla sobre la cercanía en la que están los datos de la línea de regresión ajustada. También se conoce como coeficiente de determinación.

La definición de R^2 es bastante sencilla: es el porcentaje de la variación en la variable de respuesta que es explicado por un modelo lineal. Esto es:

$$R^2 = \text{Variación explicada (eje y)} / \text{variación total (eje x)}$$

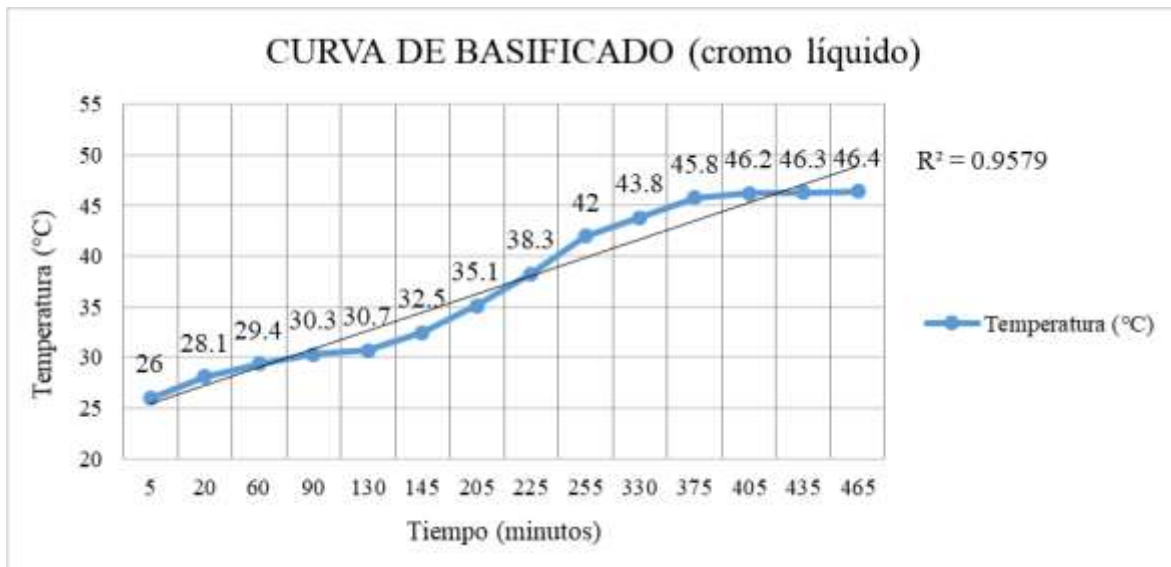
Siempre está entre 0 y 100%:

- 0% indica que el modelo no explica ninguna porción de la variabilidad de los datos de respuesta en torno a su media.
- 100% indica que el modelo explica toda la variabilidad de los datos de respuesta en torno a su media.

En general, cuanto mayor es el R^2 en las siguientes tablas, mejor se ajusta el modelo a los datos. (Minitab® Statistical Software, 2020)

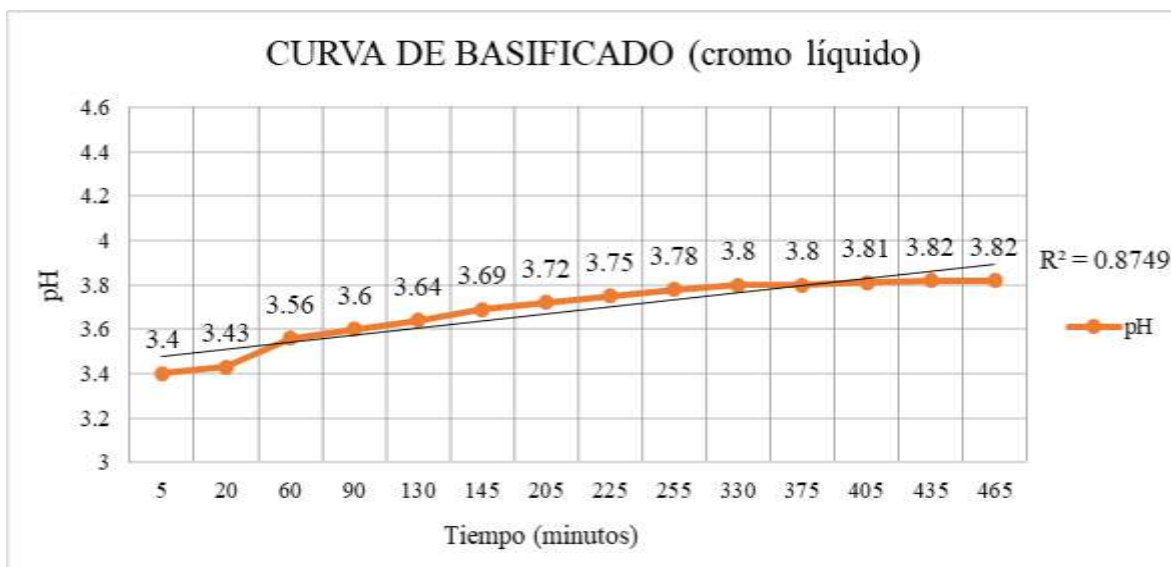
En el primer caso, analizando el comportamiento de la temperatura (Figura 3.5), claramente se puede ver el ascenso que demuestra la curva, por lo tanto, la pendiente tiene una inclinación positiva, dicho de otra manera, el ascenso de temperatura es proporcional en un 95.7% de acuerdo al valor obtenido de R^2 , respecto al tiempo del bombo con efecto mecánico.

Figura 3.5. Curva del comportamiento de la temperatura en el basificado del cromo (líquido).



Por otro lado, se tiene el comportamiento del pH (Gráfico 3), en este caso la pendiente de la curva tiene una R^2 de 87.4%, es decir, el comportamiento del pH respecto al tiempo, es menos proporcional que el comportamiento de la temperatura, analizado en el gráfico anterior.

Figura 3.6. Curva del comportamiento del pH en el basificado del cromo líquido.



3.6.2. Curtición y Basificado con cromo en estado sólido (Cromo Polvo)

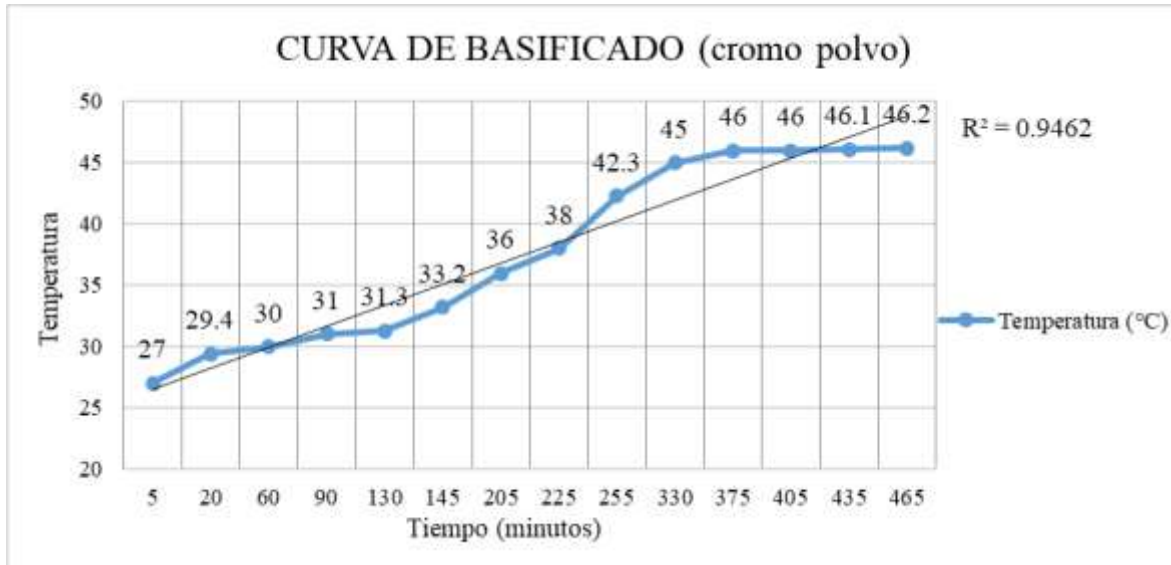
Es posible ver reflejado en la fórmula estándar a continuación (Figura 3.7), la diferencia significativa que debe ser utilizada de cromo en polvo es (5.5%; 2.61 Kg). Esta cantidad respecto a la anterior, es menor debido que la concentración de sulfato de cromo en sales de cromo sólidas, por el estado de la materia en la que lo encontramos, es mayor que en el estado sólido. Lo podemos comparar con mayor facilidad en una tabla comparativa de experimentos (tabla 11), para el uso del cromo y sus desemejanzas en concentración, de igual manera comparar los comportamientos entre temperaturas y pH vs. tiempo entre las distintas presentaciones de cromo. El cromo electo por conveniencia de la industria citada es el CHROMOSAL® B de [LANXESS] (Anexo 2).

Figura 3.7. Formulación estándar de Curtido y Basificado (Polvo)

CURTIDO Y BASIFICADO: POLVO								
PROCESO	%	PRODUCTO	PESO (Kg)	TIEMPO (min)	RPM	TEMP	CONTROLES	VALOR
<i>Peso inicial de las pieles en tripa = 47.5 Kg (tres pieles enteras)</i>								
Curtido	5.5	Cromo POLVO	2.61		7			
	0.35	Formiato de Sodio	0.17	R-15'				
	30	Agua	14.25	R-45'		25-30°C		
	0.3	Preengrasante	0.14	R-30'				
	0.14	Biocida	0.07	R-45'			pH= 2.5-3.1	pH= 2.7
CONTROLES DEL PROCESO	Corte		OK					
	pH		2.7					
	Temperatura		24.6°C					
Basificado	0.25	Basificante	0.12	R- 2 hs	7	25-35°C	pH =3.4-3.7	pH= 3.26
	0.2	Basificante	0.10	R- 8 hs		42-47°C	pH final= 3.7-4.1	pH= 4
CONTROLES DEL PROCESO	pH final			4				
	Corte con Verde de Bromocresol			Verde				
	Temperatura			47°C				
	Encogimiento			95% OK				
	Sacar baño para estudio en Laboratorio			OK				
<i>Drenar 10'</i>								
Lavado	70	Agua	33.25					
	0.05	Desengrasante	0.02	R-45'				
<i>Drenar 10'</i>								

Al observar el comportamiento de la temperatura (Figura 3.8), se obtiene una R^2 que habla respecto a la proporcionalidad de la pendiente de la curva entre las variables de temperatura vs tiempo, del 94.6%.

Figura 3.8. Curva del comportamiento de la temperatura en el basificado del cromo polvo.



Sin embargo, el comportamiento del pH en el cromo polvo (Figura 3.9), presenta una proporcionalidad (R^2) bastante alejada del modelo ideal, con un 8.2%, relación entre pH vs tiempo. Un resultado muy distinto al pH del cromo líquido, posiblemente debido a la concentración en la que se encuentran las sales de sulfato de cromo III en este baño (en estado sólido o polvo).

Figura 3.9. Curva del comportamiento del pH en el basificado del cromo polvo.



3.6.3. Comparativa entre resultados de cromo

Por consiguiente, después de ambos procesos, si tomamos en cuenta ambos resultados de la misma especie, a saber, si se compara temperatura vs tiempo (Figura 3.10) y pH vs tiempo (Figura 3.11) de ambas especies de cromo obtenemos el análisis que se presenta en las tablas.

Comparando las temperaturas, se logra tener un ascenso bastante estable y proporcional, cuyo comportamiento se demuestra estadísticamente con la medida R^2 . Mientras que en el pH se obtienen ciertas desigualdades en el ascenso y cambio del mismo, ciertamente se contempla que el comportamiento del pH tiene un cambio más desapacible en el incremento de valores conforme pasan los minutos entre lecturas, éste valor se mide numéricamente con la medida estadística mencionada previamente, mientras que el pH del cromo líquido mantiene una pendiente más constante hasta el final del proceso después de la segunda adición del basificante en esas ocho horas.

Figura 3.10. Comparación de temperaturas en curtición con cromo polvo y cromo líquido.

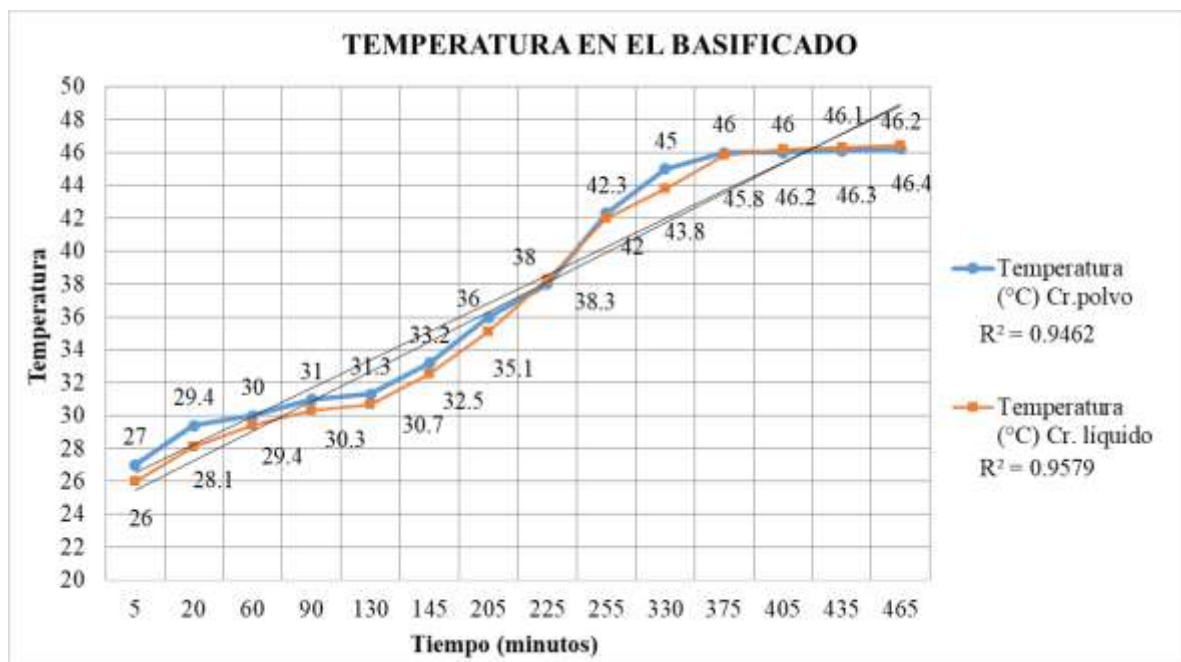
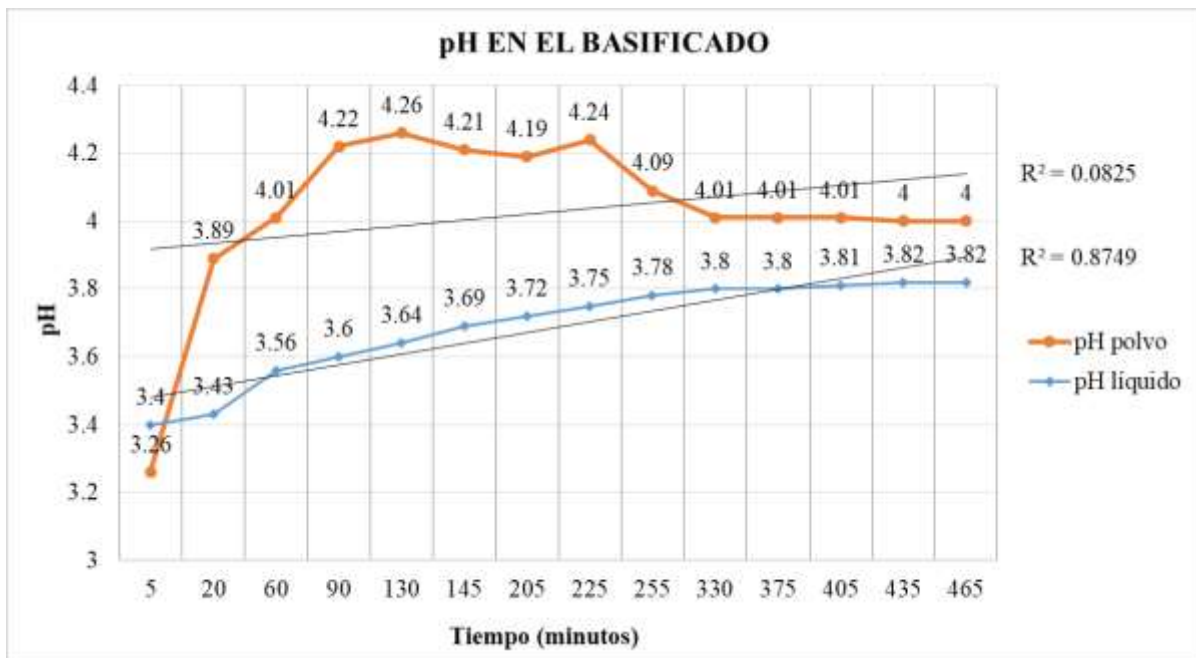


Figura 3.11. Comparación de pH en curtición con cromo polvo y cromo líquido.



Detalladamente y, en resumen, la tabla 3.7 refleja el aglomerado de datos que tuvieron lugar en el proceso de curtido que se ha llevado a cabo en diferentes bombos, pero con las mismas dimensiones, explicadas previamente. En la primera columna encontramos las variables más significativas que tuvieron lugar en el proceso.

Taula 3.7. Comparativa entre usos de cromo.

VARIABLE	EXPERIMENTO 1	EXPERIMENTO 2
Estado de conservación	Verde salado	Verde salado
% sulfato básico de cromo	5.5	6.7
Polvo: 26 % [Cr ₂ O ₃] Líquido: 17.5% ±0.20 [Cr ₂ O ₃]		
Tipo (Sólido/líquido)	Sólido	Líquido
Temperatura de Curtido	24.6 °C	25.0 °C
Temperatura de Basificado	46.2°C	46.4 °C
% Flota	30%	30%
Velocidad del tambor (RPM)	7	7
pH final	4.0	3.82

3.7. Distribución estratigráfica del cromo en el cuero

Una vez que el cuero ya ha cumplido el tiempo correspondiente a su reposo posterior al proceso de curtido y basificado, pasa a través de la operación de escurrido y desvenado. Justo en esta fase, se tomaron muestras significativas a cada uno de los cueros en wet blue, sobre el crupón, en una zona cercana a la culata, pues es el sitio de mayor espesor y donde se dificulta más la penetración de cromo entre las fibras de colágeno, tal como se muestra en la Figura 3.12. Las dimensiones de la muestra son cartas de 20x25 cm (área punteada con rojo).

Éstas a su vez, se sometieron a un proceso de dividido en tres capas iguales, finalmente obtener la distribución estratigráfica del cromo en el cuero y analizar el comportamiento que tuvieron las dos presentaciones de cromo utilizadas previamente.

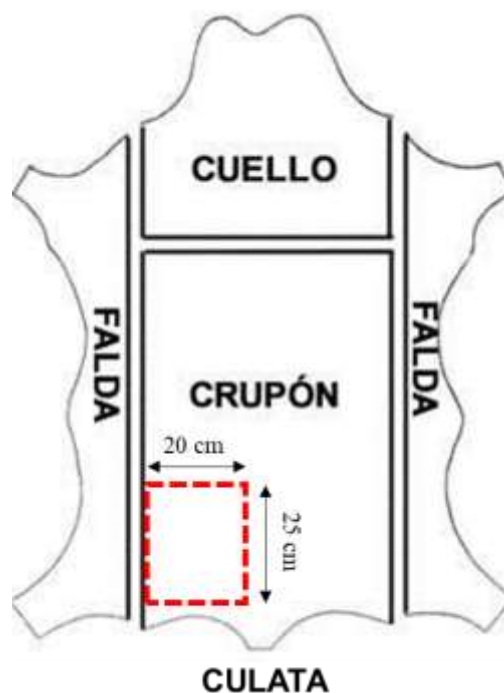


Figura 3.12. Figura 5. Zona de muestreo para obtener el porcentaje de óxido de cromo en el cuero (Cr_2O_3) en capas.

En los gráficos siguientes, se puede ver la cantidad de óxido de cromo (en %) en las tres zonas del cuero (Flor, Centro y Carne). Cuanto más horizontal sea la línea, mejor distribuido estará el cromo (Comes, E.2017).

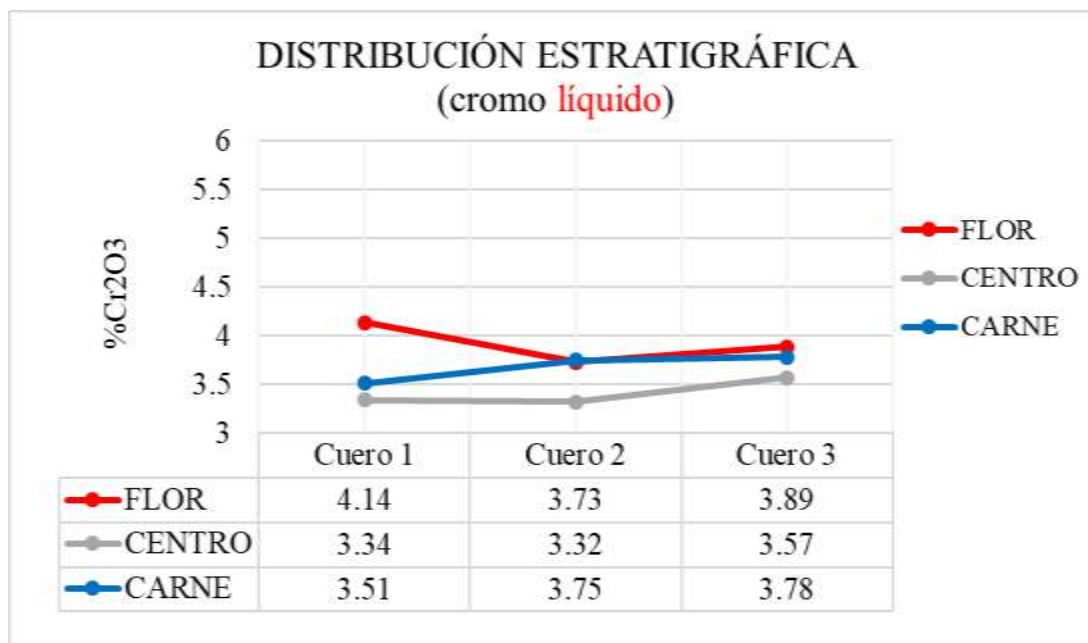
Los espesores de las tres capas obtenidas del espesor inicial (16-17mm), cuyo calibre es tomado después del escurrido posterior al curtido, es de 5.7 mm en las tres capas, procurando que ésta sea una medida igual en todas las muestras para que no deba ser considerada como una variable de ruido.

En primer lugar, la figura 3.13, muestra cómo se ha conducido el cromo líquido a través del espesor del cuero, en el Cuero 1, hay un mayor porcentaje de óxido de cromo (Cr_2O_3) en la flor del 4.14%, el centro presenta el 3.34% mientras que la carne de nuevo presenta un valor mayor con un 3.51%, similar al del centro.

En el Cuero 2, la mayoría del % Cr_2O_3 se concentró en la flor (3.73%) y en la carne (3.75%), mientras que en el centro el valor decae ligeramente con un 3.32%, sin embargo, no son valores que se desfasan demasiado entre sí.

Finalmente, el Cuero 3 vuelve a tener valores muy cercanos entre sí también, la flor con un 3.89%, el centro con 3.57% y la carne con 3.78%. La vista general del gráfico mantiene la simetría de un estado semi-horizontal, como sugiere (Comes, E.2017), se ve una distribución del cromo bastante aceptable.

Figura 3.13. Distribución estratigráfica del cromo líquido en el espesor del cuero.

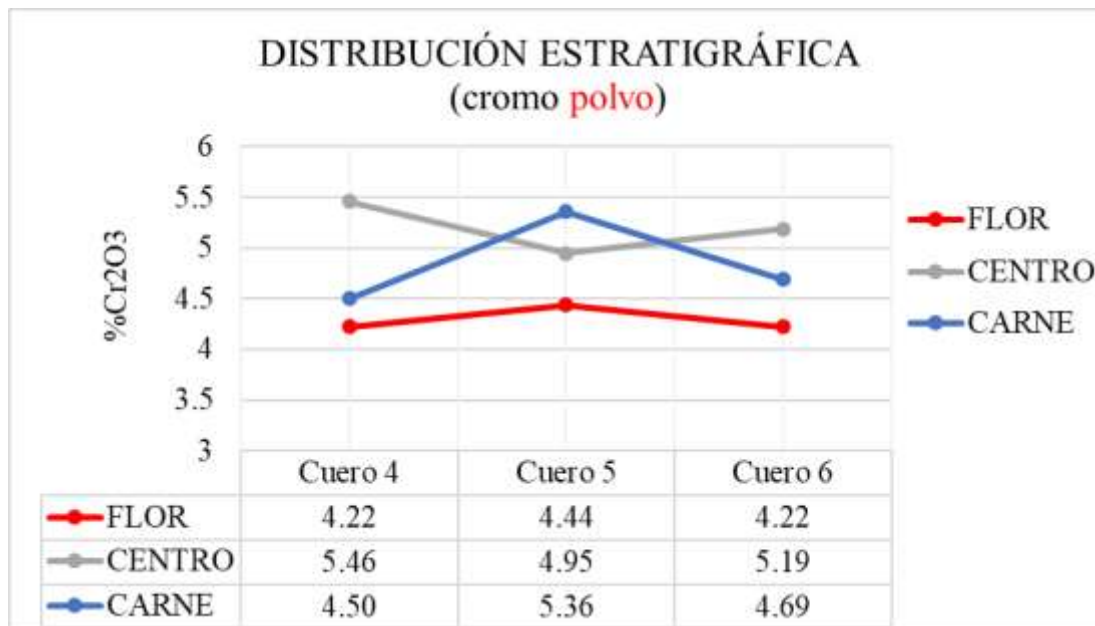


Si bien en la figura 3.14 a vista panorámica se detecta una asimetría entre las líneas del gráfico, en general, se tiene un mayor porcentaje de óxido de cromo (Cr_2O_3) en todo el espesor. En el Cuero 4, la flor tiene un valor de 4.22% mientras que el centro es donde hay un 5.46% y la carne tiene 4.50%, muy similar al valor de la flor.

En el Cuero 5, no se desfasan demasiado los datos entre sí, flor y centro tienen 4.44% y 4.95% respectivamente, pero la carne tiene mayor porcentaje con el 5.36%. Por último, el Cuero 6, tiene las cantidades dispares una vez más, la flor con el 4.22%, el centro con el 5.19% y la carne con el 4.69%.

A diferencia del gráfico anterior (Figura 3.13. Distribución estratigráfica del cromo líquido en el espesor del cuero), las líneas pierden la estructura horizontal que se pretende obtener para poder clasificarlo como una buena distribución.

Figura 3.14. Distribución estratigráfica del cromo polvo en el espesor del cuero



3.8. Recurtido- Teñido- Engrase (RTE)

Se decide llevar hasta crust las piezas curtidas con los distintos tipos de cromo, para auxiliarse del Recurtido, Teñido y Engrase, pues en concreto, el producto en esta fase es lo que adquiere el cliente para su interés, después de someterse a pruebas de calidad: color, resistencias físicas y espesor. Para que puedan darse como producto terminado y listo para exportarse, si fuese el caso.

Los cueros se han sometido al procedimiento mecánico de raspado donde se busca otorgarle aún más uniformidad de espesor quedando finalmente cueros en wet blue de espesor 12-13 mm con un peso de 24 Kg en total por los seis cueros, (cada uno \approx 4 Kg). Se han teñido de rojo usando la fórmula base expuesta en la figura 3.8. La elección del color fue tomada con base en promedios de rechazo del crust terminado, por cuestiones de calidad, es decir, el color rojo ha presentado menos consistencia en resultados rentables al final del proceso.

Taula 3.8. F3rmula est3andar RTE; crust en rojo.

RTE - CRUST ROJO									
PROCESO	%	PRODUCTO	PESO (Kg)	TIEMPO (min)	RPM	TEMP	CONTROLES	VALOR	
<i>Peso de seis cueros despu3s de rebajado= 24 Kg</i>									
Lavado	200	Agua	48			25-28°C			
	0.3	3cido ox3lico	0.072						
	0.3	Desengrasante para WB	0.072	R-30'	5				
<i>Drenar 15' (3.1 RPM)</i>									
Lavado	180	Agua	43.2	R-15'	5	25-28°C			
<i>Drenar 15' (3.1 RPM)</i>									
Neutralizado	100	Agua	24			25-28°C			
	3	Cromo	0.72	R-60'	5				
	<i>Drenar 15' (3.1 RPM)</i>								
	100	Agua	24						
	4.5	Auxiliar para Acabado	1.08						
	15	Agua	3.6	R-20'	5	55-57 °C			
	1.5	Formiato de Sodio	0.36	R-20'	5				
	1.3	Bicarbonato de Sodio	0.312						
	26	Agua	6.24	R-40'	5	25-28°C			
	1	Aceite sint3tico	0.24						
	3	Engrasante automotriz	0.72						
	4	Aceite sulfitado	0.96						
	25	Agua	6			55-57 °C			
	3.5	Recurtiente acrfico	0.84						
	14	Agua	3.36	R-60'	5	25-28°C	pH= 5.0-5.5	pH= 5.5	
						Corte con VB	100% azul		
<i>Drenar 15' (3.1 RPM)</i>									
Pre-engrase	50	Agua	12			25-28°C			
	0.2	Dispersante	0.048						
	10	Tara	2.4						
	2	Auxiliar para tintura	0.48						
	7	Recurtiente acrfico	1.68						
	21	Agua	5.04	R-15'	5	25-28°C			
	2	Aceite sulfitado	0.48						
	8	Agua	1.92	R-30'	5	55-57 °C			

RTE - CRUST ROJO								
PROCESO	%	PRODUCTO	PESO (Kg)	TIEMPO (min)	RPM	TEMP	CONTROLES	VALOR
Teñido	2	Amoniaco	0.48			25-28°C		
	1	Penetrante anfótero	0.24					
	3	Anilina roja	0.72					
	0.57	Anilina naranja	0.1368					
	30	Agua	7.2	R-120'	5	25-28°C	100% atravesado	OK
	100	Agua	24			70 °C		
	1.25	Ácido Fórmico 85%	0.3	R-20'	5			
	13	Agua	3.12			25-28°C		
	1.25	Ácido Fórmico 85%	0.3	R-40'	5			
	13	Agua	3.12			25-28°C	pH= 3.7-3.9	pH= 3.74
Drenar 15' (3.1 RPM)								
Lavado	180	Agua	43.2	R-15'	5	70 °C		
Drenar 15' (3.1 RPM)								
Engrase	150	Agua	36			70 °C		
	1.7	Anilina roja	0.408					
	20	Agua	4.8	R-20'	5	25-28°C		
	2	Aceite sulfitado	0.48					
	0.5	Aceite sintético	0.12					
	0.02	Fungicida	0.0048					
	10	Agua	2.4	R-60'	5	55-57 °C		
Fijado	1	Ácido Fórmico 85%	0.24					
	10	Agua	2.4	R-20'	5	25-28°C		
	1	Ácido Fórmico 85%	0.24					
	10	Agua	2.4	R-40'	5	25-28°C	pH= 3.4-3.7	pH= 3.41
Drenar 15' (3.1 RPM)								
Lavado	200	Agua	48			25-28°C		
	0.3	Dispersante	0.072					
	0.01	Auxiliar orgánico de superficie	0.0024					
	15	Agua	3.6	R-20'	5	25-28°C		
Drenar 15' (3.1 RPM)								
CONTROLES DEL PROCESO	pH final		3.41					
	Agotamiento de tintura en baño		OK					
	Corte atravesado de color		100%					
	Inspección visual (no arrugas)		OK					

Después de la técnica usada para RTE, se sigue adelante con la etapa de secado. Se somete una vez más a escurrido el material con una presión de entre 15-18 Bar., en seguida es llevado al secado mediante vacío con una temperatura media de 41°C.

Éste es complementado con la cámara de secado (secadero), donde el tiempo de estadía dependerá totalmente de las condiciones medioambientales, pero puede variar de entre 16 hasta 24 horas a una temperatura constante de 50°C.

Terminando el procedimiento con una humedad relativa entre 12-14% en el cuero. Se le otorga un reposo mínimo de 24 horas antes de exponerlo al proceso de ablandado o suavizado el cual se somete a un golpeteo bajo una presión de 5-7 BAR y finalmente de le da forma al cuero entero con un despunte ligero en las orillas, que evita rupturas importantes que se puedan dar en el acabado.

3.9. Pruebas de control de calidad

Las pruebas de resistencias físicas se apegan a la normatividad de la IULTCS (Unión Internacional de Asociaciones de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero) y la Organización Internacional para la Normalización (ISO) y aprobación de color de acuerdo a un máster de color proporcionado por el cliente.

3.9.1. Ensayo Resistencia a la tracción y elongación (metodología CM ME/LAPF-21 basada en IUP 6 / ISO 3376)

Para los cueros curtidos con Cromo Líquido, en la tabla 3.9 se reportan los resultados finales de la prueba de resistencia a la tracción y elongación realizada en dinamómetro como demanda la norma IUP-6. Se analiza cada cuero, el espesor medio de las tres probetas fue de 12 mm, el grosor después del proceso de raspado y de RTE no se ha modificado, sin embargo, el alargamiento del cuero 1, derivó un valor mayor que el alargamiento medio. La fuerza media entra en parámetro de especificación siendo todas >130 N.

Taula 3.9. Ensayo Resistencia a la tracción y elongación de cueros (Cromo líquido)

Conversión: 1N = 0.102 Kgf - 1N/mm² = 10,1968 Kg/cm²

Ensayo Resistencia a la tracción y elongación (metodología CM ME/LAPF-21 basada en IUP 6 / ISO 3376)										
ID probeta	ancho medio (mm)	Espesor (mm)			Espesor medio e _m (mm)	Fuerza (N)	Resist. a la tracción (N/mm ²)	Elongación (mm)	Alargamiento (%)	
cuero 1	10	12	12	12	12.0	187.76	1.30	31.650	63.3%	
cuero 2	10	12	12	12	12.0	161.66	1.12	26.780	53.6%	
cuero 3	10	12	12	12	12.0	144.69	1.00	22.470	44.9%	

	RESULTADO	ESPECIF.
Fuerza media (N)	164.70	130 Mínimo
Resist. a la tracción media (N/mm ²)	1.144	N/A
Alargamiento medio (%)	53.93%	Máximo 60%

Se muestra entonces los resultados que se produjeron del mismo ensayo, pero de los cueros que se han curtido con cromo polvo en la tabla 3.10. Como observación inicial el espesor ha cambiado 3 mm sobre el punto en el que se rebajó (12 mm), el calibre que se solicita es de 12-15 mm, pero el comprador pretende permanecer en un espesor final con tendencia 12-13 mm. Por otra parte, el alargamiento medio de los tres cueros está por encima del valor máximo especificado por el cliente, por otro lado, la fuerza media está casi al doble del mínimo establecido >130 N.

Taula 3.10. Ensayo Resistencia a la tracción y elongación de cueros (Cromo polvo)

Conversión: 1N = 0.102 Kgf - 1N/mm² = 10,1968 Kg/cm²

Ensayo Resistencia a la tracción y elongación (metodología CM ME/LAPF-21 basada en IUP 6 / ISO 3376)										
id probeta	ancho medio (mm)	Espesor (mm)			Espesor medio e _m (mm)	Fuerza (N)	Resist. a la tracción (N/mm ²)	Elongación (mm)	Alargamiento (%)	
cuero 4	10	15	15	15	15.0	234.06	1.04	32.540	65.08%	
cuero 5	10	15	15	15	15.0	318.04	1.41	43.260	86.52%	
cuero 6	10	15	15	15	15.0	162.35	0.72	37.240	74.48%	

	RESULTADO	ESPECIF.
Fuerza media (N)	238.15	130 Mínimo
Resist. a la tracción media (N/mm ²)	1.058	N/A
Alargamiento medio (%)	75.36%	Máximo 60%

3.9.2. Ensayo Resistencia al desgarro simple (metodología CM ME/LAPF-21 basada en IUP 40 / ISO 3377-1)

En seguida se han realizado estas pruebas de igual manera con el dinamómetro y como indica la normativa IUP-40. El resultado más significativo que se tiene es la Fuerza media medida en Newtons (N), los cueros curtidos con cromo líquido (tabla 3.11) están por encima del mínimo que es 25 N.

Taula 3.11. Ensayo Resistencia al desgarro simple de cueros (Cromo líquido)

Ensayo Resistencia al desgarro simple (metodología CM ME/LAPF-21 basada en IUP 40 / ISO 3377-1)							
id probeta	Espesor (mm)		Espesor medio e_m (mm)	Fuerza (N)	Resist. al desgarro (N/mm)	RESULTADO	ESPECIF.
	e_1	e_2				Fuerza media (N)	Resist. al desgarro media (N/mm)
cuero 1	12.0	12.0	12.0	52.87	4.41	40.18	25 Mínimo
cuero 2	12.0	12.0	12.0	37.17	3.10		
cuero 3	12.0	12.0	12.0	30.5	2.54	3.35	N/A

Para Concluir las pruebas físicas, se tiene el rendimiento de los cueros curtidos con cromo polvo (tabla 3.12) y es clara la diferencia al producto anterior, las resistencias al desgarro son ligeramente más bajas que los cueros curtidos con cromo líquido, no obstante, la fuerza media (N), permanece con un valor similar, únicamente con la variación de 0.7 décimas de diferencia entre ambas unidades de fuerza.

Taula 3.12. Ensayo Resistencia al desgarro simple de cueros (Cromo polvo).

Ensayo Resistencia al desgarro simple (metodología CM ME/LAPF-21 basada en IUP 40 / ISO 3377-1)							
id probeta	Espesor (mm)		Espesor medio e_m (mm)	Fuerza (N)	Resist. al desgarro (N/mm)	RESULTADO	ESPECIF.
	e_1	e_2				Fuerza media (N)	Resist. al desgarro media (N/mm)
cuero 4	15.0	15.0	15.00	43.65	2.91	40.87	25 Mínimo
cuero 5	15.0	15.0	15.00	45.12	3.01		
cuero 6	15.0	15.0	15.00	33.84	2.26	2.72	N/A

3.9.3. Liberación de color

La última prueba de rutina previo a la medición y exportación del cuero, es la gestión con el departamento de calidad, el personal, quien está capacitado y tiene la autoridad final como parte de la empresa para liberar el material, realizan la comparación visual contra un máster o guía de color (Figura 3.15), esto con el fin de comparar el color obtenido del proceso en maquila contra el color base que el cliente proporciona.

A continuación, se muestra en fotografía el máster del cliente desde el color más claro (light limit), pasando por el tono medio hasta el más oscuro (dark limit) que puede permitir.

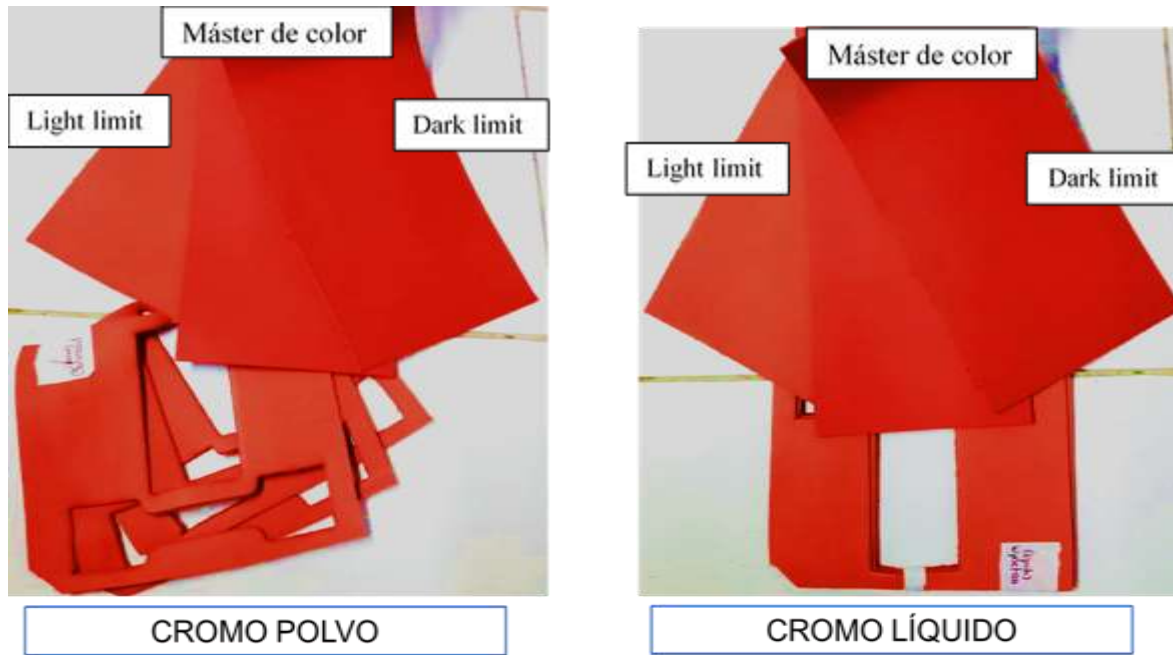


Figura 3.15. Máster de color comparado con cuero procesado.

El departamento de calidad ha liberado el cuero obtenido del proceso con cromo polvo, el análisis visual apunta un color que se asemeja al tono medio, pero el cuero curtido con cromo líquido resulta ser rechazado por bajo tono, es decir, no entra en el límite claro del máster del cliente. Ahora se comparan visualmente entre ambos, notoriamente, el conjunto de cueros que presenta mayor intensidad de color es aquel que fue curtido con cromo polvo (Figura 3.16).



Figura 3.16. Comparación entre cuero curtido con cromo polvo (izquierda) y cuero curtido con cromo líquido (derecha).

Como último resultado, se expone esta fotografía con vista amplia, reforzando el argumento anterior, acerca de la intensidad de color que pudo otorgarles el teñido a los cueros curtidos con cromo polvo a comparación de los cueros curtidos con cromo líquido.

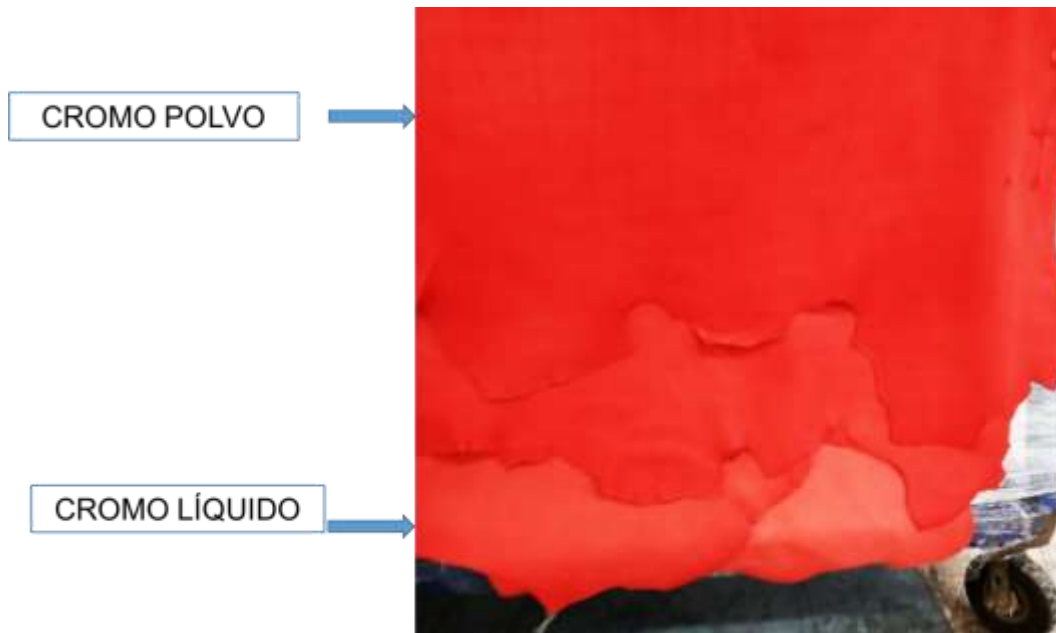


Figura 3.17. Vista extensa de los cueros resultantes

Discusión de resultados

Las seis pieles han sido curtidas como se realizaría de forma rutinaria en la industria, esta empresa está adaptada hoy en día con una infraestructura favorable para utilizar sales básicas de cromo en estado líquido, contando con sistemas hidráulicos que ingresan directo a los bombos, facilitando el proceso de adición del cromo a nivel colectivo

En esta ocasión, se considera el experimento como un desarrollo a pequeña escala, en otras palabras, puede que el producto sea apto o no para que el cliente lo adquiera. Inicialmente la idea al haber conseguido estos resultados es exponer al comprador una alternativa de uso de cromo polvo, en vez de cromo líquido, si es que se diera la solicitud.

De todos los procesos que se llevaron a cabo para obtener unas muestras de cuero en crust, es necesario enfocarse en el curtido y en el basificado, en esos procedimientos es donde se encuentra el punto clave de toda la investigación.

La diferencia estratégica, citando a la tabla 3.7, en el apartado (3.6.3 Comparativa entre resultados de cromo), explica esquemáticamente la concentración de óxido de cromo que contienen las sales básicas de sulfato de cromo, previamente usadas, es decir, el cromo polvo mantiene un 26% de $[\text{Cr}_2\text{O}_3]$, mientras que el cromo líquido por obvias razones de presentación se encuentra menos concentrado con un $17.5\% \pm 0.20$ $[\text{Cr}_2\text{O}_3]$, por lo tanto ya en la práctica es fundamental realizar un equivalente estequiométrico en el cual, las concentraciones se igualen, pero sobre nivelando la cantidad de material adicionado, o sea 5.5% de cromo sólido y 6.7% de cromo líquido. En esa misma tabla se registran el resto de las variables que pueden ser controlables en la mayor medida posible, sin embargo, la temperatura, aunque ha establecido 0.4 décimas de diferencia entre sí, no es una gran cuestión.

Cabe destacar que al verificar las figuras 3.13 y 3.14, sencillamente el comportamiento del cromo líquido es mucho más estable que el manifestado por el cromo polvo, citando a (Comes, E. 2017) sugiere que se debe conseguir una distribución estratigráfica del cromo lo más homogénea posible en todo el cuero para que los demás productos que reaccionan como recurtientes, colorantes, engrases, resinas, [...], también se distribuyan homogéneamente en el cuero.

Una irregular distribución del cromo dará como consecuencia una también irregular distribución de dichos productos. Esta correcta distribución del cromo viene determinada por el empleo adecuado de basificantes, éstos necesitan una temperatura final de curtición elevada, por encima de 40°C , para conseguir un buen agotamiento de la sal de cromo, provocan en el cuero una mayor astringencia y un mayor “encogimiento”, disminuyendo su superficie.

Hasta este apartado, procede el citar que actualmente en el mercado el costo del cromo polvo es mayor que el precio que maneja el cromo líquido, todo esto hablando a nivel industrial o, en otras palabras, en valores ya establecidos (absolutos).

Conclusiones

1. Cueros en verde salado arriban con condiciones óptimas para procesarse.
2. La distribución estratigráfica del óxido de cromo III tiene un comportamiento más uniforme con el sulfato de cromo en estado líquido, que a diferencia del sulfato de cromo en estado sólido.
3. Brinda mayores propiedades de elongación el uso de cromo polvo en cueros, sin embargo, en el desgarró, los cueros curtidos con cromo líquido, genera mayor resistencia al mismo.
4. Los cueros curtidos con cromo polvo da mejores resultados colorimétricos respecto a especificaciones del cliente, la liberación de color se vuelve más sencilla.
5. La productividad en el uso del cromo polvo, es menor, tan solo tarda una media hora en disolverse completamente y entre 3 y 6 horas a que pase totalmente a la forma catiónica.
6. Costos entre ambos es variable, al tomar la decisión de curtir con uno u otro, sería importante realizar un estudio costo-beneficio, favoreciendo al comprador en todo momento.

Agradecimientos

Una vez más a Dios, por darme la fortaleza que me ha otorgado para haber finalizado un grado más de estudios.

A mis padres, quienes me permitieron flaquear, pero rendirme, jamás.

Al financiamiento del CONACYT, por el apoyo otorgado a través de la beca, que me permitió llevar a cabo este estudio.

Al CIATEC, cuya institución le dedica tiempo y esfuerzo al porvenir del estudiante además de siempre impulsar el desarrollo académico y profesional de cada alumno que recae en sus aulas y en todo momento ha permanecido al tanto de mi crecimiento laboral.

A todos mis maestros de México, en especial a mi asesora del CIATEC, Yolanda Nieto y a mi coordinador Antonio Quijas quienes, desde el primer momento que conocí, me inspiraron a emprender este nuevo reto académico y constantemente estuvieron acompañándome a lo largo de este estudio. De igual manera a mis maestros de Cataluña, pero sobretodo a Felip Combalia y Anna Bacardit, a los cuales debo agradecer el gran recibimiento en su país, el conocimiento que nos otorgaron y su valiosa atención durante la estancia en Igualada.

A mis jefes y compañeros de trabajo, que, indudablemente, sin su ayuda y su ánimo, este proyecto no hubiese sido posible, en especial agradecimiento al equipo de Pruebas y Desarrollo, parte Técnica de la empresa, líderes de Producción: Curtido-RTE y a Laboratorio químico.

A la empresa Curtidos Finos Mexicanos S.A. de C.V. (CURFIMEX), quien financió la experimentación, proporcionó los medios y el personal necesario para que este proyecto fuese posible.

Finalmente, a la vida, por haberme dado una segunda oportunidad y el aliento suficiente para llegar a la meta.

Bibliografía

Adzet, J.M. y otros. *Tecnología del cuero*. (1995).

Adzet, JM.; *Principios de la curtición con sales de cromo; Symposium Internacional de curtición al cromo*., pág 103; Ecola Superior d'Adoberia; Igualada (1992).

Bacardit, A. y Ll.; *Maquinaria de curtidos*; EUETII-EAI; Igualada (2002).

BASF, Hermann Loewe. "Introduzione alla tecnologia chimica della lavorazione del cuoio. S/F.

Climate-Data.org / AM OP / OpenStreetMap contributors. Obtenido del sitio web: <https://es.climate-data.org/america-del-norte/mexico/baja-california/mexicali-2034/#climate-graph><https://es.climate-data.org/america-del-norte/mexico/baja-california/mexicali-2034/#climate-graph>. S/F

Comes, Enrique. "*Ribera Piel Vacuna*". Cromogenia Units. Barcelona. 2017. P. 89-91.

Dirox S.A. | Tomás Diego 748. Montevideo, Uruguay. info@dirox.com.uy

Florián Méndez, A. 2008. *Caracterización de la Cantera para Propagación de Señales de RF*. Tesis Licenciatura. Ingeniería en Electrónica y Comunicaciones. Departamento de Computación, Electrónica y Mecatrónica, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Universidad de las Américas Puebla. Enero. Derechos Reservados © 2008.

Hoinacki, E., Moreira, M. V. e Kiefer, C. G. *Manual básico de processamento do couro*. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.

https://www.quimicainternacional.com/pdf/biblioteca/enciclopedia/Capitulo_02_Consewacion_de_la_piel.pdf.

Kueh, Robet. "*Diseño de experimentos*". 2a. Ed. COPYRIGHT© 2001 por International Thomson Editores, S.A. de C.V ISBN 970-686-048-7 I.

Martínez, Fernando. *Estado de Baja California*. Obtenido del sitio web: <https://www.paratodomexico.com/estados-de-mexico/estado-baja-california/index.html>. 2015.

Minitab® Statistical Software. 2020. "Partes de la información que contiene esta publicación o libro se incluyeron con el permiso de Minitab, LLC. Todo ese material sigue siendo propiedad exclusiva de Minitab, LLC., que es el titular de los derechos de autor. Todos los derechos reservados." Sitio web del enlace: <https://blog.minitab.com/es/analisis-de-regresion-como-puedo-interpretar-el-r-cuadrado-y-evaluar-la-bondad-de-ajuste>

Moral Rama Ana. *Depuración de Cromo III en aguas residuales que contienen alta carga proteica*. Universidad Pablo de Olavide de Sevilla. 2014. Se puede localizar en el sitio web:

https://www.researchgate.net/publication/267335276_Depuracion_de_Cromo_III_en_aguas_residuales_que_contienen_alta_carga_proteica

Morera, J.M. *Química técnica de Curtición*. 1ª ed. Igualada. (2000).

Química Internacional para el Curtido (QIN). Biblioteca Murcia, España. S/F. Páginas 2-5.. Citado del sitio web:

R.O. Oruko, R. Selvarajan, H.J.O. Ogola, J.N. Edokpayi, J.O. Odiyo. *Contemporary and future direction of chromium tanning and management in sub Saharan Africa tanneries*. Publication: Process Safety and Environmental Protection. Publisher: Elsevier. January © 2020 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

Soler, J. *Procesos de curtidos*. 1ª ed. Igualada. (2000).

Tegtmeyer, Dietrich, & Kleban, Martin. *Investigación sobre cromo y cuero: un enfoque equilibrado de datos y hechos científicos*. Lederpiel. 2014. Alicante, España. Obtenido del sitio web: <http://lederpiel.com/investigacion-sobre-cromo-y-cuero/>

Wilson Peres Núñez, *From Globalization to Regionalization: The Mexican Case, Technical Papers.*, núm. 24, agosto de 1990, pp. 51-52.

Anexos


Listado de anexos:

Anexo 1. Cromo Líquido 4Error! Marcador no definido.

Anexo 2. Cromo Polvo.....43

Annex 1. CROMO LÍQUIDO

Hoja de informacion técnica



546 South Water Street
Milwaukee, WI 53204
414.278.8844

Waynetan 175

Descripción:
Waynetan 175 es el sulfato básico de cromo líquido más consistente y de más concentración disponible en el mercado. Ha sido utilizado por las compañías más grandes del mundo por más de 40 años. Waynetan 175 es un producto ideal para usarlo en la producción de todos tipos de artículos de piel incluidos zapatos y tapicería automotriz.

Beneficios:

- Rápida, precisa y traceable adición al tambor.
- Elimina el riesgo de lesiones ergonómicas a operadores.
- Elimina la inhalación de polvo de cromo III a operadores.
- Elimina el manejo y el desecho de bolsas de empaque de cromo III .

Substancias restringidas:
Waynetan 175 cumple con las listas de substancias restringidas de la American Apparel & Footwear Association (AAFA) y de la Global Automotive Declarable Substance (GADSL). No se detecta cromo hexavalente (método KI/Cloroformo).

Especificaciones:

Apariencia	Líquido viscoso verde oscuro
Olor	Ligeramente dulce
Concentración of cromo en %Cr ₂ O ₃	17.5% ± 0.20
% of basicidad, Schorlemmer	34.0% ± 1.0
pH directo (sin dilución)	1.7 ± 0.20
pH 25±0.5 g/l (25°C), ASTM D5356-10	2.7 ± 0.20
Gravedad especifica	1.70 ± 0.02
Viscosidad @ 23 °C (Spindle #3, Velocidad 60)	238 cps

546 South Water Street
 Milwaukee, WI 53204
 414.278.8844

Waynetan 175

Aplicación:

A continuación se presenta una tabla de recomendaciones de uso y aplicación de nuestro producto en base al producto final en Wet Blue deseado. Es importante mencionar que la intención de mostrar dicha tabla es para tener un punto de partida en la planeación y posible validación de nuestro producto con nuestro cliente potencial. Los equipos técnicos de Elementis LTP y Johe trabajaran para nuestros clientes en brindar la mejor recomendación en base a la experiencia obtenida a través de los años, buscando siempre la mejor optimización en el uso de nuestro producto y la total satisfacción de nuestros clientes y cuidado al medio ambiente.

Tabla de recomendaciones para uso de Waynetan 175 para diferentes tipos de curtidos*


Rango de pH final de Pickle	Tipo de Curtido y producto final deseado	Oferta como %Cr ₂ O ₃	Oferta de Waynetan 175 en base a peso en cal	Tiempo Rodado (Minutos) a Temperatura ambiente	Tiempo de Basificado**		pH Final de flota esperado	%Cr ₂ O ₃ esperado en WB***
					Frio (Ambiente 20-35 °C)	Temperatura (35-50 °C)		
1.5-2.5	Integral Auto	1.40	8.00%	2.5-4 Hrs	2-3 Hrs	8-10 Hrs	3.5-3.8	3.6-4.0
	Dividido en cal Auto	1.25	7.14%					3.7-4.1
	Integral Calzado	1.35	7.71%				3.3-3.6	3.4-3.8
	Dividido en cal Calzado	1.20	6.85%					3.7-4.1
	Carnaza	1.20	6.86%	2-3 Hrs	2-3 Hrs	6-8 Hrs	3.3-3.6	3.4-3.8

* Estas recomendaciones son estimadas en base a experiencia y son sugeridos como base de inicio para sugerir el uso de nuestro producto.
 ** Los tiempos de basificado estan en base al uso de Oxido de Magnesio (90%) en cantidades de 0.30-0.35% en base al peso en cal
 *** Estos valores estan basados en experiencias con usuarios de nuestro producto el cual puede variar de proceso a proceso utilizando el metodo ASTM D6696-14A

Almacenaje:

Mantener el Waynetan 175 en un lugar con una temperatura en el rango de 22°-32° C. Evitar que el producto de congele. Evitar exposición a temperaturas mayores de 55 ° C para prevenir una evaporación acelerada del producto.

Annex 2. CROMO POLVO



CHROMOSAL® B

**Sulfato de cromo básico, no enmascarado.
Producto estándar para la curtición al cromo.**

Datos analíticos.

Contenido en óxido de cromo:	aprox. 26 %
Basicidad:	33 % Schorlemmer

Propiedades.

El CHROMOSAL B es un curtiente al cromo en polvo, fácilmente soluble en agua fría.

Aplicación.

El CHROMOSAL B se agrega generalmente sin disolver al baño de piquelado. Para aprovechar la estabilidad frente a los álcalis del CHROMOSAL B recién disuelto (enmascaramiento de sulfato), es ventajoso empezar la basicificación al cabo de 30 - 60 minutos después de haber agregado el curtiente. No es necesario, hasta ese momento, que las pieles en tripa se hallen completamente curtidas. Los basicificantes tales como el soda ash, el bicarbonato de sodio o el sulfito de sodio se añaden lentamente en forma disuelta y en un período de 30 - 60 minutos.

El CHROMOSAL B también puede disolverse en caliente y, tras el enfriamiento, agregarse de una vez o en varias porciones. En este caso, desde el inicio el producto posee su poder curtiente completo, al haber perdido el enmascaramiento de sulfato, por lo cual debe basicificarse muy cuidadosamente.

El CHROMOSAL B debe almacenarse convenientemente en recipientes frescos y secos.

Ejemplos de Aplicación.

(Todos los porcentajes se refieren al peso de las pieles en tripa)

Curtición de vacuno al cromo

1. Material: Pieles bovinas apelmbradas como de costumbre; espesor de dividido hasta aprox 3.5 mm descalcado y rendido a un valor pH de aprox. 8.5 corte con fenolftaleina: incoloro; lavado con agua fría.

Piquelado:	40	%	agua fría		
	5-7	%	sal común		5 min
	+	0,3	%	PREVENTOL WB (1 : 3)	10 min
				6 - 7 ° Be	
	+	0,7	%	ácido fórmico al 85%	(1 : 5) 10 min
	+	0,8	%	ácido sulfúrico al 96%	(1 : 10) 90 min
				Valor pH aprox. 3,2	
				Baño mínimo 5°Be	
Curtido:	+	8,0	%	CHROMOSAL B sin disolver	30 min
	+	1,5	%	soda ash (disuelta 1:10) Adición dentro de 60 minutos mas 7 horas; pH aprox. 3,7; temperatura final: aprox. 35°C	
				terminar como de costumbre.	

2.Material: Pielas bovinas apelambradas como de costumbre **sin dividir**. Desencalado y rendido a un valor pH de aprox. 8,0; corte con fenoltaleina: (máx.1/3 rosa), lavado con agua fría.

Piquelado:	40 %	agua fría	
	5-7 %	sal común	5 min
	+	0,3 % PREVENTOL WB (1 : 3)	10 min
		6 - 7 °Bé	
	+	0,8 % Acido fórmico al 85% (1 : 5)	10 min
	+	1,0 % Acido sulfúrico (1 : 10)	2,5 hrs
		pH aprox. 2,3	
		baño al menos 5°Bé	
Curtición:	+	8,0 % CHROMOSAL B sin disolver	60 min
	+	1,5 % soda ash (disuelta 1:10)	
		Agregar lentamente durante 60 min	
		Rodar aprox. 8 horas	
		Valor pH aprox. 3,6	
		Temperatura final. aprox. 35 °C	
		Terminar como de costumbre	

Curtición al cromo de cueros para tapicería y vestimenta

Material: Pielas bovinas apelambradas como de costumbre; espesor de dividido: aprox. 2,2 mm. Desencalado y rendido a un valor pH aprox. 8,5, corte con fenoltaleina: incoloro; lavado con agua 25°C.

Piquelado:	70 %	agua aprox. a 25°C	
	7 %	sal común	5 min
	+	0,3 % PREVENTOL WB (1-3)	10 min
		6 - 7 ° Bé	
	+	0,6 % ácido fórmico al 85% (1 : 5)	10 min
	+	0,7 % ácido sulfúrico 66°Bé (1 : 10)	90 min
		Baño min. 6°Bé; Valor pH aprox.2,8	
Curtición:	+	7,0 % CHROMOSAL B sin disolver	5 min
	+	1,0 % Atlasol 177-C (1:4) aprox.	8 hrs.
		Valor pH final: aprox. 3,6	
		Temperatura finalaprox 37°C	
		Terminar como de costumbre.	