

**PROPUESTA DE UNA ALTERNATIVA DE CAMBIO DE AGENTES
CURTIENTES EN LA ETAPA DE CURTIDO PARA LA EMPRESA ECOCAIMÁN**

CAMILA ANDREA BERMÚDEZ BERNATE

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2018**

**PROPUESTA DE UNA ALTERNATIVA DE CAMBIO DE AGENTES
CURTIENTES EN LA ETAPA DE CURTIDO PARA LA EMPRESA ECOCAIMÁN.**

CAMILA ANDREA BERMÚDEZ BERNATE

**Proyecto integral de grado para optar al título de
INGENIERA QUÍMICA**

**Directora
Luisa Fernanda Abbrescia Sálcido
Ingeniera química**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2018**

Nota de aceptación:

Ing. Oscar Libardo Lombana Charfuelan
Presidente del jurado

Ing. Juan Camilo Cely Garzón
Jurado 1

Ing. Edgar Fernando Moreno Torres
Jurado 2

Bogotá D.C., Mayo de 2018.

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del claustro

Dr. Jaime Posada Díaz

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. Ana Josefa Herrera Vargas

Secretario General

Dr. Juan Carlos Posada García-Peña

Decano Facultad de Ingenierías

Ing. Julio César Fuentes Arismendi

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. Leonardo De Jesús Herrera Gutiérrez

Las directivas de la universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a la autora.

DEDICATORÍA

En primer lugar, dedico este trabajo de grado a Jehová, Dios, por permitirme cumplir este logro, brindarme amor, fortaleza, sabiduría en cada instante de vida y sobre todo por todas y cada una de sus bendiciones

A una de las personas más importantes en mi vida, mi papá, fue por él, por su amor, dedicación, paciencia y esfuerzo, que decidí continuar en los momentos en los que sentí que no podía seguir. Gracias por enseñarme a ser una persona llena de valores, por siempre amarme, cuidarme y mimarme tanto.

A mi mamá por ser mi polo a tierra y la persona que siempre estará a mi lado sin importar las circunstancias; gracias por brindarme tanto amor y comprensión.

A mi hermanito por ser un hombre fuerte, siempre estar conmigo y motivarme día a día, a ser una mejor persona para así poder ser su ejemplo a seguir.

A mi abuelita Carmen y a mis tías, Angélica y Fiorella, por ser como otra mamá, tolerándome y aceptándome con mis defectos. Ustedes a su manera, han contribuido en mi forma de ser. Gracias por apoyarme, estar en los momentos difíciles y siempre ser una fuente de amor.

A las personas que conocí y compartí a lo largo de 5 años esta etapa, gracias por los momentos vividos, con cada uno de ustedes tengo buenas experiencias llenas de aprendizaje y felicidad.

Por último, a mis amigas: Cami Gordillo, Dani Franco, Dani Cruz, Idanita Quintero, Sandrita Ramírez y Mayra Perdomo por enseñarme que se puede confiar en personas ajenas a la familia, gracias por las risas, los shows, el apoyo, y todas las lindas experiencias compartidas en este tiempo.

Camila A. Bermúdez Bernate.

AGRADECIMIENTOS

La autora expresa sus agradecimientos a:

Luisa Fernanda Abbrescia Sálcido, Ingeniera química. Por su apoyo, guía y sobre todo el conocimiento aportado para que este proyecto pudiera ser realizado.

Oscar Libardo Lombana Charfuelan, Ingeniero químico. Por su dedicación, interés y paciencia en la orientación del desarrollo de este trabajo de grado.

Diego Nicolás Rodríguez Serrano, Ingeniero químico. Por su guía en el desarrollo del último capítulo de este documento.

Ecocaimán, equipo de trabajo en planta. Por sus colaboraciones y conocimientos aportados durante el desarrollo experimental, además por hacerme sentir como en casa durante el tiempo de experimentación.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	22
OBJETIVOS	24
1. MARCO REFERENCIAL	25
1.1 COCODRILOS	25
1.2 PIEL DEL COCODRILO	28
1.2.1 Morfología de la piel en los cocodrilos.	28
1.2.2 División de la piel por zonas	28
1.2.3 Estructura química de la piel	29
1.3 TÉCNICAS DE CURTICIÓN	30
1.3.1 Curtición con cromo	31
1.3.2 Curtición vegetal	32
1.3.3 Curtición sintética	33
1.3.4 Curtición aldehídica	35
1.3.5 Curtición mixta	35
1.4 MARCO LEGAL	35
2. DIAGNÓSTICO ACTUAL DE LA CURTIEMBRE ECOCAIMÁN	37
2.1 ECOCAIMÁN	37
2.2 CUERO EN EL MERCADO NACIONAL E INTERNACIONAL	40
2.3 PROCESO PRODUCTIVO DE LA EMPRESA	41
2.3.1 Producción Push	43
2.3.2 Producción Pull	47
2.4 DIAGNOSTICO ACTUAL DE LA EMPRESA	49
3. SELECCIÓN DE LOS AGENTES CURTIENTES	50
3.1 AGENTES CURTIENTES	50
3.1.1 Curtientes vegetales	52
3.1.2 Curtientes aldehídicos	58
3.2 CRITERIOS DE SELECCIÓN DEL TANINO	60
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LOS CURTIENTES SELECCIONADOS	64
4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	64
4.1.1 Establecer hipótesis	64
4.1.2 Variables dependientes e independientes	65
4.1.3 Niveles de las variables independientes	65
4.1.4 Elección del diseño de experimentos	66
4.1.5 Instrumentos y métodos	67
4.1.6 Metodología	71
4.2 EJECUCIÓN EXPERIMENTAL	71

4.2.1 Ribera	73
4.2.2 Piquelado	78
4.2.3 Curtido	79
4.2.4 Recurtido y engrase	85
4.3 BALANCE HÍDRICO DEL PROCESO	89
4.4 RESULTADOS	92
4.4.1 Teñido	93
4.4.2 Resistencia a la temperatura	97
4.4.3 Determinación del desgarre	100
4.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS	100
4.5.1 Teñido	100
4.5.2 Resistencia a la temperatura	102
4.5.3 Determinación del desgarre	104
4.6 SELECCIÓN DE LA ALTERNATIVA	105
4.6.1 Selección del ensayo A2	107
5. COSTOS DE LA ALTERNATIVA SELECCIONADA	108
5.1 COSTOS DE OPERACIÓN UNITARIOS	108
5.1.1 Costo materia prima	108
5.1.2 Costo de insumos químicos	109
5.1.3 Gastos de servicio público de agua	110
5.1.4 Gastos de servicio público de energía eléctrica	112
5.1.5 Total costos de operación	113
6. CONCLUSIONES	115
7. RECOMENDACIONES	116
BIBLIOGRAFÍA	118
ANEXOS	125

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Agentes curtientes con sus respectivas técnicas de curtición	51
Cuadro 2. Tipos de agentes curtientes según Encyclopedia of textile finishing	51
Cuadro 3. Características de algunos taninos de gran importancia en la curtición	56
Cuadro 4. Valor de calificación criterio Eficiencia para los taninos.	60
Cuadro 5. Valor de calificación criterio ambiental para los taninos.	61
Cuadro 6. Valor de calificación criterio de costos para taninos.	61
Cuadro 7. Factores independientes y número de niveles.	66
Cuadro 8. Nomenclatura de los diferentes ensayos de agentes curtientes.	67
Cuadro 9. Insumos y cantidades para la operación Lavado. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	73
Cuadro 10. Insumos y cantidades para la operación Remojo. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	74
Cuadro 11. Insumos y cantidades para la operación Remojo enzimático. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	74
Cuadro 12. Insumos y cantidades para la operación Escambre. Tiempo de duración 2 días. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	75
Cuadro 13. Insumos y cantidades para la operación Lavados de escambre. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	76
Cuadro 14. Insumos y cantidades para la operación Desencale. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	77
Cuadro 15. Insumos y cantidades para la etapa de Piquelado. Tiempo de duración 15 días. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	78
Cuadro 16. Insumos y cantidades en la operación desacidulación-Curtido. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	79
Cuadro 17. Insumos y cantidades para la operación blanqueo. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	80
Cuadro 18. Insumos y cantidades para la operación lavados de blanqueo. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	81
Cuadro 19. Insumos y cantidades para la operación Curtido Ensayo A. Tiempo de duración 15 días. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	82
Cuadro 20. Insumos y cantidades para la operación Curtido ensayo B. Tiempo de duración 15 días. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	84
Cuadro 21. Insumos y cantidades para basificación - Recurtido y engrase. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	86
Cuadro 22. Insumos y cantidades para la operación Recurtido. Tiempo de duración 2 días. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	86
Cuadro 23. Insumos y cantidades para la operación Engrase. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g.	87
Cuadro 24. Tiempo de duración en días por operación unitaria.	88

Cuadro 25. Porcentaje de ganancia y pérdida de humedad en cada operación unitaria.	91
Cuadro 26. Criterios de selección evaluación de Teñido	94
Cuadro 27. Valores de calificación, criterio de homogeneidad.	94
Cuadro 28. Valores de calificación, criterio penetración del color	95
Cuadro 29. Valores de calificación, intensidad del color	95
Cuadro 30. Criterios de selección de la alternativa	105
Cuadro 31. Valor de calificación para criterios de selección.	105

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Calificación ponderada de la alternativa para el método de sumas ponderadas.	60
Ecuación 2. Número de tratamientos para un diseño factorial de 2 factores balanceado.	67
Ecuación 3. Balance de materia.	89
Ecuación 4. Cálculo del valor de agua a usar para el EA1 en relación peso/peso con la piel.	94

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. División piel de los cocodrilos	28
Figura 2. Proceso productivo Ecocaimán	41
Figura 3. Diagrama de bloques para la etapa de Ribera	43
Figura 4. Diagrama de bloques para la etapa de Curtido	44
Figura 5. Diagrama de bloques para la etapa recurtido y engrase	46
Figura 6. Diagrama de bloques de la etapa de Teñido	47
Figura 7. Curtientes vegetales	53
Figura 8. Curtientes aldehídicos	58
Figura 9. Proceso de curtición empleado en Ecocaimán.	71
Figura 10. Balance hídrico del proceso	90

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Estructura química de la piel.	29
Gráfica 2. Calificación del teñido para los ensayos A y B. Los datos usados son los de la tabla 6.	101
Gráfica 3. Diferencia de áreas a 50, 60, y 70°C en los ensayos A y B. Los datos se encuentran en la tabla 8.	103
Gráfica 4. Desgarre promedio en los 2 sentidos (perpendicular y paralelo).	105

LISTA DE IMÁGENES

	pág.
Imagen 1. <i>Crocodylus acutus</i>	27
Imagen 2. División de la piel por zonas.	29
Imagen 3. Mecanismo de enlace entre el colágeno y las sales de cromo	31
Imagen 4. Mecanismo de enlace entre el colágeno y el curtiente vegetal	32
Imagen 5. Síntesis de Nerodol	34
Imagen 6. Mecanismo de enlace entre el colágeno y los curtientes sintéticos	34
Imagen 7. Mecanismo de enlace entre el colágeno y los curtientes aldehídicos	35
Imagen 8. Ubicación de la curtiembre Ecocaimán.	37
Imagen 9. Cocodrilo <i>acutus</i>	39
Imagen 10. Caimán <i>crocodylus fuscus</i> .	39
Imagen 11. Pieles saladas de cocodrilo	42
Imagen 12. Cuero de cocodrilo en diferentes acabados finales.	48
Imagen 13. Ácido gálico	54
Imagen 14. Ácido elágico	54
Imagen 15. Estructura química Flavan-3-ol.	55
Imagen 16. Estructura química del Glutaraldehído.	59
Imagen 17. Fulones: en madera (izquierda) y en acero (derecha). Capacidad teórica de 60 l; capacidad de experimentación es 30 l más el peso de 2 o 3 kg de piel.	68
Imagen 18. Molineta tiene una dimensión de 70 a 80 l	68
Imagen 19. Caballete	69
Imagen 20. Balanza analítica digital de la marca OHAUS con precisión de 0.001g.	69
Imagen 21. Bascula industrial de la marca OHAS con capacidad de 150kg.	69
Imagen 22. Pieles de la especie <i>Crocodylus Acutus</i> .	72
Imagen 23. Operación unitaria de lavado, etapa Ribera.	73
Imagen 24. Pieles en la operación unitaria remojo enzimático - etapa ribera.	75
Imagen 25. Piel antes (derecha) y después (izquierda) del escambre.	76
Imagen 26. Piel en la operación unitaria Lavados de escambre, etapa ribera.	77
Imagen 27. Piel en la operación unitaria desencale, etapa ribera.	78
Imagen 28. Piel después de la etapa de piquelado.	79
Imagen 29. Piel con costura, etapa de curtido.	80
Imagen 30. Piel después de la operación Blanqueo.	81
Imagen 31. Pieles después del curtido aldehídico para los ensayos A1, A2 y A3.	83
Imagen 32. Pieles después del curtido mixto de los ensayos B1, B2 y B3.	85
Imagen 33. Pieles en la operación de engrase.	87
Imagen 34. Pieles de los ensayos A y B en la etapa de tablado.	88
Imagen 35. Recortes de cuero para los ensayos: B1 (izquierda), B2 (centro) y B3 (derecha).	93

Imagen 36. Recortes de cuero del ensayo A, evaluados a las temperaturas de 50, 60 y 70°C. Cada muestra se deja en agua a su correspondiente temperatura por 1 minuto.	98
Imagen 37. Recortes de cuero del ensayo B, evaluados a las temperaturas de 50, 60 y 70°C. Cada muestra se deja en agua a su correspondiente temperatura por 1 minuto.	98
Imagen 38. Muestra de los cueros del ensayo A después de estar en agua caliente a 70°C.	102
Imagen 39. Muestra de los cueros del ensayo B después de estar en agua caliente a 70°C.	102
Imagen 40. Teñido en color amarillo azul y rojo del ensayo A2.	107

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Matriz de calificación. Donde C1 es el factor eficiencia, C2 es el factor ambiental y C3 es el factor costos.	62
Tabla 2. Método de sumas ponderadas para la selección de alternativa.	62
Tabla 3. Peso de la piel en las operaciones unitarias del balance hídrico del proceso.	91
Tabla 4. Valores de los compuestos usados para el teñido.	93
Tabla 5. Matriz de selección, teñidos: amarillo, azul y rojo. Donde C1 es el factor homogeneidad, C2 es el factor penetración y C3 es el factor intensidad	95
Tabla 6. Calificación de teñido para los ensayos A y B	96
Tabla 7. Áreas de los recortes de patas, prueba de temperatura de Encogimiento. Donde T es la temperatura a la que se evalúa cada ensayo.	99
Tabla 8. Diferentes entre las áreas (área inicial-área final), prueba temperatura de retracción.	99
Tabla 9. Resultados Ceinnova, determinación del desgarre	104
Tabla 10. Matriz de selección de mejor alternativa.	106
Tabla 11. Calificación de las alternativas.	106
Tabla 12. Costo de insumos químicos para curtido actual y el Ensayo A2. COP= Pesos colombianos.	109
Tabla 13. Consumo de agua por operación unitaria para el proceso actual y el ensayo A2.	110
Tabla 14. Costo del servicio de agua para el proceso actual y el ensayo A2.	112
Tabla 15. Tiempo de duración de cada operación unitaria.	112
Tabla 16. Gasto de energía eléctrica para el proceso actual y el ensayo A2.	113
Tabla 17. Total costos de operación para el proceso actual y ensayo A2.	114

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Materiales necesarios para el proceso de curtición.	126
Anexo B. Resultados de los ensayos A y B teñidos en color amarillo, azul y rojo.	127
Anexo C. Resultados de los ensayos A y B para la temperatura de retracción.	130
Anexo D. Explicación método de malla de puntos para calcular áreas irregulares.	136
Anexo E. Informe de resultados Ceinnova, prueba de resistencia al desgarre: desgarre doble.	137

GLOSARIO

AGENTE CURTIENTE: son las sustancias químicas, encargadas de modificar la proteína de colágeno presente en la piel, mediante la unión enlaces entrecruzados entre los radicales amino y/o carboxilo de la macromolécula, con los compuestos del agente.

AGUA PTAR: es el agua que ha sido tratada en una planta de tratamiento de agua residual.

AGUA RESIDUAL: es el agua que resulto contaminada luego ser usada por alguna actividad doméstica, industrial o agrícola.

BATONEO: técnica manual, en la que se logra suavizar el cuero.

CABALLETE: es un artículo de madera o metal, en donde se ponen las pieles a reposar después de la finalización de las etapas del curtido, recurtido y engrase, para que los aditivos químicos logren una mayor penetración en la materia prima.

CRUDO: es la piel salada que viene del zocriadero y entra al proceso de curtición.

CROSTA: es la piel que ha sido convertido en cuero luego de un proceso de transformación de curtido.

CUERO: es el producto resultante del proceso de curtición, mediante el cual la piel ha adquirido propiedades físicas, químicas y mecánicas, como la resistencia a la degradación orgánica, a la humedad, la temperatura, al desgarre. Es un artículo intermedio que se usa como materia prima para la fabricación de bolsos, carteras, chaquetas, zapatos, entre otras.

CURTICIÓN: es el proceso que se lleva a cabo en las empresas dedicadas a la transformación de la piel en cuero.

CURTIENTE SINTÉTICO: en este trabajo de grado, curtiente sintético hace referencia a agentes curtientes libres de cromo, ya sea que tengan base vegetal, aldehídica, sulfónica, entre otras.

CURTIEMBRE: es el lugar dedicado a la transformación fisicoquímica de la piel de los animales en cuero. Para poder llevar a cabo sus actividades debe cumplir con los equipos adecuados y las normatividades dadas por las entidades pertinentes.

FLAVONOIDE: son metabolitos secundarios de las plantas, que están compuestos mayoritariamente por polifenoles, son buenos antioxidantes y dentro de su clasificación se encuentran los taninos condensados.

FLOR: es el nombre alterno a la dermis, la cual es la segunda capa del órgano conocido como piel.

FULÓN: igualmente conocido como bombo, es un artículo hueco con forma cilíndrica que puede rotar horizontalmente sobre su eje, la velocidad de revolución varía del equipo y la etapa en la que se esté usando. Su material de fabricación puede ser madera, acero inoxidable, entre otros.

pH: es un valor numérico que indica la acidez, neutralidad o basicidad de una disolución.

PRODUCCIÓN PUSH: es la que comprende la elaboración del cuero desde la etapa de recepción de pieles hasta la etapa de recurtido y engrase.

PRODUCCIÓN PULL: es aquella que marcha en orden de los requisitos del cliente, empieza desde la etapa teñido de las pieles que se encuentran en almacenamiento hasta que se entrega al comprador.

PUNTO ISOELÉCTRICO: es el equilibrio que se produce cuando hay una disociación de los aminoácidos y los grupos carboxílicos de la red proteica, dando así una carga neta en la proteína de cero.

TANINO: son metabolitos secundarios de las plantas, que están compuestos principalmente por polifenoles; dada su capacidad de unión a las proteínas tienen aplicación en el proceso de curtido llevado a cabo en las curtiembres.

TEMPERATURA DE RETRACCIÓN: también conocida como *shrinkage temperatura*. Es una propiedad del cuero, es el punto en el que el cuero se contrae a estar en contacto con temperaturas inferiores de 100°C.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo de grado es, proponer una alternativa de cambio de agentes curtientes en la etapa de curtido para la empresa Ecocaimán, que sean libres de cromo, es decir compuestos amigables con el medio ambiente. Se realiza una revisión bibliográfica sobre las técnicas más comunes curtición, después se investiga sobre los agentes curtientes representativos de cada técnica; mediante el criterio de selección de sumas ponderadas se establece el uso de extracto de mimosa y mediante consulta en la industria curtiente, se elige una mezcla de aldehídos curtientes como segunda alternativa.

Elegida la mimosa y la mezcla de aldehídos con poder curtiente, se procede a realizar la experimentación en la planta de producción de Ecocaimán. El diseño experimental se desarrolló con dos variables independientes: el tipo de agente curtiente, uno aldehído (A) y otro mixto (B), este último es una mezcla entre curtientes aldehídos y vegetal; la segunda variable independiente es la composición de agua, que tiene tres niveles: 100% de agua PTAR (1), 70% de agua acueducto y 30% de agua PTAR (2) y, la última 30% agua acueducto y 70% de agua PTAR (3). La experimentación se realiza según el procedimiento estandarizado para la curtición de pieles. Se empieza desde la primera etapa de ribera y se termina con el tablado, operación manual de la etapa recurtido y engrase. El proceso de experimentación se realiza para 6 alternativas de ensayos con 2 réplicas por cada uno y cada proceso de curtición tiene una duración aproximada de 2 meses y medio.

Terminado el proceso de curtido, los cueros obtenidos de los 6 ensayos evaluados, se pasan por pruebas de calidad de teñido, resistencia a la temperatura y resistencia a la desgarre. De acuerdo a los resultados se elige al ensayo A2 (es un cuero curtido por una mezcla de curtientes aldehídicos conocida como Ergha 3024 y una composición de 70% agua acueducto y 30% agua de la PTAR) como la mejor alternativa, ya que tuvo un comportamiento constante en las 3 pruebas: en la de desgarre, la fuerza máxima que resistió fue de 516 N/cm; en la resistencia a la temperatura, su área de retracción fue de 2.11 cm entre la silueta del antes y después del recorte de cuero al tener contacto con agua caliente a 70°C; en cuanto a la prueba de teñido tuvo un buen comportamiento con la penetración, intensidad y homogeneidad de tono sobre el cuero.

Después del análisis de las pruebas se realiza un análisis de costos entre el ensayo A2 y el proceso productivo actual, en este es más favorable seguir con el actual proceso productivo con cromo, por los costos más bajos y el menor tiempo usado para convertir la piel en cuero.

Palabras claves: *Ecocaimán, curtiente aldehído, mimosa, agua PTAR, cuero de cocodrilo acutus.*

INTRODUCCIÓN

Colombia vive una problemática de contaminación ambiental, que radica en gran parte a las industrias mineras, metalúrgicas, cementeras, petroleras, químicas, textiles, de curtición, entre otras; esto se debe a que en la mayoría de los casos no hay un control adecuado sobre la disposición final de sus residuos.

Las curtiembres, son espacios en los que se generan residuos contaminantes como resultado del proceso físico químico de la conversión de la piel del animal en cuero; estos desechos se pueden encontrar en forma sólida, líquida o gaseosa. Entre sus residuos es común encontrar materia orgánica, como: pelos, sangre, carnaza y suciedad; además de sulfuros, sulfatos, óxidos de azufre y nitrógeno, grasas, ácidos, cromo trivalente o hexavalente, entre otros.

De acuerdo a la Alcaldía de Bogotá, el 90% de los efluentes contaminantes de las curtiembres, se origina en las etapas de ribera y curtido, de estos residuos líquidos el 21% contiene cromo¹, dado que es el agente curtiente por excelencia, este químico en altas concentraciones es nocivo para el ser humano, provocando erupciones cutáneas, problemas gastrointestinales, dificultad para respirar y en el peor de los casos, cáncer. En el medio ambiente su principal problemática es la acidificación de los suelos.

Ecocaimán es una curtiembre colombiana, caracterizada como líder ambiental en la industria de la curtición, por lo tanto, la mayor parte del tiempo está en búsqueda de utilizar alternativas que minimicen la problemática ambiental causadas por sus residuos. Un ejemplo de esto, fue el éxito de caso de estudio del año 2016 que tuvieron ante el programa de excelencia ambiental distrital “PREAD”, en el cual reutilizaban el agua proveniente de la Planta de Tratamiento de Agua Residual (PTAR) en la etapa de Ribera. Una alternativa de caso de estudio exitosa para disminuir de la contaminación es, el empleo de agentes curtientes libre cromo en la etapa de curtido.

La importancia de este proyecto de grado radica en la implementación de agentes curtientes libres de cromo, que pueden ser de componente activo sintético, aldehído o vegetal, en la etapa de curtido sobre pieles de cocodrilo de la especie *Acutus*. El tipo de investigación está enfocada a la parte experimental.

¹ ALCALDÍA DE BOGOTÁ, Guía de producción más limpia para el sector curtiembres de Bogotá enfoque en vertimientos y residuos. [Sitio Web:] Bogotá D.C., CO. 2015. p. 19. [Citado en: 27 abril 2017]. Archivo en PDF. Disponibles en: <<http://oab2.ambientebogota.gov.co/es/documentacion-e-investigaciones/resultado-busqueda/guia-de-produccion-mas-limpia-para-el-sector-curtiembres-de-bogota>>

Este trabajo de grado presenta la siguiente estructura:

- La primera sección se hace una breve introducción sobre la composición de la piel tanto química y físicamente, se exponen las técnicas de curtición más conocidas, por último, se da a conocer la actividad económica de Ecocaimán junto con su integración vertical como empresa.
- La segunda parte, se basa en el diagnóstico del proceso productivo de la empresa Ecocaimán, con el propósito de encontrar un punto de mejora en la metodología del curtido de pieles.
- El tercer capítulo hace referencia la elección de dos alternativas de agentes curtientes libres que cromo, para esto es necesario plantear criterios de selección para el curtiente vegetal de eficiencia, ambiental y costos, en cuanto al curtiente aldehídico, este se elige por consultas de bibliografía y en mercado de la industria curtiente.
- El cuarto apartado, se lleva a cabo el desarrollo experimental de los agentes curtientes en la etapa de curtido, se realiza un balance hídrico, pruebas de calidad, un análisis de resultados para así elegir el mejor ensayo.
- La quinta sección se realiza un análisis de costos operacionales del mejor ensayo y del proceso productivo actual, este con el fin de establecer una relación costo beneficio entre ambos métodos de curtición.

Después de realizada cada una de las etapas, se encuentran las conclusiones sobre si se cumplieron o no los objetivos propuestos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Proponer una alternativa de cambio de agentes curtientes en la etapa de curtido para la empresa Ecocaimán.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diagnosticar el estado actual del proceso productivo de la empresa Ecocaimán.
- Seleccionar alternativas de curtientes sintéticos que se pueden usar en la etapa de curtido.
- Evaluar experimentalmente las alternativas seleccionadas.
- Realizar el análisis de costos de la alternativa seleccionada.

1. MARCO REFERENCIAL

El cuero es un artículo comercial, en donde la piel, o pellejo, de los animales ha sufrido un proceso de curtido, en el cual se adicionan agentes curtientes que modifican la estructura proteica del colágeno, para así hacerla resistente a la degradación orgánica producida por microorganismos haciéndola un material duradero con el paso del tiempo, con características de alta flexibilidad, resistencia a la humedad y la temperatura.

Suele usarse como materia prima en la industrial textil y marroquinera, para la elaboración de productos de cuero con gran acogida comercial como lo son: billeteras, bolsos, chaquetas, zapatos, muebles de interior y pulsos de reloj. La piel puede ser de animales mamíferos como: la vaca, la oveja, el conejo, el cerdo; de aves como el avestruz, el pollo; de reptiles como los caimanes, la iguana, la culebra; de peces como: la raya, la anguila, entre otros.

A continuación se realiza una breve recopilación bibliográfica acerca del estado actual de los cocodrilos en Colombia, en especial la especie *Crocodylus acutus*, la división de la piel de estos reptiles junto con los aminoácidos que conforman la estructura del colágeno (que es la proteína que modifican los agentes curtientes), las técnicas de curtición usadas a nivel industrial, y por último el marco legal en lo que se refiere al compuesto cromo y las normas que protegen a las especies en exóticas y en vía de extinción.

1.1 COCODRILOS

Son animales vertebrados y de acuerdo a Paradais-sphynx hacen parte de la división *reptilia*, del orden *crocodilia* y de la familia *Crocodylidae*². Debido a que son animales de sangre fría deben regular su temperatura corporal por lo cual el entorno en el que viven debe ser de clima cálido; según Grigg³ su hábitat son los lagos, ríos, humedales y costas tropicales y subtropicales.

² PARADAIS-SPHYNX. El orden crocodilian, caimán y cocodrilo, reptiles grandes [en línea]. <<https://reptiles.paradais-sphynx.com/informacion/orden-crocodilia.htm>> [citado en 16 de marzo de 2018]

³ GRIGG, Gordon. y GANS, Carl. Morphology and physiology of the Crocodylia. En: Fauna of Australia Vol 2A Amphibia and Reptilia. Australian Government Publishing Service, Canberra, 1993. [en línea]. <<http://espace.library.uq.edu.au/view/UQ:9776>> [citado en 16 de marzo de 2018]

El instituto Humboldt⁴ afirma que existen 23 especies a nivel mundial y Colombia posee seis (*Crocodylus acutus*, *Crocodylus intermedius*, *Caiman crocodilus fuscus*, *Caiman crocodilus*, *Paleosuchus palpebrosus* y *Paleosuchus trigonatus*) en su territorio, las cuales se encuentran distribuidas en las cuencas: Amazonas, Caribe, Magdalena, del Orinoco y del Pacífico.

El tamaño y peso de estos reptiles, varía de acuerdo a la especie y a la edad del cocodrilo, para el caso del *Caiman crocodilus* adulto la talla mínima que alcanza es de 181 cm, para los *Crocodylus acutus* y *Crocodylus intermedius* se consideran adultos cuando tienen un tamaño superior de 241cm⁵.

El departamento de desarrollo sostenido de la Organización de los Estados Unidos, expresa que entre las principales amenazas se encuentran:

- La caza indiscriminada en el siglo pasado para la obtención de la piel de cocodrilo, en la que la población de las especies, *Crocodylus acutus* y *Crocodylus intermedius*, sufrieron las consecuencias posicionando a estas familias en peligro crítico⁶ en la Categoría Nacional IUCN (Unión internacional para la conservación de la naturaleza);
- La destrucción y modificación de su hábitat causada por la deforestación y las actividades económicas como la ganadería han causado que estos animales se tengan que desplazar hacia otras zonas;
- El calentamiento global, dado que el incremento de la temperatura beneficia que nazcan más macho que hembras⁷, provocando de esta forma un déficit en su posterior reproducción;
- El comercio ilícito de sus pieles.

La demanda de estos animales en el mercado nacional e internacional está influenciada por el comercio de su piel para la elaboración de artículos de cuero de lujo. A nivel local el consumo de la carne y huevos de estos reptiles es común entre

⁴ INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE RECURSOS BIOLÓGICOS ALEXANDER VON HUMBOLDT. VIII. Biología y conservación de los Crocodylia de Colombia. Serie Editorial Recursos Hidrobiológicos y Pesqueros Continentales de Colombia. Bogotá D.C.: MORALES, Monica., LASSO, Carlos., DE LA OSSA, Jaime. Y FAJARDO, Alirio. 2013. ISBN: 978-958-8343-87-7. p. 34.

⁵ Ibíp., p. 45.

⁶ Ibíp., p. 35..

⁷ ORGANIZATION OF AMERICAN STATES. DEPARTMENT OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT. Guía práctica sobre la CITES y los medios de subsistencia: Estudio de caso: Uso sostenible de Caimán Aguja – *Crocodylus acutus* en Cispatá, Colombia. ISBN 978-0-8270-6546-8. p.7.

los indígenas y pobladores aledaños a su hábitat. También la grasa de los cocodrilos se usa como medicina alternativa para el tratamiento de enfermedades respiratorias⁸.

Crocodylus acutus (ver imagen 1), también conocido como caimán Aguja, caimán del Magdalena, cocodrilo americano, entre otros. Se destaca por poseer un “hocico corto y agudo, el cuarto diente de la axila inferior encaja en la superior y es visible con la boca cerrada”⁹. En lo que respecta al tamaño, los machos adultos miden entre 230 cm a 700cm mientras que las hembras tienen una talla entre 230 cm a 400 cm; en Colombia.

Se encuentran distribuidos entre las cuencas del Caribe, Magdalena y Pacífico, en hábitas de agua tanto salada como dulce; son animales carnívoros y su alimentación varía de acuerdo a la edad, pueden consumir desde insectos hasta caimanes, mamíferos y aves¹⁰.

Imagen 1. *Crocodylus acutus*



Fuente: INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE RECURSOS BIOLÓGICOS ALEXANDER VON HUMBOLDT. [En línea] <<http://www.humboldt.org.co/images/imagenes/Notas%20Humboldt/12.jpg>> [citado en 16 de marzo de 2018]

⁸ Ibíp., p. 7.

⁹ SERPIENTARIO NACIONAL DE COLOMBIA. *Crocodylus acutus* [en línea]. <http://www.serpientesdecolombia.com/crocodylia-2/crocodylidae/crocodylus/crocodylus-acutus/> [citado en 16 de marzo de 2018].

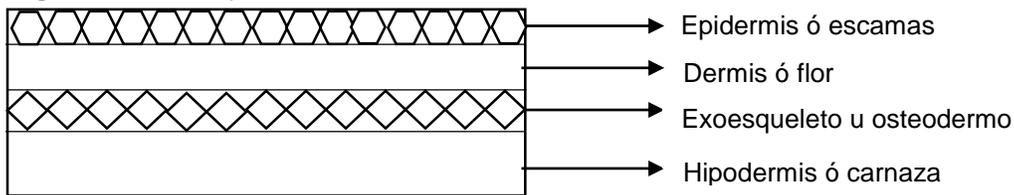
¹⁰ INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE RECURSOS BIOLÓGICOS ALEXANDER VON HUMBOLDT. Op. Cit., p. 95 – 98.

1.2 PIEL DEL COCODRILO

La piel es el órgano más grande de los animales, se encarga de recubrir y proteger el cuerpo por medio de la regulación de agentes externos, como la temperatura y la presión, y a su vez de agentes internos, manteniendo el equilibrio de los fluidos corporales.

1.2.1 Morfología de la piel en los cocodrilos. Morfológicamente este tejido se puede dividir en cuatro capas: epidermis, dermis, exoesqueleto e hipodermis (Figura 1)

Figura 1. División piel de los cocodrilos



La epidermis, es la primera capa de la piel siendo esta la que está en contacto con el medio ambiente, comprende los vellos de los animales, en el caso de los cocodrilos es donde se hallan las escamas, las cuales se encuentran compuestas mayoritariamente por queratina.

La dermis también conocida como flor, Según Garro¹¹ está formada por una red de estructuras de colágeno, elastina y reticulina; tiene como función dar soporte, resistencia y elasticidad a la piel.

El exoesqueleto, comúnmente conocido como osteodermo, de acuerdo a Grigg¹² es una placa calcárea a la que se unen las escamas presentes en la epidermis.

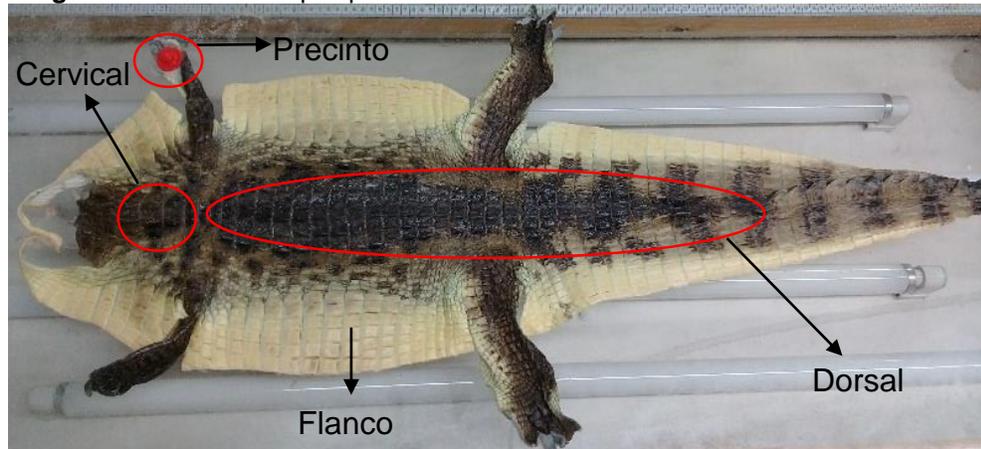
La hipodermis es la última capa que contiene la piel. En esta se encuentran las células sebáceas, por lo que, entre sus funciones principales se encuentra la de regular y mantener la temperatura corporal.

1.2.2 División de la piel por zonas. Para la elaboración e identificación del cuero, este tejido se clasifica en tres regiones: flancos, región dorsal y región cervical. Esta categorización es de acuerdo a la forma y dureza de las escamas presentes a lo largo de la piel. Ver Imagen 2.

¹¹ GARRO, Maria Laura: Depilado enzimático conservador del pelo: Injuria química y mecánica de la epidermis para incrementar los procesos difusivos. Ciudad de La Plata, 2012. Trabajo de grado (Doctor en ciencias veterinarias). Universidad de la Plata. Facultad de ciencias veterinarias. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la Universidad nacional de la Plata. <http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/27451/Documento_completo.pdf?sequence=1>.

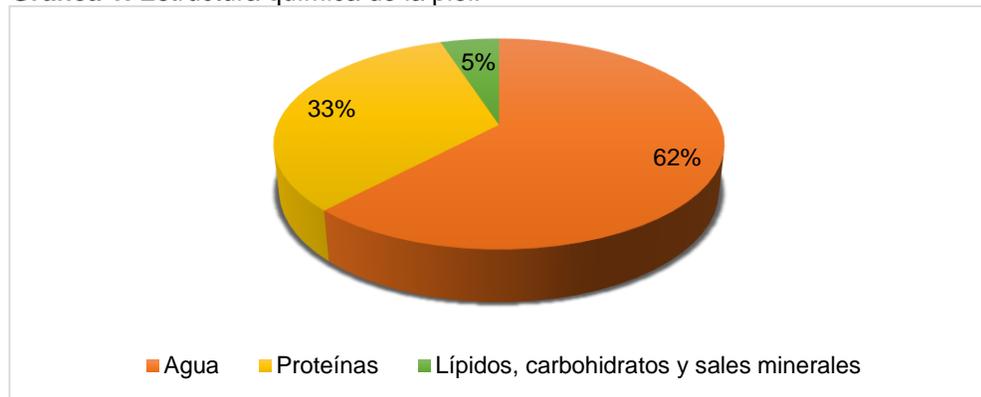
¹² GRIGG, Gordon. y GANS, Carl. Op. Cit., p. 2.

Imagen 2. División de la piel por zonas.



1.2.3 Estructura química de la piel. Según Michel¹³, químicamente la piel está compuesta aproximadamente por un 62% de agua, 33% de proteínas, de la cual un 29% es colágeno, el 5% restante se compone de lípidos, carbohidratos, sales minerales y otros compuestos, (ver Gráfica 1). El colágeno es la responsable de la elasticidad y resistencia de la piel.

Gráfica 1. Estructura química de la piel.



1.2.3.1 Colágeno. El colágeno es una proteína fibrosa, secundaria tipo II¹⁴ con estructura de triple hélice que está presente principalmente en la piel, huesos, músculos y tendones. Se encarga de proporcionar el sostenimiento y resistencia al tejido conectivo, al igual que dar firmeza y elasticidad.

¹³ MICHEL, Amanda, Skin deep: an outline of the structure of different skin and how it influences behavior in use. En: HARRIS, Susana; VELDMEIJER, André, Why Leather? The material and cultural dimensions of leather. Sidestone Press, 2014. p. 23.

¹⁴ Tipo II se refiere a la organización de la cadena principal de la proteína conformada por aminoácidos y su relación con otros compuestos cercanos inmediatamente.

Al ser una proteína su estructura está compuesta por largas cadenas de aminoácidos, los cuales, a su vez son grupos aminos (-NH₂) y ácidos carboxílicos (-COOH) unidos mediante enlaces peptídicos.

Según Grohmann¹⁵ la secuencia de aminoácidos presente en la estructura del colágeno interfiere en la función que este desempeña en el cuerpo, y los de mayor presencia son la Glicina (Gly) con un 35% y la Alanina (Ala) en un 11%, donde la primera está estrechamente relacionada con su estructura y la segunda, con la formación de uniones hidrofóbicas.

Por otro lado, Covington¹⁶ expone que los aminoácidos más importantes para la fabricación del cuero son:

- Glicina (Gly), Prolina (Pro) e Hidroxiprolina (Hypro) porque son las que dan la estructura del colágeno, por medio de la unión Gly-Pro-Hypro, esta cadena se conoce como, Tropocolágeno, y su secuencia varía en la posición de la Gly, con una regularidad de cada dos posiciones.
- Alanina (Ala), Valina (Val), Leucina (Leu), Iso-Leucina (Ileu) y Fenilalanina (Phe) son las encargadas de formar los enlaces hidrofóbicos.
- Ácido aspártico (Asp), Ácido glutámico (Glu), Glutamina (Gln), Lisina (Lys), Asparagina (Asn) e Histidina (His) tienen como principal función mantener el punto isoeléctrico en la etapa de curtido.
- Serina (Ser), Cisteína (SySH) y Cistina (SyC) son los encargados del desprendimiento del cabello o las escamas, en el caso de los cocodrilos, facilitando la etapa del escambre.

1.3 TÉCNICAS DE CURTICIÓN

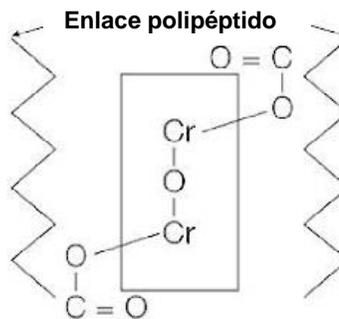
En la fabricación de cueros, se encuentran varias técnicas de curtido que varían de acuerdo al agente curtiente que se implementa. Generalmente se encuentra la curtición con cromo, curtición vegetal, curtición sintética y curtición aldehídica. A continuación, se explicará cada una de ellas.

¹⁵ GROHMANN, Karen. y HIMMEL, Michael. Advances in protein-derived material. En: CHUM, Helena: Polymers from Biobased Materials, 1991. ISBN: 978-08-1551-2714.

¹⁶ COVINTONG, Tony. Collagen and skin structure. En: Tanning Chemistry - The Science of Leather. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009. p. 3 – 8.

1.3.1 Curtición con cromo. Hace parte de la curtiembre mineral. En esta esta técnica usa sales de cromo, como el sulfato de cromo (III) y bicromato de sodio. De acuerdo a Churata¹⁷, el cromo forma complejos con los grupos amino, carboxilo e hidroxilo de la proteína de colágeno, para dar origen a una molécula más estable, estos grupos que conforman la cadena polipéptida se unen alrededor del átomo central del cromo para formar enlaces fuertes, generando así las características del cuero. Debido al color azul que adquieren los cueros en esta etapa, esta técnica es conocida como *wet blue*. (Imagen 3)

Imagen 3. Mecanismo de enlace entre el colágeno y las sales de cromo



Fuente: GAIDAU, Carmen. *Applicative Chemistry of Tanning Metallic Heterocomplexes*. Bucarest: Bentham science publishers, 2013. ISBN: 978-1-60805-744-3. p. 7.

Dikeman¹⁸ afirma que a nivel mundial el 90% de las curtiembres usa esta técnica debido a que la unión de los enlaces de colágeno con las sales de cromo es rápida, teniendo una duración de aproximadamente 4 a 6 horas. Además, se obtienen cueros con excelentes propiedades físicas y químicas, un ejemplo de ello es la alta resistencia a la temperatura (puede resistir alrededor 100°C¹⁹), son flexibles, suaves, impermeables, más blancos y brillantes haciendo que a la hora del teñido haya una mejor homogenización del pigmento.

Según Viracocha²⁰, el 80% del cromo adicionado en el curtido, reacciona con las proteínas de la piel mientras que el 20% restante que no forma uniones con el

¹⁷ CHURATA CORDOBA, Miguel Ángel. *Curtición de pieles*. Tacna – Perú. Universidad nacional Jorge Basadre Grohmann. Facultad de ciencias. 2003 p. 28 – 30.

¹⁸ DIKEMAN, Michael. y DEVINE, Carrick. *Encyclopedia of Meat Sciences (2nd Edition)*. Elsevier, 2014. [En línea] <<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpEMSE0003/encyclopedia-meat-sciences/encyclopedia-meat-sciences>> [consultado en 6 de septiembre de 2017].

¹⁹ GAIDAU, Carmen. *Applicative Chemistry of Tanning Metallic Heterocomplexes*. Bucarest: Bentham science publishers, 2013. ISBN: 978-1-60805-744-3. p. 9.

²⁰ VIRACOCCHA MEJÍA, María Isabel: *Evaluación del efecto de tres niveles de sulfato de aluminio y extracto de guarango al 20% en la curtiembre de piel de tilapia roja (oreochromis sp.)*. Provincia de

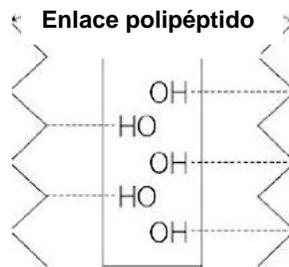
colágeno queda en el agua, generando un efluente altamente tóxico para el medio ambiente.

1.3.2 Curtición Vegetal. Este método de curtición ha sido ampliamente usado a lo largo de la historia, con un tiempo de antigüedad mayor a 200 años. Condori²¹ expone que la técnica de curtido vegetal se descubrió debido a un proceso de observación en el que la piel cruda al entrar en contacto con alguna parte de la planta, como lo es: la corteza, las hojas, los frutos, adquiría propiedades de resistencia a la descomposición causada por la actividad de microorganismos, evitando de esta forma que en la dermis presentara daños en su estructura.

Conforme a Villa²², en el curtido vegetal el cuero adquiere su principal característica, resistencia a la degradación orgánica. Lo anterior es a causa de la adición de agentes curtientes naturales, conocido como taninos que se extraen de la corteza, hojas, raíces y frutos de plantas ricas en estas sustancias.

“Los taninos son sustancias polifenólicas y glucosídicas, que se unen a la proteína de colágeno por medio de los grupos hidróxilo, OH⁻, al lado amino y los sitios activos en la estructura del colágeno”²³, provocando de esta forma la precipitación en ambos compuestos químicos, es decir, se modifica la estructura proteica con uniones con enlaces del OH⁻. (Imagen 4).

Imagen 4. Mecanismo de enlace entre el colágeno y el curtiente vegetal



Fuente: GAIDAU, Carmen. *Applicative Chemistry of Tanning Metallic Heterocomplexes*. Bucarest: Bentham science publishers, 2013. ISBN: 978-1-60805-744-3. p. 7.

Santo Domingo de los Tsáchilas, 2015. Trabajo de grado (Ingeniero Agropecuario). Universidad de las Fuerzas Armadas – ESPE. Departamento de ciencias de la vida y agricultura. p. 14.

²¹ CONDORI VALENCIA, Rosa: Curtición vegetal de piel de alpaca (vicugna pacos wedd) con extracto tánico de tola (parastrephia lepidophylla) y sábila (aloe vera). Puno, 2015. Trabajo de grado (Ingeniero agroindustrial). Universidad Nacional del Altiplano. Facultad de ciencias agrarias. p. 22.

²² VILLA ESCUDERO, Verónica Paulina: curtición de pieles de conejo con la utilización de diferentes niveles de curtiente vegetal mimosa para la obtención de cuero para encuadernación. Riobamba, 2016. Trabajo de grado (Ingeniera zootecnista). Escuela superior politécnica de Chimborazo. Facultad de Ciencias Pecuarias.

²³ FEEMAN, J.F. *Leather Dyes*. En: *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Volumen 8. Elsevier, 2012.

Por otro lado, Pacsi²⁴ indica que las principales ventajas de usar este mecanismo de curtición vegetal con respecto a las tonalidades finales que adquiere el cuero en la etapa de teñido son las siguientes:

- Los colores que se producen durante la curtición son tonos ricos y cálidos que lucen completamente naturales.
- Son más duraderos en el tiempo y reducen el *shrinkage temperature*.

Además, Pacsi²⁵, menciona que los cueros producidos por esta técnica tienen sus principales usos en suelas, correas, tapicería, talabartería, equipaje, entre otros. Posiblemente se debe a la alta resistencia al desgarre y humedad proporcionada por los taninos. Por otro lado, una de las desventajas de este proceso vegetal, es que requieren un mayor tiempo de procesamiento haciendo que esta técnica sea más costosa.

1.3.3 Curtición sintética. De acuerdo a Stinchcomb²⁶, esta técnica de curtido se originó en el periodo perteneciente a la segunda guerra mundial, es decir, entre los años 1939 a 1945, como un sustituto de los curtientes vegetales, que por ese tiempo eran escasos.

Por otra parte, Rouette²⁷, dice que los agentes curtientes empleados para este método se conocen como “*syntan*”, que es una abreviatura para taninos sintéticos, por lo que tienen propiedades de curtición similares a los taninos vegetales, además comenta que pueden estar conformados por aldehídos, dialdehídos, sulfocloruros y productos de condensación de fenoles y formaldehído.

Covintong²⁸, asegura que la obtención de los curtientes sintéticos, se lleva a cabo en dos pasos: sulfonación y polimerización, mediante dos mecanismos conocidos

²⁴ PACSI CARCAHUSTO, Gleyni Liliana: efecto del extracto de chirca blanca en el proceso de curtición piel de ovino y piel de alpaca (vicugna pacos) para la obtención de cueros wet- White. Puno, 2015. Trabajo de grado (Ingeniero agroindustrial). Universidad Nacional del Altiplano. Facultad de ciencias agrarias. p. 24-25.

²⁵ *Ibíd.*, p. 24.

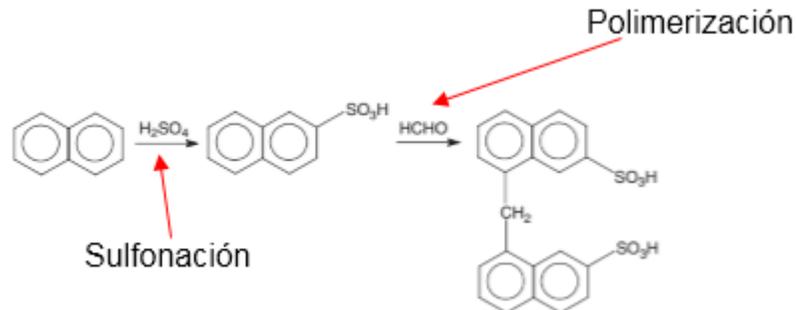
²⁶ Thumb protector for fishing and method of manipulating fishing line. Inventor: STINCHCOMB, Jeffrey. Fecha de solicitud: 30 de marzo de 2007, Chula Vista. US 20080235843 A1. 2 de octubre de 2008.

²⁷ ROUETTE, Hans-Karl. Encyclopedia of Textile Finishing. Woodhead Publishing, 2001. [en línea] <<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpETF00001/encyclopedia-textile/encyclopedia-textile>> [citado en 8 de octubre de 2017].

²⁸ COVINTONG, Tony. Other tannages. En: Tanning Chemistry - The Science of Leather. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009.

como síntesis de Novolak y síntesis de Nerodol; en el primero se implementa la polimerización seguida de la sulfonación, caso contrario a lo que sucede por el método de Nerodol (ver imagen 5), la sulfonación ocurre primero y le sigue la polimerización.

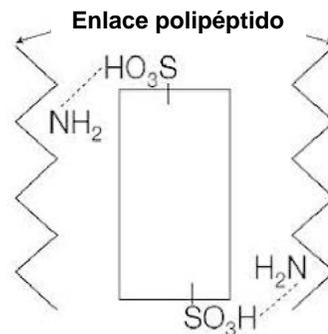
Imagen 5. Síntesis de Nerodol



Fuente: COVINTONG, Tony. Other tannages. En: Tanning Chemistry - The Science of Leather. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009.

Gaidau²⁹ expresa que, los *syntans** se unen a la estructura de la proteína colágeno por medio de enlaces electrocovalentes entre la parte amino de la proteína mencionada y el grupo sulfónico de los polímeros aromáticos. Dicho mecanismo se observa en la imagen 6.

Imagen 6. Mecanismo de enlace entre el colágeno y los curtientes sintéticos



Fuente: GAIDAU, Carmen. Applicative Chemistry of Tanning Metallic Heterocomplexes. Bucarest: Bentham science publishers, 2013. ISBN: 978-1-60805-744-3. p. 8.

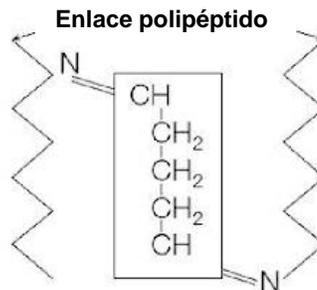
* Se conoce como *syntan* a los taninos sintéticos que se usan en la técnica de curtición sintética y tienen propiedades de curtición similar a los taninos.

²⁹ GAIDAU., Op. Cit. p. 8.

1.3.4 Curtición aldehídica. Según Stinchcomb³⁰ esta técnica es también conocida como *wet white* debido al color blanco, hueso o crema pálido que adquiere el cuero al adicionarse los agentes curtientes, los cuales son generalmente glutaraldehído u oxazolidina. Un compuesto que está saliendo de uso para la fabricación del cuero en esta etapa, es el formaldehído debido a la toxicidad que causa en las personas.

El mecanismo de modificación del colágeno es el siguiente “se forma un enlace covalente entre el grupo carbonilo de los aldehídos y las parte amina de la proteína del colágeno”³¹. En la imagen 7, se muestra la unión de las dos moléculas.

Imagen 7. Mecanismo de enlace entre el colágeno y los curtientes aldehídicos



Fuente: GAIDAU, Carmen. *Applicative Chemistry of Tanning Metallic Heterocomplexes*. Bucarest: Bentham science publishers, 2013. ISBN: 978-1-60805-744-3. p. 8.

1.3.5 Curtición mixta. Este método de curtido se realiza con el objetivo de acelerar el curtido vegetal, por medio de la adición de agentes sintéticos, ya sean de origen orgánico o inorgánico. Por otra parte, se puede decir, que la adición de un curtiente vegetal, libre de cromo, en la etapa de curtido, puede ayudar a modificar de forma favorable las propiedades del curtido, como incrementar la resistencia a la temperatura, dependiendo del tanino usado, puede incrementar la temperatura que soporta el cuero sin que se presente deformación o cambios significativos en la forma y color del artículo terminado.

1. 4 MARCO LEGAL

En esta sección se tiene en cuenta la normativa ambiental que rige al sector de curtiembres en Colombia, en la que solo se van a exponer las relacionadas con los efluentes que contengan como contaminante el compuesto cromo, al igual que el uso eficiente y reúso del agua, y las que protegen a los animales silvestres.

La resolución 3957 del 19 de junio del año 2009, determina la norma técnica que controla y maneja los vertimientos dirigidos al alcantarillado, en la que de acuerdo

³⁰: STINCHCOMB., Op. Cit., p. 9.

³¹ GAIDAU., Op. Cit. p. 8.

al decreto 4741 no se permite que los vertimientos tengan sustancias consideradas peligrosas tengan límites superiores a los permitidos, en el cual se define como desecho peligroso a sustancias que sean tóxicas, inflamables, entre otras, y que presenten daño para la salud del ser humano, animales y organismos acuáticos.

El decreto 4741 del año 2005, define la reglamentación de prevención y manejo de los desechos peligrosos, en este se establece que el límite máximo permitido de Cromo es de 5 ppm en la prueba de loxiviación, si este valor es superior es considerado como tóxico.

Por otro lado, el decreto 3930 del año 2005, define las disposiciones relacionadas con el uso del agua como recurso hídrico, en el capítulo VIII se establece como objetivo reducir y minimizar las cargas contaminantes por la etapa de producción, además de reutilizar o reciclar subproductos relacionados que tenga relación con los vertimientos.

Ecocaimán se acoge a la normativa dada por Convención sobre Comercio internacional de especies amenazadas de Fauna y Flora (CITES); en el caso de Colombia el ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible es el encargado de vigilar que las normas sean cumplidas, sobre todo el decreto 1608 de 1978 que hace referencia a la preservación de la fauna, para así dar las respectivas licencias ambientales, a estos lugares de cría y sus respectivos productos, como las pieles saladas.

Un mecanismo adoptado, desde el 2007, en el seguimiento de las pieles de animales nacidos y criados en zoocriaderos, es realizar al caimán el corte de Vertilicio, consistiendo éste en un corte en la décima (10) escama del animal. Además, con el objetivo de llevar una trazabilidad de las pieles saladas por zoocriadero, a estas se les pone un número de identificación por medio de precintos, con este número se registra la especie, el tamaño, el tipo de importación (nacional o internacional), la edad, el nombre de la zona de crianza, entre otros datos propios del animal

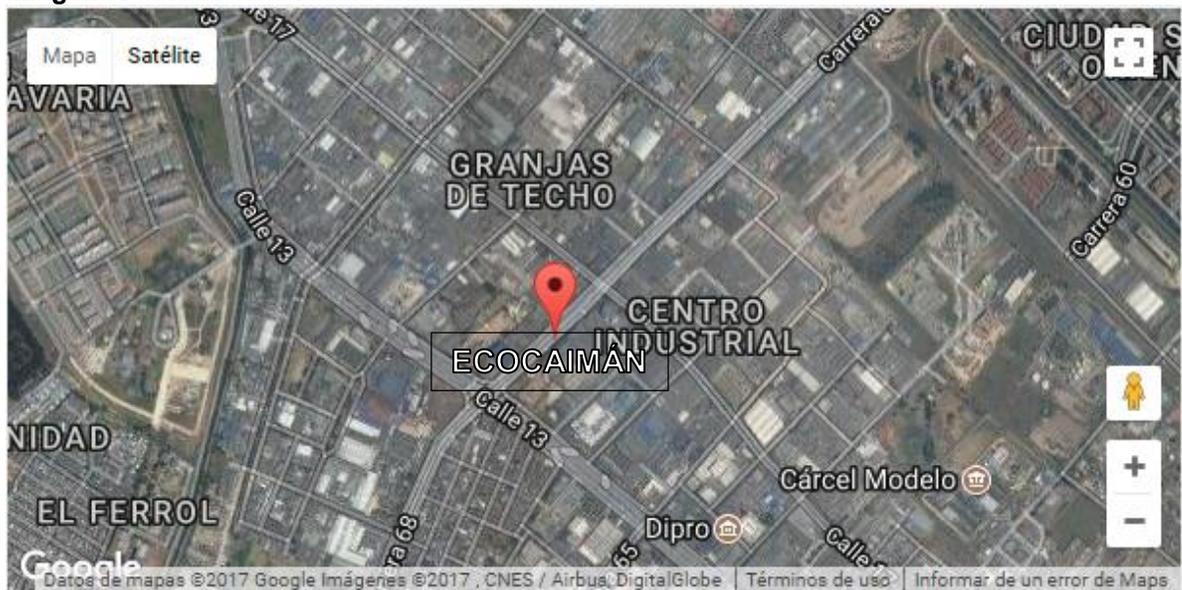
2. DIAGNÓSTICO ACTUAL DE LA CURTIEMBRE ECOCAIMÁN

Este capítulo tiene como objetivo diagnosticar el estado actual de la empresa Ecocaimán con el fin de encontrar puntos de mejora a desarrollar en este proyecto de grado, por lo que, primero se describe la actividad económica a la cual se dedica la curtiembre, después se hace una breve recopilación sobre el mercado nacional e internacional del cuero, luego se procede a hacer un reconocimiento del proceso productivo que se implementa en la planta y por último se dan alternativas de mejora.

2.1 ECOCAIMÁN

Ecocaimán es una curtiembre colombiana, ubicada en la ciudad de Bogotá D.C, en la Avenida Carrera 68 No. 13-51 en la localidad de Fontibón, exactamente en la Unidad de Planeamiento zonal (UPZ) 112, conocida como Granjas de Techo, la cual colinda al norte con la Avenida Ferrocarril de Occidente; al occidente con la Avenida Longitudinal de Occidente; al Oriente con la Carrera 68 y al sur con la Carrera 13 y el río Fucha³². En la imagen 8 se observa la ubicación satelital de Ecocaimán.

Imagen 8. Ubicación de la curtiembre Ecocaimán.



Fuente: GOOGLE MAPS. [En línea: 5] <<https://goo.gl/maps/5mQT7poRgjx>> [citado en 5 de septiembre de 2017]

³² ALCALDÍA LOCAL DE FONTIBÓN. Barrios y UPZ's [En línea:] <<http://www.fontibon.gov.co/content/barrios-y-upzs>> [Citado en 5 de septiembre de 2017]

De acuerdo a Ecocaimán³³, esta es una curtiembre que se dedica a la transformación y/o terminado de pieles exóticas en cuero, usando especies de animales tales como: Caiman Crocodilus Fuscus, Crocodylus Acutus, Alligator Americano, Pitón, Avestruz, iguana, conejo, entre otras, por medio del proceso conocido como Curtición. Estas pieles son vendidas tanto a nivel nacional como internacional principalmente a casas de moda de alto prestigio y fábricas de artículos de cuero.

Es considerada como una empresa líder en el aspecto ambiental, cumpliendo con las normatividades vigentes que rigen a las curtiembres; participa en programas ambientales como el PREAD³⁴, ha recibido reconocimientos de entidades como el acueducto y alcantarillado de Bogotá por los casos de éxito, ostenta el nivel cuarto de marcha hacia la excelencia ambiental.

El grupo Ecocaimán, cuenta con su propio zoocriadero llamado “Lirica”, ubicado en el municipio de Puerto Salgar en el departamento de Cundinamarca, donde se crían las especies; Crocodylus Acutus (Imagen 9) y Caiman Crocodrilus Fuscus (imagen 10), este último se conoce popularmente como babilla. “Debido a que se trata con especies en peligro de extinción, esta Ecocaimán se acoge a la normativa dada por Convención sobre Comercio internacional de especies amenazadas de Fauna y Flora (CITES)”³⁵; en el caso de Colombia el ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible es el encargado de vigilar que las normas sean cumplidas, sobre todo el decreto 1608 de 1978 que hace referencia a la preservación de la fauna, para así dar las respectivas licencias ambientales, a estos lugares de cría y sus respectivos productos, como las pieles saladas.

Un mecanismo adoptado, desde el 2007, en el seguimiento de las pieles de animales nacidos y criados en zoocriaderos, es realizar al caimán el corte de Vertilicio, consistiendo éste en un corte en la décima (10) escama del animal. Además, con el objetivo de llevar una trazabilidad de las pieles saladas por zoocriadero, a estas se les pone un número de identificación por medio de precintos, con este número se registra la especie, el tamaño, el tipo de importación (nacional o internacional), la edad, el nombre de la zona de crianza, entre otros datos propios del animal.

La producción de pieles exóticas de Ecocaimán, se presenta en un 90% de pieles de babillas, 2% de acutus, y el 8% restante está conformado por Alligator, avestruz, pitón, iguana y otros más animales exóticos.

³³ ECOCAIMÁN. Nuestra empresa [en línea] <<http://www.ecocaiman.com/ES/index.php/about-us/company-profile>> [citado en 5 de septiembre de 2017]

³⁴ PREAD hace referencia al Programa de Excelencia Ambiental Distrital

³⁵ ENTREVISTA a Luisa Fernanda Abbrescia Sálcido, subgerente de planta de a curtiembre Ecocaimán. Bogotá D. C., 16 de marzo de 2017.

Imagen 9. Cocodrilo acutus



Fuente: MÁS VERDE DIGITAL: Noticias. [en línea] <<http://noticias.masverdedigital.com/honduras-una-granja-se-convierte-en-el-santuario-del-cocodrilo-americano/>> [Citado en 5 de septiembre de 2017].

Imagen 10. Caimán crocodilus fuscus.



Fuente: CRISTIAN BABILLA. Morfología. [En línea] <<http://christianbabilla.blogspot.com.co/2011/09/morfologia.html>> [Citado en 5 de septiembre de 2017]

Además de contar con su propia granja de cría, el grupo Ecocaimán, también tiene una casa de manufactura artesanal de artículos de lujo, conocida como CI Yuma Crocodile Products, en la que se elaboran principalmente carteras, cinturones y zapatos de cuero exótico.

Por lo anterior, se puede considerar que Ecocaimán se rige por una estrategia de integración vertical ya que, al tener su propia granja de cría ejerce su propio control sobre los proveedores; también tiene algo de estrategia horizontal debido a que un porcentaje de la producción se va hacia la casa de manufactura Yuma, ejerciendo así un pequeño control sobre los canales de distribución.

2. 2 CUERO EN EL MERCADO NACIONAL E INTERNACIONAL

El cuero es la piel del animal en la que se ha modificado la estructura coloidal del colágeno mediante el uso de agentes curtientes haciendo de esta un material más flexible y resistente a la degradación orgánica causada por microorganismos³⁶.

En Colombia, la piel cruda del animal es la principal materia prima para las curtiembres y la elaboración de artículos de cuero, integrando de esta forma la cadena de valor del cuero, calzado y marroquinería. Para noviembre del año 2017 este sector generó importaciones de 159 millones de dólares, lo cual representó el 1% del producto interno bruto (PIB) de la economía nacional³⁷.

Por otro lado, este sector presenta una gran influencia en la generación de trabajo en cuanto a la mano de obra necesaria para llevar a cabo la cadena de valor. Según Acicam³⁸ (Asociación colombiana de industriales del calzado, el cuero y sus manufacturas) anualmente se crean cerca de 136 mil empleos directos y alrededor de 227 mil empleos indirectos, los cuales pueden ir desde la fase de la crianza y sacrificio de los animales hasta la venta y comercialización de los productos finales.

En cuanto a la comercialización del cuero en el exterior, uno los principales productos de exportación es el cuero en crosta hacia países asiáticos, europeos y americanos, entre ellos, China, Corea del Sur, Italia, México y Estados Unidos.

En Colombia solo hay 3 curtiembres especializadas en la curtición de la piel de cocodrilo, por lo que generalmente se exporta la piel salada de estos reptiles. Por lo anterior, Colombia en el año 2014, se posicionó como un líder en exportación de pieles de animales exóticos, principalmente de piel cocodrilo de la familia Alligator;

³⁶ BRADY, George., CLAUSER, Henry H. y VACCARI, John. Materials Handbook: An Encyclopedia for Managers, Technical Professionals, Purchasing and Production Managers, Technicians, and Supervisors, Fifteenth Edition. McGraw-Hill, 2002. ISBN: 9780071360760.

³⁷ LATINAMERICAN POST. Colombia: sector de calzado y marroquinería reciben apoyos económicos [en línea] <https://www.latinamericanpost.com/index.php/es/comercio-2/19541-colombia-sector-de-calzado-y-marroquineria-reciben-apoyos-economicos> [citado en 26 de marzo de 2018].

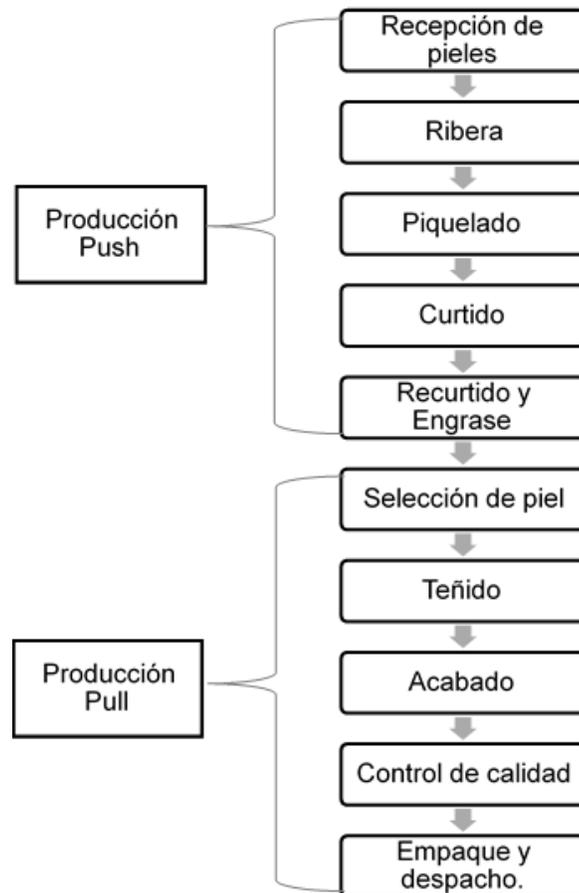
³⁸ ACICAM. Un nuevo punto de partida para la industria del cuero, el calzado y la marroquinería con la feria IFLS+EICI. [en línea] <http://www.acicam.org/un-nuevo-punto-de-partida-para-la-industria-del-cuero-el-calzado-y-la-marroquineria-con-la-feria-iflseici> [citado en 26 de marzo de 2018].

en la que se enviaron al exterior cerca de 600,000³⁹ pieles saladas de cocodrilo hacía casas de moda de alto prestigio ubicadas en Europa y Asia, para la transformación de la piel en cuero y su posterior manufactura de artículos exóticos.

2.3 PROCESO PRODUCTIVO DE LA EMPRESA

A continuación, se describe el proceso productivo empleado en la curtiembre Ecocaimán, por cuestiones de confidencialidad, los nombres de los insumos químicos empleados no serán relevados, en su lugar, se menciona el origen químico de la sustancia usada. Ecocaimán maneja dos formas de producción: Producción Push y Producción Pull, la primera comprende todo el proceso fisicoquímico del curtido; la segunda, consta de la selección del cuero que se encuentra en stock a la que se realiza los acabados finales para su posterior empaque y despacho de las pieles (Figura 2).

Figura 2. Proceso productivo Ecocaimán



Fuente: ECOCAIMÁN.

³⁹ THE CITY PAPER BOGOTA. The caiman's cumbia [en línea] <<https://thecitypaperbogota.com/features/the-caimans-cumbia72877/9303>> [citado en 26 de marzo de 2018].

2.3.1 Producción Push. Como ya se mencionó y se evidenció en la Figura 2, esta producción integra el proceso fisicoquímico del curtido. El cual comienza desde la recepción de las pieles, seguido por la etapa de ribera, el piquelado, el curtido y por último el recurtido y engrase. A continuación, se explicará cada etapa. Las etapas de la producción Push se llevan a cabo en fulones a excepción del piquelado, que se realiza en la molineta.

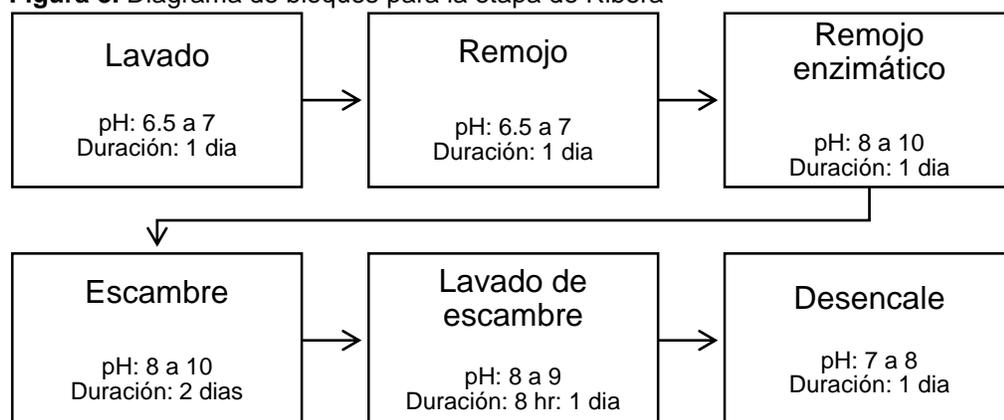
2.3.1.1 Recepción de pieles. El proceso productivo del curtido, comienza en el momento que las pieles saladas (imagen 11), provenientes del zocriadero, llegan a la planta de Ecocaimán. En este primer paso, se debe revisar los salvoconductos, los precintos y verificar la información registrada con su número de identificación, para esto, se miden nuevamente las pieles, se clasifican de acuerdo al estado de la piel (buena, mediana o baja calidad) y por último se ingresan a la base de datos al sistema.

Imagen 11. Pieles saladas de cocodrilo



2.3.1.2 Ribera. Es la primera etapa del proceso de curtición, en la que se realiza la limpieza y desinfección de la piel, removiendo la materia orgánica y la suciedad que esta contenga, gracias a la adición de tensoactivos, humectantes y bactericidas es posible devolver la humectación que ha perdido la piel en procesos previos, como el salado de la piel y el sacrificio del animal. En las operaciones unitarias de remojo enzimático y pelambre se retira las escamas de los cocodrilos y se realiza un lavado posterior para que la piel quede limpia. Esta etapa consume una alta cantidad de agua, más de 1000% de volumen con respecto a la piel y sus efluentes llegan a tener un pH entre 8 a 10. A continuación, en la figura 3 se muestra el diagrama de bloques para esta etapa.

Figura 3. Diagrama de bloques para la etapa de Ribera



Fuente: ECOCAIMÁN.

- **Lavado:** en esta operación unitaria, la piel salada se pone en agua en presencia de bactericidas para lograr la remoción de excremento, sangre, tierra, bacterias, y demás materia orgánica que puede contener la piel. Se debe mantener un pH entre 6.5 y 7 para mantener un equilibrio entre el pH del agua y la piel.
- **Remojo:** en esta operación se adicionan tensoactivos, humectantes y bactericidas, con el objetivo de acondicionar y recuperar la humedad que ha perdido la piel. En este caso se mantiene el pH entre 6.5 a 7 para facilitar la penetración de los agentes en el agua y la piel. Tiene una duración de 1 día.
- **Remojo enzimático:** se agregan enzimas al baño, de acuerdo a Castañeda⁴⁰ estas estructuras dañan las proteínas de la piel, es decir debilitar los puentes proteicos y fibrosos de queratina, que están presentes en las escamas del caimán. En este punto la piel empieza a hinchar y el pH debe ser básico, entre un rango 8 y 10. Tiene una duración de 1 día.
- **Escambre:** el objetivo de esta operación es la total remoción de las escamas. La piel se ha ido acondicionando y los puentes proteicos se han debilitado, es posible remover las escamas del cocodrilo, por medio de la adición de sulfato de sodio y sal, esto provoca un rompimiento de los puentes de queratina, lo que genera un hinchamiento mayor en la piel haciendo que las escamas se desprendan del Osterodermo. El pH debe estar en un rango básico de 8 y 10. Esta operación dura 2 días.

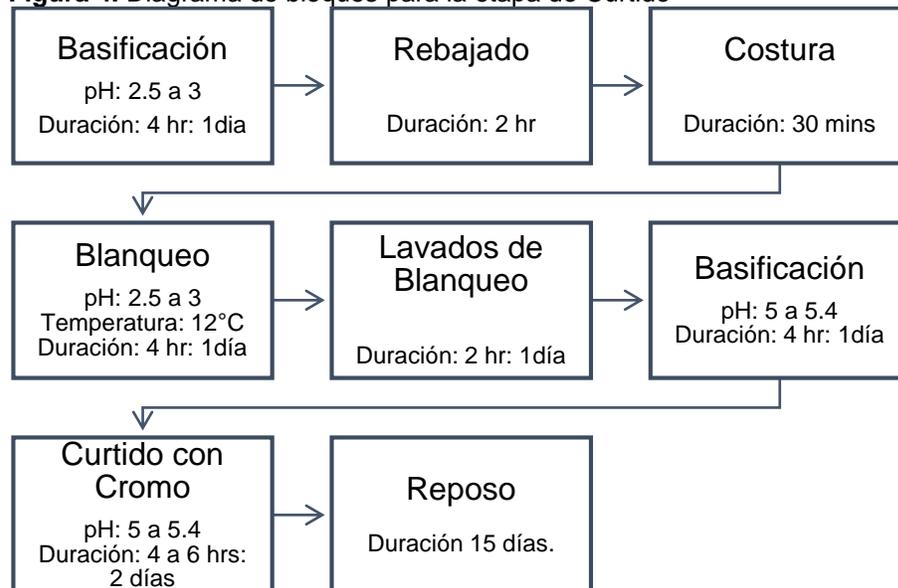
⁴⁰ CASTAÑEDA, Yasmín., VARGAS, Rocío., CÉSARE, Mary. y VISITACIÓN, Lizardo. Evaluación y tratamiento de efluentes del remojo convencional y enzimático de pieles, por precipitación de proteínas y coagulación. En: Revista de la sociedad química del Perú. Vol. 82, no. 4. (oct-dic de 2016). p. 7 [citado en 10 de abril de 2018]. Disponible en Scientific electronic library online (SciELO).

- **Lavado de escambre:** la piel se baña con agua para que quede totalmente limpia, se remueven las sales atrapadas en la fibra de la piel y así se produce su deshinchamiento. El pH debe bajar a un rango de 8 a 9. Esta operación dura 1 día.
- **Desencale:** se adicionan sales amoniacales con el objetivo de retirar la cal que ha quedado suspendida en las fibras de la piel, debido a esto, la piel se deshinch, haciendo que vuelva a su estado inicial. Esta operación tiene un periodo de duración igual a 1 día.

2.3.1.3 Piquelado. Tiene como objetivo principal preparar la piel para la etapa de curtido, mediante la adición de sales y ácidos, para así bajar el pH a un rango de 1 a 1.5 y, ablandar la piel debido a la descalcificación del Osteoderma. En esta etapa se acondiciona el colágeno para el posterior tratamiento, cambiando la reactividad del grupo carboxilo de la molécula proteica, gracias a la ionización del ácido; la sal se agrega con el objetivo de evitar el hinchamiento de la piel. Esta operación se lleva a cabo en molinetas y dura 15 días.

2.3.1.4 Curtido. Es la etapa más importante del proceso de curtición porque es donde la piel adquiere las propiedades características del cuero, siendo estas: durabilidad, flexibilidad, resistencia tanto a la humedad como a la temperatura, entre otras. A continuación, en la figura 4 se muestra el diagrama de bloques para la Etapa de Curtido.

Figura 4. Diagrama de bloques para la etapa de Curtido



Fuente: ECOCAIMÁN.

- **Basificación:** en esta etapa se debe realizar un ajuste de pH, este se debe subir a un rango entre 2.5 a 3, para que en la operación unitaria de blanqueo los insumos químicos penetren adecuadamente la piel. El equipo que se usa es un bombo giratorio. Esta operación unitaria tiene un tiempo de duración igual a 4 horas.
- **Rebajado:** es una etapa manual, en la que se ajusta el grosor de la piel para mejorar su apariencia, haciendo que luzca uniforme; esto se logra removiendo las fibras innecesarias, por medio de una rebajadora, la cual funciona como una lija. Esta operación tiene una duración de 2 horas.
- **Costura:** es una etapa manual, se debe coser la piel, para que esta quede bien sumergida en los baños posteriores, y así los químicos que se adicionen en dichas etapas, logren penetrar en toda la materia prima.
- **Blanqueo:** en esta etapa, se lleva a cabo la despigmentación de la piel mediante, una reacción de óxido-reducción. Con el objetivo de prepararla para la etapa de teñido. El pH debe estar en un rango de 2.5 a 3, la temperatura debe ser menor a 12°C y tiene un tiempo de duración de aproximadamente cuatro horas, además el equipo en el que se realiza es un fulón.
- **Lavados de blanqueo:** con una sal amortiguante, se baña la piel para eliminar los restos de los agentes oxidante y reductor utilizados en la etapa anterior, y así, acondicionarla para el proceso de curtido. El equipo que se usa es un bombo giratorio. Esta operación se debe realizar 4 veces y dura alrededor de 2 horas.
- **Basificación:** en esta etapa se debe realizar un ajuste de pH, debe pasar de 3 a un valor entre 5 a 5.4, para que el colágeno de la piel este acondicionado y así la próxima etapa sea más eficiente. Para la regulación del pH se usa una sal ácida. Esta etapa se realiza en un fulón y tiene una duración de 4 horas.
- **Curtido:** es la etapa más importante de este proceso productivo en la cual la piel adquiere resistencia a la degradación orgánica causada por bacterias, convirtiéndose en un material durable, flexible, manejable y sin olor; esto se logra con la adición de agentes curtientes.

En Ecocaimán se emplea el curtido al Cromo, *wet blue*, en el cuál el agente curtiente es una sal básica de cromo, esta sal es la responsable de modificar la estructura del colágeno. Según Churata⁴¹ el cromo es capaz de formar complejos coordinados con los grupos amino, carboxilo e hidroxilo de la

⁴¹ CHURATA CORDOBA, Miguel Ángel. Curtición de pieles. Tacna, 2003. Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann. Facultad de Ciencias. Disponible en el catálogo en línea de la universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann < <http://www.unjbg.edu.pe/coin2/pdf/01040500803.pdf> >

molécula del colágeno, donde estos últimos se unen al átomo central del cromo dando origen a enlaces estables y fuertes característicos del curtido.

Esta etapa se realiza a temperatura ambiente, alrededor de 14°C, con un pH igual a 5, y tiene un tiempo de duración alrededor de 2 días. Todo este proceso ocurre en fulones.

- **Reposo:** las pieles que proceden de la operación unitaria de curtido se deben dejar extendidas sobre caballetes por un tiempo de 15 días con el fin que los agentes curtientes penetren de forma adecuada la estructura del colágeno.

2.3.1.5 Recurtido y engrase. Esta es la etapa del proceso en las que se terminan de ajustar las propiedades finales del cuero mediante la adición de grasas para obtener un cuero suave y flexible. A continuación, se muestra el diagrama de bloques para la etapa de recurtido y engrase. Ver figura 5.

Figura 5. Diagrama de bloques para la etapa recurtido y engrase



Fuente: ECOCAIMÁN.

- **Basificación:** se realiza un ajuste del pH, por medio de la adición de bicarbonato de sodio, sal. Se aplica cierta cantidad de sal hasta obtener un pH de 6.5, se realiza a temperatura ambiente durante un día. El equipo que se usa es un bombo giratorio y tiene un periodo de aproximadamente 4 horas.
- **Recurtido y engrase:** en esta etapa, sobre un baño de agua se agregan agentes recurtientes y grasas. Los recurtientes pueden ser sales de cromo u otros agentes químicos, se adicionan con el objetivo de reforzar las características químicas del cuero que se adquirió durante el curtido, entonces se puede modificar la estabilidad hidroquímica, térmica y resistencia.

Las grasas se adicionan con el objetivo de obtener un cuero maleable, suave, flexible, durante la adición de estas la temperatura debe estar en un rango de 50°C a 60°C para así lograr una mayor penetración. Este proceso dura alrededor de 4 días. El equipo que se usa es un fulón.

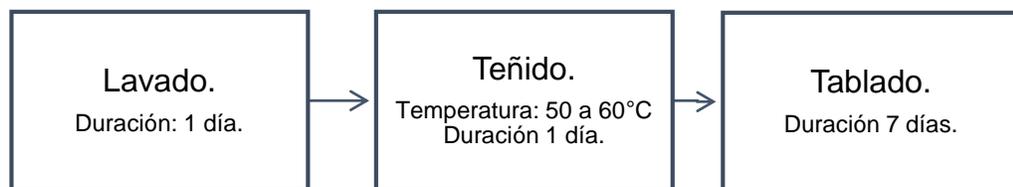
- **Tablado:** en esta operación manual, la piel se debe secar, por lo tanto, se extiende sobre tablas y se grapán a estas, dejándose por un tiempo aproximado de 15 días. Antes de esta operación se debe retirar el nylon con el que se han cosido las pieles.

2.3.2 Producción Pull. Este tipo de producción empieza desde el pedido del cliente tomando como base las pieles en crosta, es decir, las pieles que han sufrido el proceso fisicoquímico del curtido, que se encuentran en almacenamiento, seguido por la etapa de teñido, los acabados finales, el control de calidad, empaque y despacho de las pieles a nivel nacional como internacional.

2.3.2.1 Selección de la piel. De acuerdo al pedido realizado por el cliente, el tipo de piel exótica, es decir, si es de babilla, pitón; el corte que se necesite (*belly* o lomo); se debe escoger las pieles que cumplan con las medidas requeridas, esta se debe realizar a lo ancho de la piel y no a lo largo y, se comienza a contar desde la octava escama del animal y, el tipo de calidad de la piel, si se quiere totalmente lisa, o con algunas imperfecciones.

2.3.2.2 Teñido. Esta etapa es en la que se le aplica color al cuero mediante pigmentos que tienen la capacidad de fijarse en la superficie de la piel, se compone por 3 operaciones unitarias: lavado, teñido y tablado. Ver figura 6.

Figura 6. Diagrama de bloques de la etapa de Teñido



Fuente: ECOCAIMÁN.

- **Lavado:** se realiza con el fin de eliminar la suciedad que adquirió el cuero durante el tiempo que estuvo en la operación unitaria de tablado o en el almacenamiento. Es necesario el uso de tensoactivos.
- **Teñido:** esta operación unitaria es en la que por medio de pigmentos sintéticos, como la anilina, se logra el color deseado del cuero, se deben aplicar ácidos u otros compuestos químicos como el amoniaco para ayudar a la fijación del color. La intensidad del tono depende del porcentaje de anilina que se haya aplicado en el baño. Se debe realizar a temperaturas, que oscilan entre los 50°C y 60°C, para una mayor penetración y homogenización del color sobre el cuero. Esta operación dura alrededor de 1 día.
- **Tablado:** se realiza inmediatamente después que se termine la operación unitaria del teñido, el cuero se debe secar al medio ambiente para retirar la humedad que absorbió la piel durante el lavado y teñido, para esto se extiende y se grapa sobre grandes tablas, durante una semana.

2.3.2.3 Acabados finales. Después de terminada la etapa de teñido, la piel pasa al laboratorio de abrillantado, en donde se modifica la intensidad del color y la textura del cuero. Pueden encontrarse distintos acabados como: *matte*, metalizados, folias, abrillantados (se usa una piedra Agatha para obtener el brillo de la piel), *New fashion*. Estos dependen en gran medida del requerimiento del cliente. Imagen 12

2.4.2.4 Control de Calidad. El control de calidad se vuelve a hacer una medición de la piel, se analiza que el color sea homogéneo y el cuero tenga buena estética; se ejecutan una serie de evaluaciones físicas y químicas, como el batoneo, suavización de la piel. Si es necesarios se efectúan retoques a la piel, que en algunos casos puede volver a la etapa de teñido.

Hay que tener en cuenta que el control de calidad, se realiza en conjunto con el proceso fisicoquímico, por ejemplo, al terminar el curtido de una piel se puede realizar una prueba de resistencia a la temperatura para analizar que el cuero no se encoge a altas temperaturas.

Imagen 12. Cuero de cocodrilo en diferentes acabados finales.



2.4.2.5 Empaque y despacho de pieles. Como última etapa del proceso de la producción Pull, se realiza el empaque y despacho de pieles, con destino hacia los clientes, los cuales pueden ser nacionales como Arturo Calle, o internacionales a reconocidas casas de moda que operan el cuero de lujo, siendo sus principales destinos varios países de Europa y algunos de Asia como Japón.

Por lo que, es necesario revisar nuevamente el salvoconducto y precinto de las pieles, en el caso que el cuero sea para exportación el precinto, se debe cambiar a otro color, que generalmente es naranja en caso que sea a nivel nacional, se deja el mismo color de identificación, normalmente amarillo. Además, se debe tener en

orden la documentación requerida por la Aduana, para que las pieles no sean retenidas, ni dañadas por entes legales.

2.4 DIAGNÓSTICO ACTUAL DE LA EMPRESA

Ecocaimán es una curtiembre que se rige y acoge a todas las normativas del sector, siendo una líder ambiental. Esto se evidencia en el proceso productivo que posee, en el que las etapas y sus respectivos efluentes se tienen controladas estando dentro de los rangos exigidos por las normas, como es el caso del cromo permitido que según el decreto 4741 del año 2005 no debe pasar de 5 ppm en la prueba de lixiviación, esta curtiembre en desechos que contiene cromo esta entre 2-3 ppm.

También cuenta con una planta de tratamiento de agua, en la cual se separa desde un principio el agua residual de las etapas de curtido, recurtido y engrase, del resto de etapas, para así tratar por separado los residuos con trazas de cromo y facilitar su tratamiento.

Por otro lado, se realizó el balance hídrico del proceso productivo con el fin de conocer la cantidad de agua que se dirige hacia la planta de tratamiento de agua residual junto con el porcentaje de humedad que adquiere y pierde la piel a lo largo de las etapas de la curtición. Esta sección se encuentra en el numeral 4.3 porque es necesario conocer los datos de pérdidas de agua que quedan en los equipos después de realizada cada operación unitaria, además del valor del peso final de la piel después de cada etapa, estos se obtuvieron al realizar la experimentación ya que antes no se tenía conocimiento de estos valores de pérdidas.

Como líder ambiental, la empresa Ecocaimán busca alternativas para disminuir la contaminación que se asocia al proceso del cuero, la más reciente es usar el agua proveniente de la PTAR en algunas operaciones unitarias del proceso productivo, pertenecientes a la etapa ribera.

Como alternativa de mejora, este proyecto se enfoca en realizar evaluaciones experimentales del cuero curtido con agentes curtientes que no sean en base a sales básicas de cromo junto con la implementación del agua proveniente de la planta de tratamiento de agua residual en todo el proceso productivo de Ecocaimán. Se realiza con el objetivo de ser un caso de éxito del 2017 para la empresa, y de esta forma seguir siendo un líder ambiental en el sector curtiembres, para así alcanzar el quinto nivel en el programa de excelencia ambiental distrital "PREAD".

3. SELECCIÓN DE LOS AGENTES CURTIENTES

El curtido es “la preservación de la dermis mediante el uso de un químico, conocido como agente curtiente, que modifica el colágeno haciendo que las pieles: 1. sean inmunes al ataque bacteriano; 2. eleva la temperatura de contracción; y 3. evita que las fibras de colágeno se peguen entre sí al secarse, por lo que el material permanece poroso, blando y flexible.”⁴²

Conforme a Larrañaga⁴³, la etapa de curtido es la de mayor importancia en el proceso industrial para la manufactura del cuero porque es donde la materia orgánica, presente en la piel, adquiere resistencia a la degradación asociada a los microorganismos, gracias a la adición de agentes curtientes que modifican la estructura de la proteína de colágeno, presente en la dermis, formando enlaces entre los grupos carboxilo y el agente curtiente, se mejoran las propiedades mecánicas de la piel, como la resistencia al desgarro y a la elongación, además de incrementar la resistencia a la humedad y temperatura, formando así un material que es duradero con el tiempo y con gran versatilidad en la industria textil y marroquinera.

3.1 AGENTES CURTIENTES

Haslam⁴⁴ afirma que los agentes curtientes, también llamados taninos, son los responsables de volver la piel de los animales resistente a la descomposición orgánica causada por microorganismos; dado que precipitan la proteína que más se está presente en la piel, colágeno, modificando su estructura coloidal, por medio de la unión entre de los grupos característicos de la proteína (aminos (-NH₂) y carbonilos (-COOH)) y el grupo químico que caracteriza al curtiente, haciendo que el tejido epitelial sea más flexible y con mejores propiedades mecánicas.

Para Pacsi⁴⁵ estos químicos se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos. Los curtientes inorgánicos, son las sales de origen mineral, es decir, sales de cromo, sales de aluminio, sales de zirconio y sales de hierro. Lo orgánicos hacen parte los curtientes vegetales, sintéticos, aldehídicos, resinas, entre otros. A continuación, se presenta el cuadro 1 de los agentes curtientes con sus respectivas técnicas de curtición.

⁴² LARRAÑAGA, Michael., LEWIS, Richard. y LEWIS, Robert. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary* (16th Edition). New Jersey: John Wiley & Sons, 2016. ISBN: 978-1-118-13515-0.

⁴³ PEKHTASHEVA, Elena L., ZAIKOV, Gennady. y NEVEROV, Anatoly. *Biodamage and Biodegradation of Polymeric Materials - New Frontiers*. Shawbury: Smithers Rapra Technology, 2012. ISBN: 978-1-84735-751-9. p. 164.

⁴⁴ HASLAM, Edwin. *Chemistry of vegetable tannins*. New York: Academic Press, 1966.

⁴⁵ PACSI CARCAHUSTO., Op. Cit., p.

Cuadro 1. Agentes curtientes con sus respectivas técnicas de curtición

Tipo de curtición	Curtientes
Curtición inorgánica	Sales de Cromo
	Sales de Aluminio
	Sales de Hierro
	Sales Zirconio
	Sílice
	Polifosfatos
Curtición Orgánica	Curtientes Vegetales
	Curtientes sintéticos
	Derivados lignosulfónicos
	Aldehídos
	Parafinas
	Parafinas sulfuradas
	Resinas
	Aceites

Fuente: FRANKEL, Aída. Manual de tecnología del cuero. Buenos aires: Albartos, 1991. Citado por: PACSI CARCAHUSTO, Gleyli Liliana: efecto del extracto de chirca blanca en el proceso de curtición piel de ovino y piel de alpaca (vicugna pacos) para la obtención de cueros wet-White.

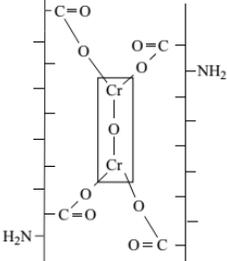
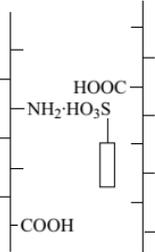
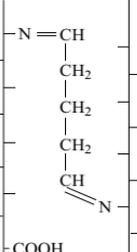
Por otro lado, Rouette⁴⁶, clasifica los agentes curtientes de acuerdo al mecanismo de enlace con la estructura proteica del colágeno. Mostrándose en el siguiente Cuadro 2

Cuadro 2. Tipos de agentes curtientes según Encyclopedia of textile finishing

Agente curtiente	Mecanismo de enlace con la estructura de colágeno	
	Descripción	Imagen
Curtiente Vegetal	Unión entre el grupo hidróxilo de los fenoles, -OH, con el grupo amino de la estructura del colágeno	<p>Enlace polipeptídico</p>

⁴⁶ ROUETTE, Hans-Karl. Op. Cit., p. 6-7

Cuadro 2 (Continuación).

Agente curtiente	Mecanismo de enlace con la estructura de colágeno	
	Descripción	Imagen
Curtientes minerales (sales de Cromo, Zr, Al y Fe)	Se forman fuertes enlaces complejos, entre las sales de cromo con el grupo carbonilo, -COOH, de la proteína de colágeno.	
Curtientes sintéticos, <i>synthanes</i>	“Se produce una unión secundaria de valencia por medio de enlaces electrovalentes en los grupos ácido sulfonato con los grupos amino, -NH ₂ , del colágeno” ⁴⁷	
Curtientes Aldehídicos	“se forma un enlace covalente el grupo carbonilo de los aldehídos y las parte amina de la proteína del colágeno” ⁴⁸	

Fuente: ROUETTE, Hans-Karl. Encyclopedia of Textile Finishing. Woodhead Publishing, 2001 [en línea] <<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpETF00001/encyclopedia-textile/encyclopedia-textile>> [citado en 8 de octubre de 2017]. Las imágenes fueron tomadas del libro *Applicative Chemistry of Tanning Metallic Heterocomplexes*

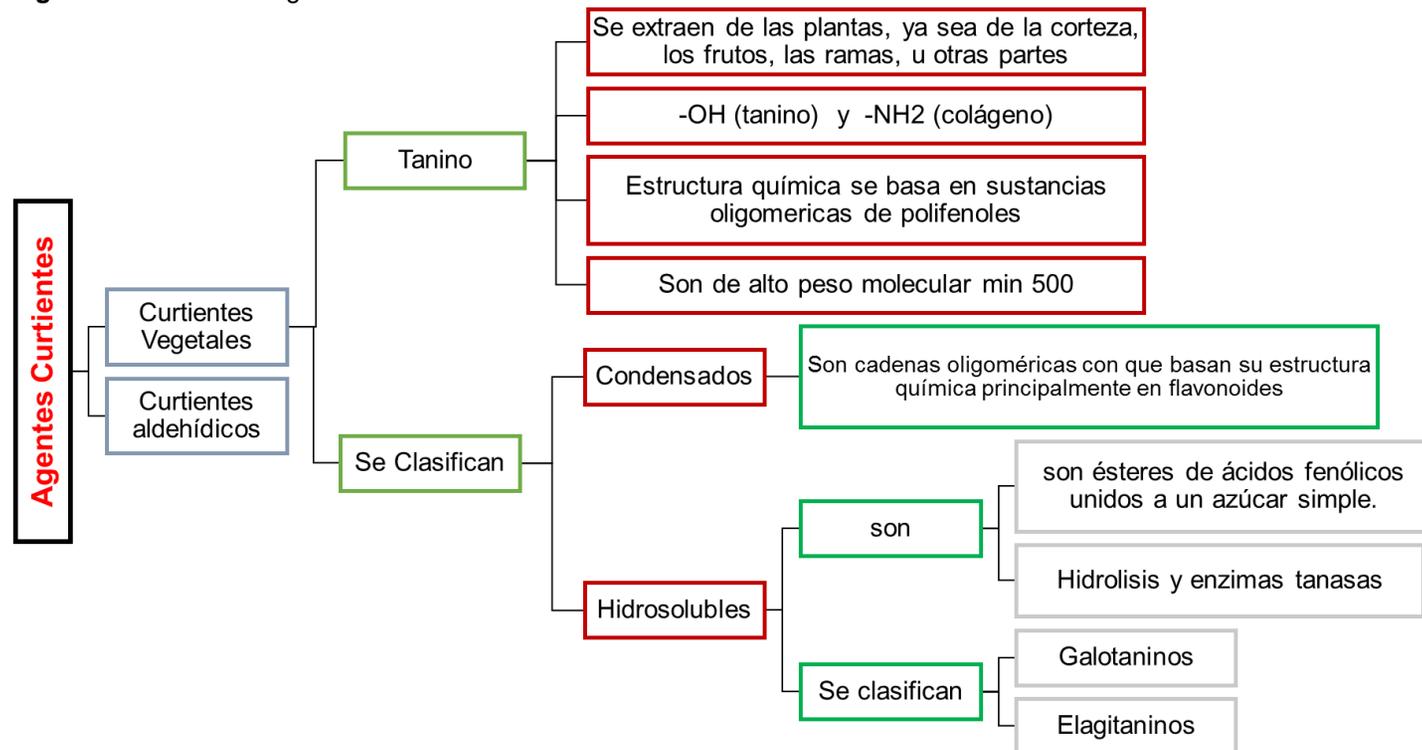
3.1.1 Curtientes vegetales. Como se ha mencionado, los curtientes vegetales, también son conocidos como taninos; son productos naturales que se extraen de las plantas, ya sea de la corteza, los frutos, las ramas, u otras partes; y tienen la capacidad de actuar y modificar la estructura del colágeno por medio de la formación de enlaces entrecruzados de los grupos hidroxilo, -OH, presentes en su estructura polifenólica, con los grupos amino, -NH₂, de la proteína.

⁴⁷ Ibíd p. 7

⁴⁸ GAIDAU., Op. Cit. p. 8.

De acuerdo a Islambekov⁴⁹ la modificación de la estructura del colágeno se da siempre y cuando los taninos sean lo suficientemente grandes para lograr uniones entre cadenas del colágeno, y posean la cantidad adecuada de grupos fenoles para formar los enlaces entrecruzados con la proteína. A continuación, en la figura 7, se presenta un breve resumen acerca de los curtientes vegetales, cada ítem se explica de forma detallada en este capítulo.

Figura 7. Curtientes vegetales

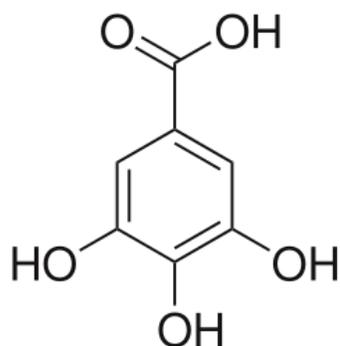


⁴⁹ ISLAMBEKOV, S., KARIMDZHANOV, A., MAVLYANOV, S. y CHEM, Nat. Vegetable tanning substances. Dependence of the tanning properties of extracts on their composition. En: Springer Link [base de datos en línea]. Vol 26. 1990. Disponible en: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00597841>> [Citado en 20 de octubre de 2017].

3.1.1.1 Los taninos. Son metabolitos secundarios de las plantas, se componen principalmente de polifenoles. Para ser un tanino, la sustancia debe cumplir con los siguientes requisitos: “debe tratarse de una molécula oligomérica, constituida por unidades estructurales repetidas, conteniendo grupos fenólicos que en su mayoría deben de estar libres y no sustituidos. Son moléculas de alto peso molecular, por lo que el peso mínimo permitido es de 500 g/mol”⁵⁰. Se clasifican de acuerdo a su estructura química siendo estas: taninos hidrolizados y condensados.

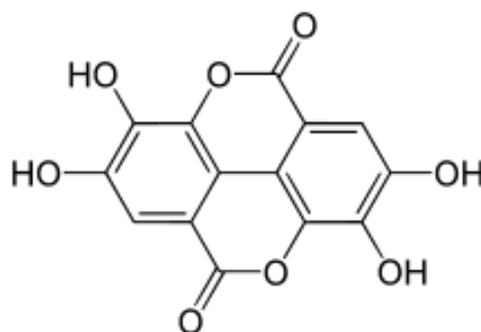
- **Taninos hidrolizables:** también conocidos como taninos pirogálicos, “son ésteres de ácidos fenólicos, generalmente ácido gálico (imagen 14) y elágico (imagen 13), unidos a un azúcar simple, habitualmente glucosa”⁵¹. Por otro lado, Sieniawska⁵² asegura que estos compuestos resultan susceptibles al rompimiento de sus moléculas en presencia de agua caliente o de las enzimas tanasas, además sus uniones se dan entre enlaces carbono – carbono o carbono – oxígeno.

Imagen 13. Ácido gálico



Fuente: NATURALEZA CRÍPTICA [en línea] <<http://naturalezacriptica.blogspot.com.co/2012/02/que-es-y-para-que-se-empieza-el-acido.html>> [citado en 25 de octubre de 2017].

Imagen 14. Ácido elágico



Fuente: HEBAL MEDICINE [en línea] <<http://es.gmp-factory.com/herbal-medicine/anti-tumor/ellagic-acid.html>> [citado en 25 de octubre de 2017.]

⁵⁰ CADAHIA FERNANDEZ, Estrella: Estudio de la composición tánica de madera, corteza y hojas de *Eucalyptus camaldulensis*, *E. globulus* y *E. rudis*. Madrid, 1995. Trabajo de grado (Doctor en ciencias químicas). Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias químicas. Departamento de química orgánica.

⁵¹ ISAZA, José. Taninos o polifenoles vegetales. *Scientia Et Technica* [en línea] Año XIII, No 33, (2007) Disponible en: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84903303>> [Citado en 20 de octubre de 2017] ISSN 0122-1701.

⁵²SIENIAWSKA, E. y BAJ, T. Part II: Plant metabolites: their chemistry, Chapter 10. Tannins. En: BADAL MCCREATH, Simon and DELGODA, Rupika. *Pharmacognosy: fundamentals, applications and strategies*. Academy Press y El Sevier, 2017. [Citado en 25 de octubre de 2017]. Disponible en: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012802104000010X>>.

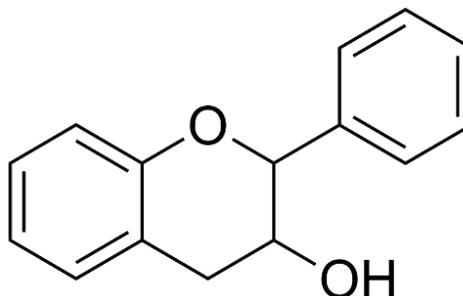
Por lo regular se clasifican en galotaninos y elagitaninos, los primeros están compuestos en su mayoría por esteres de ácido gálico, mientras que los segundos, se forman principalmente por uniones repetitivas de esteres de ácido elágico.

A nivel industrial se pueden encontrar los siguientes tipos de taninos hidrolizables: tara, divi-divi, bandán, mirto, algaborro, zumaque, castaño, mirabolano, pistacho, entre otros. La presentación del extracto de tanino puede ser sólida o líquida, lo cual varía de acuerdo al proveedor.

- **Taninos condensados:** también, se pueden conocer como poliflavonoides o proantocianinas, son “cadenas oligoméricas o poliméricas que basan su estructura química en metabolitos secundarios de las plantas, conocidos como flavonoides”⁵³. Además, Arroyo⁵⁴, expresa que el monómero básico es flavan-3-ol (imagen 15), el cual es capaz de polimerizarse en hasta 20 unidades.

Los flavones se unen por medio de enlaces simples entre Carbono-Carbono. Cabe resaltar que estas moléculas no presentan rompimiento en su estructura mediante hidrolisis.

Imagen 15. Estructura química Flavan-3-ol.



Fuente: WIKIMEDIA. Flavan-3ol [en línea]. Disponible en: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Flavan-3ol.PNG> [citado en 25 de octubre de 2017]

En la industria es común encontrar los siguientes tipos de taninos condensados: mimosa, quebracho, manglar, roble, eucalipto, encina, entre otros. Los extractos se pueden conseguir en estado sólido o físico.

⁵³MÉNDEZ, Ramón., VIDAL, Gladys., LORBER, Karl. y MÁRQUEZ, Fernando. Producción limpia en la industria de curtiembre. Universidad Santiago de Compostela, 2007. ISBN: 9788497507967.

⁵⁴ ARROYO LÓPEZ, Celia: Efectos de recursos ricos en taninos sobre la biología y las comunidades de los parásitos gastrointestinales en Corderos. Madrid, 2015. Trabajo de grado (Doctor en Biología evolutiva y biodiversidad). Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias biológicas.

En el cuadro 3, se muestran algunos de los taninos de importante valor comercial para la industria de la curtición, esta afirmación se asocia al número de taninos que poseen sus fuentes vegetales, la fácil adquisición en el mercado.

La eficiencia de los curtientes vegetales está asociada a la naturaleza química de este, es decir, al número de taninos presentes en las plantas de las que se extraen, en donde a mayor número se espera una mayor formación de enlaces los hidroxilos con la estructura del colágeno, además el porcentaje de taninos hace referencia a la cantidad de cadenas polifenólicas presentes en la fuente de extracción y a la cantidad no tánica que en algunos casos puede llegar a reaccionar con la materia prima. Por otro lado, el pH representa los medios (ácidos o básicos) en los que se debe emplear.

Cuadro 3. Características de algunos taninos de gran importancia en la curtición

Propiedades /nombre	Castaño	Mimosa	Quebracho	Tara
Fuente de extracción	Raíces	Corteza	Madera	Vainas
Tipo de tanino	Hidrolizable ⁵⁵	Condensado ⁵⁶	Condensado ⁵⁷	Hidrolizable ⁵⁸
No. de Taninos	9 ⁵⁹	22-48 ⁶⁰	14-26 ⁶¹	30 ⁶²

⁵⁵ PEÑA RODRÍGUEZ, Cristina: Caracterización y estudio de la reactividad de extractos tánicos condensados e hidrolizables. Análisis de las propiedades físico-químicas y mecánicas de resinas fenólicas de tipo Novolaca modificadas con dichos extractos. Donostia/San Sebastián, 2007. Trabajo de grado (Doctora en Ciencias químicas). Universidad del País Vasco. Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente.

⁵⁶ *Ibíd.* p. 16

⁵⁷ *Ibíd.* p. 16

⁵⁸ *Ibid.* p. 16

⁵⁹ ZALACAIM ARAMBURU, Amaya: Estudio de extractos tánicos obtenidos a partir de la hoja de Zumaque (*Rhus coriara* L). Albacete, 2001. Trabajo de grado (Doctora en Química Agrícola) Universidad Castilla-La Mancha. Departamento de ciencia y tecnología Agroforestal.

⁶⁰ COVINTONG, Tony. Vegetable Tanning. En: Tanning Chemistry - The Science of Leather. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009. p. 284.

⁶¹ *Ibíd.*, p. 284.

⁶² ASTO HUARACA, Lisseth Marielap. Op. Cit., 27.

Cuadro 3. (Continuación)

Propiedades /nombre	Castaño	Mimosa	Quebracho	Tara
pH	3.2-3.8 ⁶³	4-4.5 ⁶⁴	4.3-5 ⁶⁵	3.2-3.3 ⁶⁶
Eliminación del producto	En lo posible el compuesto no se debe desechar al alcantarillado.	Se debe evitar vertidos a la alcantarilla y/o aguas superficiales.	Se recomienda recuperar el producto.	En el medio ambiente se deben evitar vertidos a la alcantarilla
Tono del cuero	Avellana ⁶⁷	Beige ⁶⁸	Rosado o Amarillo ⁶⁹	Claro ⁷⁰
Peligro	No está clasificado como peligroso ⁷¹	Puede ser nocivo para los organismos acuáticos. ⁷²	No está clasificado como peligroso. ⁷³	No se clasifica como peligroso ⁷⁴

⁶³ JOHE PRODUCTOS QUÍMICOS. Extracto de quebracho [en línea]. <http://www.johe.com.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=6&Itemid=70> [citado en 1 de noviembre de 2017].

⁶⁴ HOURDEBAIGT, Ricardo., LADE, Juan., LE ROSE, Carmine. y DAMONTE, Daniel. Estudio comparativo de taninos de tara, mimosa y pino como recurtientes. En: INNOTECH [en línea] No. 2 (2007) < <http://ojs.latu.org.uy/index.php/INNOTECH/article/view/23>> [citado en 1 de noviembre de 2017].

⁶⁵ JOHE PRODUCTOS QUÍMICOS. Extracto de castaño. Op. Cit.

⁶⁶ ASTO HUARACA. Op. Cit., p. 27.

⁶⁷ HOURDEBAIGT, Ricardo., LADE, Juan., LE ROSE, Carmine. y DAMONTE, Daniel. Op. Cit., p. 1

⁶⁸ *Ibíd.*, p.1

⁶⁹SILVA TEAM. Principales usos del extracto de quebracho [en línea] <<https://www.silvateam.com/es/productos-y-servicios/productos-para-curtiembre/extractos-vegetales/extractos-de-quebracho/principales-usos-del-extracto-de-quebracho.html>> [Citado en 1 de noviembre de 2017].

⁷⁰JOHE PRODUCTOS QUÍMICOS. Extracto de tara [en línea] <http://www.johe.com.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=8&Itemid=20> [citado en 1 de noviembre de 2017].

⁷¹GUINAMA. Extracto de castaño de indias seco [en línea] <http://www.guinama.com/media/tecnico/80828_FDS%20Ext%20casta%C3%B1o%20indias%20seco%20v02.pdf> [Citado en 1 de noviembre de 2017].

⁷²ACOFARMA. Esencia de mimosa, ficha de datos de seguridad [en línea] <<http://www.acofarma.com/admin/uploads/download/2181e9a9b6f83137966989813a1b0d0384d7ba2d2332/main/files/Esencia%20Mimosa.pdf>> [citado en 1 de noviembre de 2017].

⁷³ TODO DROGA. Extracto vegetal de Quebracho [en línea] <http://www.tododroga.com.ar/mayorista/pfiles/download_pdf/435> [citado en 1 de noviembre de 2017].

⁷⁴ TANINOS. Tara powder [en línea] <<http://taninos.tripod.com/vtara.html>> [citado en 1 de noviembre de 2017].

Cuadro 3. (Continuación)

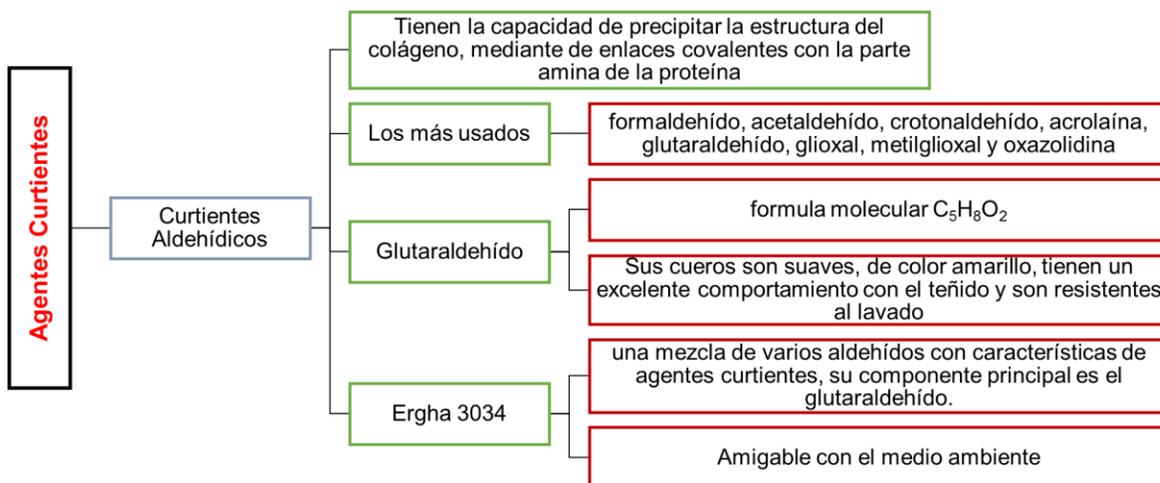
Propiedades /nombre	Castaño	Mimosa	Quebracho	Tara
Toxicidad	En exposición prolongada puede causar dermatitis.	Puede causar irritación grave en los ojos.	No causa enfermedades crónicas en el ser humano	Puede ser tóxico por inhalación
Precio* (COP/kg)	56,730	18,500	70,000	42,548

* El costo del producto fue consultado en la página web QuimiNet.com

En el cuadro anterior, se observan propiedades como el pH, número de taninos, fuentes de extracción, además el costo, los riesgos ambientales y la toxicidad con respecto a los humanos.

3.1.2 Curtientes aldehídicos. Se conoce que algunos aldehídos tienen la capacidad de precipitar la estructura del colágeno, mediante la unión de enlaces covalentes con la parte amina de la proteína. De acuerdo a Índigo química⁷⁵ el formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído, acrolaína, glutaraldehído, glioxal, metilglioxal y oxazolidina, son los principales curtientes de carácter aldehído que se usan en la industria de la curtiembre. A continuación, en la figura 8, se presenta resumen sobre estos compuestos.

Figura 8. Curtientes aldehídicos



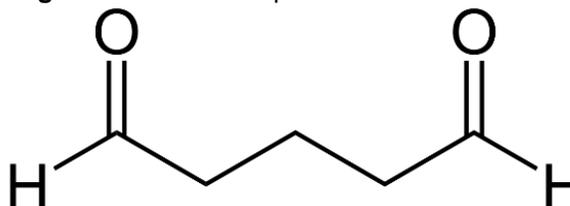
- **Glutaraldehído:** es un aldehído de formula molecular $C_5H_8O_2$, líquido y miscible en agua. En la imagen 16 se puede observar su estructura química. Se destaca como un desinfectante fungicida por lo que tiene un amplio uso en los centros

⁷⁵ INDIGO QUÍMICA. Curtición Wet White [en línea] <http://indigoquimica.net/pdf/biblioteca/medio_ambiente/Curticion_wet_white> [citado en 3 de noviembre de 2017].

médicos, también se puede usar como perseverante, como agente curtiente en la elaboración de cueros como una buena alternativa de cambio a los curtientes basados en sales de cromo.

Como aldehído curtiente, “modifica la estructura del colágeno a través de la formación de enlaces covalentes del grupo carbonilo del aldehído con el grupo amino de lisina o hidroxilisina del colágeno”⁷⁶. Por otro lado en la revista Chemical business⁷⁷ se expresa que los cueros curtidos por glutaraldehído son suaves, de color amarillo, tienen un excelente comportamiento con el teñido y son resistentes al lavado.

Imagen 16. Estructura química del Glutaraldehído.



Fuente: WIKIWAND. Glutaraldehído [en línea]
<<http://www.wikiwand.com/es/Glutaraldeh%C3%A4Ddo>> [citado en 25 de octubre de 2017]

Por otra parte, los curtientes aldehídos se pueden encontrar como una mezcla de varios aldehídos con características de agentes curtientes, este es el caso del compuesto Ergha 3034.

- **Ergha 3034:** es una mezcla de curtientes aldehídicos en el que su componente principal es el glutaraldehído, es decir, que los cueros proporcionados van a tener las características de este aldehído, las cuales ya han sido mencionadas. Este curtiente posee un rango de pH de 4.3 a 4.7 y una temperatura de retracción entre 55 y 65°C. Además, es amigable con el medio ambiente debido a la composición aldehídica que posee, es el menos contaminante de mezclas aldehídicas y con más facilidad de tratar en el proceso productivo.

⁷⁶ ZHENHUA, Tian., CONGHU, Li., LIAN, Duan. y GUOYING, Li. Physicochemical properties of collagen solutions cross-linked by glutaraldehyde En: Connective Tissue Research [base de datos en línea] (2014) [citado en 3 de noviembre de 2017]. Disponible en: EBSCO HOST Research Databases.

⁷⁷ Glutaraldehyde. En: Chemical Business [serial en línea] Vol. 28 (2014). [citado en 3 de noviembre de 2017]. Disponible en: Master FILE Premier [base de datos en línea].

3.2 CRITERIOS DE SELECCIÓN DEL TANINO

Con el objetivo de escoger el agente curtiente vegetal, se va a utilizar el método de selección de sumas ponderadas, el cual se realiza de acuerdo a lo que expresa Arce⁷⁸, primero, se deben asignar criterios, a los cuales se les establece un valor numérico de calificación; después, se establece un peso a cada criterio, es decir, se da un valor de 0 a 1, el que tenga el número más grande es el que se considera de mayor relevancia para el caso a estudiar, se debe tener en cuenta que la suma de todos los pesos de los criterios debe ser 1; y se realiza una matriz de calificación en la que se evalúan los candidatos mediante la apreciación de los criterios. Después, se calcula el valor de la suma ponderada mediante la ecuación 1.

Ecuación 1. Calificación ponderada de la alternativa para el método de sumas ponderadas.

$$M_i = \sum_{j=1}^M a_{ij} \times w_j$$

Donde, M_i es igual a la calificación ponderada de la alternativa i , a_{ij} es la calificación de la alternativa, i en el criterio, j y w_j es el peso ponderación del criterio j .

Fuente: ARCE, Enrique. Análisis multicriterio para la toma de decisiones. En: Introducción al diseño básico de los procesos químicos. México D.F., 2011. Instituto politécnico Nacional.

De acuerdo a lo anterior, se tendrá en cuenta los siguientes criterios de selección basado en los datos mostrados sobre agentes curtientes (ver Cuadro 3).

Eficiencia (C1): este factor hace referencia a la capacidad teórica que posee el curtiente vegetal en cuanto al número de taninos y porcentaje de taninos que tienen estos compuestos. Se asigna un valor de calificación de a 1 a 4, donde 1 es número de taninos menor a 10 y 4 número de taninos mayor a 31. Ver cuadro 4.

Cuadro 4. Valor de calificación criterio Eficiencia para los taninos.

Valor	Número de taninos
1	menor 10 taninos
2	entre 10 y 20 taninos
3	entre 21 y 30 taninos
4	mayor a 31 taninos

Ambiental (C2): Para este factor se tiene en cuenta el efecto que tienen los taninos en el medio ambiente, sobre todo la forma en la que se deben disponer al alcantarillado y si está catalogado como peligroso o tiene efectos secundarios sobre los seres vivos. El valor de calificación comprende el rango de 1 a 4, donde 1

⁷⁸ ARCE, Enrique. Análisis multicriterio para la toma de decisiones. En: Introducción al diseño básico de los procesos químicos. México D.F., 2011. Instituto politécnico Nacional.

equivale a causar riesgos tanto ambientales como acuáticos irreversibles, y 4 significa que se puede desechar sin riesgo alguno. Ver Cuadro 5

Cuadro 5. Valor de calificación criterio ambiental para los taninos.

Valor	Ambiental
1	Causa riesgos ambientales y acuáticos irreversibles
2	Puede ser nocivo en el medio ambiente y acuático
3	Es poco el riesgo ambiental y acuático
4	Se puede desechar sin riesgo alguno.

Costo (C3): este criterio se basa en el precio al que se puede conseguir un kilogramo del curtiente vegetal en pesos colombianos. El valor de calificación es en un rango de 1 a 4, donde 1 es el kilogramo es mayor a cuarenta mil pesos colombianos (COP) y 4 es el kilogramo es menor a veinte mil COP. Ver cuadro 6.

Cuadro 6. Valor de calificación criterio de costos para taninos.

Valor	Precio del tanino COP/kg
1	Mayor a 40,000
2	Entre 20,000 – 40,000
3	entre 20,000 – 30,000
4	Menor a 20,000

Determinados los criterios con su respectivo valor de calificación, se procede a realizar la matriz de calificación, en la que se le deben asignar pesos, w , a los criterios de selección. (Ver tabla 1). Al criterio ambiental (C2) se le asigna un peso mayor (0.4) dado que la causa principal impulsada por la empresa ECOCAIMAN S.A., para el desarrollo de este proyecto de grado, es usar un agente curtiente que no tenga repercusiones ambientales como las causadas por las sales de cromo, además de encontrar alternativas de mejora en el proceso de curtición, para que esta siga siendo líder ambiental en el sector de las curtiembres. Por otro lado, los criterios de eficiencia (C1) y costo (C3) tienen igual valor de importancia, para el caso del parámetro de eficiencia el valor de peso asignado fue 0.3 porque este representa la capacidad teórica del número y porcentaje de taninos por los que están compuestos, de modo que se permite la creación apropiada del número de enlaces entrecruzados necesarios para la modificación de la estructura del colágeno, que según Peña⁷⁹. Esta modificación de la proteína depende de la naturaleza química del tanino, lo anterior favorece la obtención de cueros con excelentes propiedades físicas y mecánicas. Finalmente, al criterio de costo del tanino se le dio un valor de 0.3 porque se necesita mantener una relación de costo beneficio con el proceso productivo de Ecocaimán, por ejemplo, en el caso que el tanino sea muy bueno en eficiencia, no cause riesgos ambientales y sea muy

⁷⁹ PEÑA RODRÍGUEZ. Op cit., p. 12.

costoso, lo hace un producto no rentable para la empresa ya que se incrementan los costos de operación del proceso de curtición.

Tabla 1. Matriz de calificación. Donde C1 es el factor eficiencia, C2 es el factor ambiental y C3 es el factor costos.

Tanino/criterio	C1	C2	C3
Castaño	1	3	2
Mimosa	4	2	4
Quebracho	3	3	2
Tara	3	3	3
peso (w)	0.3	0.4	0.3

Definida la calificación de cada tanino de acuerdo a los criterios de selección, se procede a hacer uso de la ecuación 1., con el objetivo de determinar la suma ponderada de cada alternativa de curtiente vegetal.

Para el tanino castaño:

$$M_i = \sum_{j=1}^M a_{ij} \times w_j \rightarrow M_i = (1 \times 0.3) + (3 \times 0.4) + (2 \times 0.3) \rightarrow M_i = 1.9$$

De acuerdo a la demostración anterior de cálculo de la suma ponderada se procede a evaluar el M_i para la mimosa, quebracho y tara. Los resultados se pueden observar en la Tabla 2

Tabla 2. Método de sumas ponderadas para la selección de alternativa.

Tanino	Suma ponderada
Castaño	1.9
Mimosa	3.2
Quebracho	2.7
Tara	3

De acuerdo a los resultados del método sumas ponderadas, se observa que el tanino mimosa es que el que posee un mayor número de calificación (3.2), por lo que se deduce que tuvo un buen comportamiento de acuerdo a los criterios evaluados, por lo tanto, es la mejor alternativa de tanino a usar en este proyecto de grado.

El tanino mimosa se eligió como mejor alternativa de agente curtiente vegetal a usar en este proyecto de grado, porque es el que presenta un mayor número de taninos por planta y es el más económico, sin embargo se debe tener en cuenta que al momento de su disposición final se debe reciclar para evitar que llegue al

alcantarillado y así impedir el riesgo nocivo en los animales acuáticos, además las personas encargadas de tener contacto con este tanino deben usar los elementos de protección obligatorios para prevenir la aparición posibles irritaciones.

La mezcla de aldehídos, Ergha 3034, se escoge bajo criterios de los curtientes aldehídicos usados en el mercado de la curtición, actualmente es el más amigable con el medio ambiente, es el menos contaminante de mezclas aldehídicas, con más facilidad de tratar en el proceso productivo y se guarda la relación costo beneficio si se usa en el proceso de curtido, además se obtienen cueros suaves y con buena resistencia al teñido.

Determinados los agentes curtientes libres de cromo, mimosa y Ergha 3034, se procede al desarrollo experimental del proceso de curtido de la empresa Ecocaimán con las alternativas seleccionadas.

Debido a que solo se va a realizar un cambio de agentes curtientes, es decir, una variación de insumos químicos en la etapa de curtido, no se hace modificación alguna a las etapas del proceso productivo, tampoco se debe realizar un tratamiento previo a los insumos a usar y no es necesario realizar inversión de equipos para poder llevar a cabo la curtición ya que estos ya están instalados en la planta de Ecocaimán.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LOS CURTIENTES SELECCIONADOS

Este capítulo tiene como objetivo evaluar de manera experimental los curtientes seleccionados en el capítulo anterior (mimosa y Ergha 3034), junto con una variación en la composición de agua a usar durante la curtición, para así determinar el ensayo que proporcione el mejor cuero de acuerdo a características como el teñido, resistencia al desgarre y resistencia a la temperatura de retracción.

Con el propósito de llevar a cabo este capítulo se deben realizar los siguientes pasos: primero se debe llevar a cabo un diseño experimental para conocer el conjunto de posibilidades a evaluar, por lo que se hace necesario identificar las variables independientes con sus respectivos niveles y así definir el diseño de experimentos; después se realiza la ejecución experimental de los ensayos de acuerdo al proceso productivo implementado en Ecocaimán en el cuál se obtendrán varios tipos de cueros a los cuales se les realiza pruebas de teñido, resistencia a la temperatura y resistencia al desgarre, con lo cual finalmente se selecciona la alternativa que tenga un buen comportamiento en todas las evaluaciones de calidad.

4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Con el objetivo de conocer el número de experimentos que se deben realizar para elegir la combinación más favorable entre las variables de agentes curtientes y la composición porcentual de agua a usar, se hace uso de un diseño de experimentos. Como se definió en el capítulo anterior, los agentes curtientes que se van a evaluar son dos, el primero y que se denomina como ensayo A es un curtiente aldehídico, y el segundo, llamado ensayo B, es una combinación entre el tanino vegetal, extracto de mimosa, y el agente curtiente aldehídico, Ergha 3034. Además, cada ensayo de curtientes, se va a evaluar con diferentes composiciones de agua, entre la proveniente de acueducto y la proveniente de la planta de tratamiento de agua residual (PTAR).

4.1.1 Establecimiento de Hipótesis. A continuación, se muestran las hipótesis de investigación para el desarrollo del diseño de experimentos.

- Hipótesis de investigación 1 (H_1): el agente curtiente mixto junto con algún porcentaje de agua de PTAR presenta propiedades mecánicas similares al cuero tratado a base de cromo.
- Hipótesis Nula 1 ($H_{0,1}$): el agente curtiente mixto junto con algún porcentaje de agua de PTAR **NO** presenta propiedades mecánicas similares al cuero tratado a base de cromo.

- Hipótesis de investigación 2 (H₂): el agente curtiente aldehídico junto con algún porcentaje de agua de PTAR presenta propiedades mecánicas similares al cuero tratado a base de cromo.
- Hipótesis Nula 2 (H_{0,2}): el agente curtiente aldehídico junto con algún porcentaje de agua de PTAR **NO** presenta propiedades mecánicas similares al cuero tratado a base de cromo.

4.1.2 Variables dependientes e independientes. Como se conoce hay varios factores por los que se ve afectado un proceso, los cuales se destacan por ser dependiente o independientes.

Las variables independientes son las que se pueden controlar desde el principio de la experimentación, por lo cual se tiene una total manipulación sobre los valores de cada una al inicio del proceso. Como factores controlables para el desarrollo de este proyecto de grado, se eligen: la composición de agua y los agentes curtientes a usar.

La elección de las variables independientes, se realizó, por un lado, de acuerdo a la necesidad de no usar compuestos a base de cromo en el proceso productivo de la empresa, determinando en este sentido, hacer un cambio de agente curtiente a base cromo a uno de agentes curtientes libres de este compuesto en la etapa de curtido.

Por otro lado, se escogió variar porcentualmente la composición del agua, para realizar una continuación del trabajo de grado de los ingenieros químicos Isabel Rojas y Nicolás Reyes titulado como “Desarrollo de una propuesta para el aprovechamiento del agua, proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales en la empresa Ecocaimán S.A.S. A pequeña escala” realizado en el año 2016.

4.1.3 Niveles de las variables independientes. Como primer paso, se escogió usar dos tipos de agentes curtientes, uno aldehídico (A) y otro mixto (B), este último es una mezcla entre curtientes aldehídicos y vegetal, por lo que este factor tiene dos niveles para el tratamiento experimental.

Para el caso de la segunda variable independiente, se escogió variar porcentualmente la composición del agua, durante todas las etapas del proceso productivo. Siendo las variaciones de la siguiente manera: una composición de 100% de agua PTAR (1), la segunda 70% de agua acueducto y 30% de agua PTAR (2) y, la última 30% agua acueducto y 70% de agua PTAR (3). Dando como resultado 3 niveles de variación para dicha variable independiente. En el Cuadro 7, se encuentra de forma esquematizada la información anterior.

Cuadro 7. Factores independientes y número de niveles.

Factor independiente	Número de niveles	Descripción del nivel	Nomenclatura
Agente Curtiente	2	Curtiente aldehydico	A
		Curtiente mixto	B
Composición de Agua	3	Agua 100 PTAR	1
		Agua 70% Acueducto y 30% PTAR	2
		Agua 70% PTAR y 30% acueducto	3

- **Composición del agua PTAR:** debido a que el agua proveniente de la PTAR es un agua residual que ha sido tratada con el objetivo de retirar la mayoría de sus contaminantes en esta pueden quedar trazas de estos en la que se cumpla con los límites establecidos por la normatividad de recirculación de agua (resolución 0631 de 2015).

De acuerdo a Reyes Castillo y Rojas Saldaña⁸⁰, el agua proveniente de la PTAR ubicada en la planta de Ecocaimán, contiene: sulfuros (3mg/L), sustancias activas de azul de metileno (1.21 mg/L), solidos suspendidos totales (6 mg/L), solidos sedimentables (0.04 mg/L), fenoles (0.016%) y, aceites y grasas (13.2 mg/L). Los datos anteriores son para un caudal promedio de 0.968 L/s, además esta agua tiene una temperatura promedio de 17.26°C y un pH promedio de 7.12.

4.1.4 Elección del diseño de experimentos. Se eligió usar un diseño factorial con dos factores balanceado, dado que las variables independientes tienen más de 2 niveles. Se aplica que α es el número de niveles para el factor A y β es el número de niveles para el factor B⁸¹, y que k es el número de réplicas. El número de repeticiones tiene el objetivo de dar a los resultados de la experimentación un grado de confiabilidad, y demostrar que lo obtenido no es producto de causalidades.

Dicho lo anterior, el número de tratamientos está dado por la interacción entre los niveles de las variables independientes, en este caso los factores A y B. La ecuación a usar es la siguiente.

⁸⁰ REYES CASTILLO, Nicolás. y ROJAS SALDAÑA, Isabel Cristina: Desarrollo de una propuesta para el aprovechamiento del agua, proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales en la empresa Ecocaimán S.A.S. a pequeña escala. Bogotá D.C., 2017. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad de América. Facultad de Ingenierías. p. 69.

⁸¹ ESTADISTICA UNIVERSIDAD DE GRANADA. Diseño factorial en 2 factores [en línea] <<http://wpd.ugr.es/~bioestad/wp-content/uploads/Factorial-dos-factores.pdf>> [citado en 1 de octubre de 2017]

Ecuación 2. Número de tratamientos para un diseño factorial de 2 factores balanceado.

$$No. \text{tratamientos} = \alpha \times \beta \times k$$

Donde α es el número de niveles para el factor A, β es el número niveles para el factor B y k es el número de repeticiones.

Fuente: ESTADISTICA UNIVERSIDAD DE GRANADA. Diseño factorial en 2 factores [en línea] <<http://wpd.ugr.es/~bioestad/wp-content/uploads/Factorial-dos-factores.pdf>> [citado en 1 de octubre de 2017]

Para el factor A, que es el agente curtiente, se tiene un $\alpha=2$; para el factor B, que es el porcentaje de agua, se tiene un $\beta=3$; $k=2$ este último está dado por la disponibilidad de las pieles y el tiempo del experimentador.

$$No. \text{Tratamientos} = (2 \times 3) \times 2$$

$$No. \text{Tratamientos} = 12$$

De acuerdo a lo anterior, el número de tratamientos para la experimentación debe ser de 12. En el cuadro 8., se expone el diseño de experimental para este proyecto de grado.

Cuadro 8. Nomenclatura de los diferentes ensayos de agentes curtientes.

Tipo de curtiente	Porcentaje de agua	Código del ensayo
Aldehídico (A)	100% PTAR (1)	E. A-1
	70% Acueducto-30% PTAR (2)	E. A-2
	30% Acueducto-70% PTAR (3)	E. A-3
Mezcla (B)	100% PTAR (1)	E. B-1
	70% Acueducto-30% PTAR (2)	E. B-2
	30% Acueducto-70% PTAR (3)	E. B-3

4.1.5 Instrumentos y métodos. El desarrollo experimental se realiza con 19 pieles de cocodrilo de la especie *Crocodylus Acutus*, de corte lomo y barriga, y se caracterizan por ser de tercera calidad, es decir, que presentan imperfecciones en la dermis, tales como huecos, rayones y/o manchas. Estas pieles son provenientes del zocriadero Lirica.

Para llevar a cabo el proceso productivo del curtido, son necesarios ciertos materiales, equipos y productos químicos, los cuales se mencionan a continuación.

4.1.5.1 Materiales. Los útiles necesarios para ejecutar el proceso de curtición se encuentran en el anexo A.

4.1.5.2 Equipos. Es la maquinaria necesaria para poder llevar a cabo el proceso fisicoquímico de transformación del cuero. Los usados en la curtiembre Ecocaimán son los siguientes:

- **Fulón:** también se conoce como bombo, y es donde se lleva a cabo las etapas de ribera, curtido, teñido, recurtido y engrase. Los equipos usados a nivel laboratorio tienen una capacidad teórica de 60 l, pero su capacidad de experimentación es 30 l más el peso de 2 o 3 kg de piel (Ver Imagen 17).

Imagen 17. Fulones: en madera (izquierda) y en acero (derecha). Capacidad teórica de 60 l; capacidad de experimentación es 30 l más el peso de 2 o 3 kg de piel.



- **Molineta:** es aquel donde se ejecuta la etapa de piquelado, en este equipo la piel queda en sumergida en una solución de ácido y agua, y se hace girar el aspa 5 minutos por hora. En la planta de Ecocaimán este equipo tiene una dimensión de 70 a 80 l (Ver Imagen18).

Imagen 18. Molineta tiene una dimensión de 70 a 80 l



- Caballete: es un artículo de madera que tiene una altura aproximada de 1m, y se utiliza en los tiempos de reposo. (Ver imagen 19).

Imagen 19. Caballete



Fuente: ARANAZ. Caballete de madera de pino reforzado [en línea] <<http://aranaz.es/2017/index.php/productos-y-novedades/item/463-caballete-de-madera-de-pino-reforzado>> [citado en 1 de abril de 2018].

- Balanza analítica digital: de la marca OHAUS con precisión de 0.001g. Imagen 20
- Bascula industrial de piso, de la marca OHAUS con capacidad de 150 kg Imagen 21

Imagen 20. Balanza analítica digital de la marca OHAUS con precisión de 0.001g.



Fuente: OHAUS [en línea] <<https://mx.ohaus.com/es-MX/Products/Balances-Scales/Analytical-Balances>> [Citado en 1 de abril de 2018]

Imagen 21. Bascula industrial de la marca OHAUS con capacidad de 150kg.



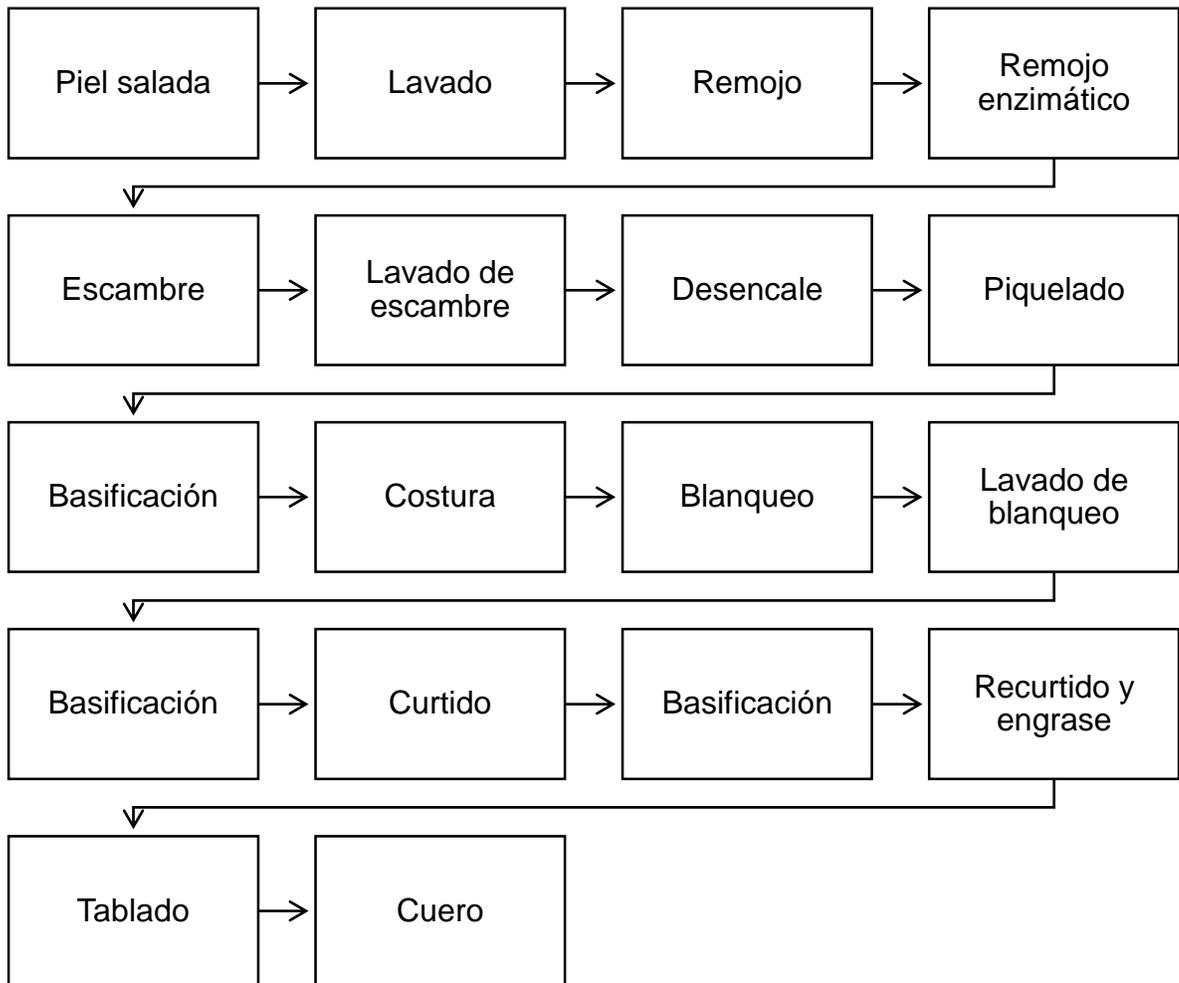
Fuente: SCALE MARKET [en línea] <<http://www.scalemarket.com.co/ohaus-defender-r-3000-series-basculas-industriales-avables-60-a-600lb/>> [citado en 1 de abril de 2018]

4.1.5.3 Productos químicos. Por cuestiones de confidencialidad, solo se nombra la característica química o el nombre genérico de los aditivos químicos a usar. Los insumos químicos usados durante la experimentación para el ensayo A y B son los siguientes:

- Agua.
- Bactericida.
- Tensoactivo.
- Cal
- Carbonato
- Enzima 1
- Enzima 2
- Sulfuro
- Sal amoniacal
- Sal industrial
- Ácido piquel
- Sulfato
- Ácido A
- Permanganato
- Peróxido
- Ácido B
- Ergha 3034
- Mimosa
- Auxiliar basificante
- Auxiliar curtiente
- Grasa sulfitada
- Formiato
- Bicarbonato
- Recurtiente 1
- Metabisulfito

4.1.6 Metodología. El procedimiento a seguir está dado por el proceso productivo de la empresa Ecocaimán y esta explicado en producción Push del capítulo 2, del presente trabajo de grado. El proceso a implementar es el siguiente:

Figura 9. Proceso de curtición empleado en Ecocaimán.



Fuente: ECOCAIMÁN.

4.2 EJECUCIÓN EXPERIMENTAL

Los ensayos se realizan en 25 pieles de la especie *Crocodylus Accutus*, de tercera calidad, ver imagen 22, la evaluación experimental comienza desde la primera etapa de la producción Push, es decir, en Ribera y se lleva hasta el recurtido y engrase, para obtener cueros en crosta.

Por cuestiones de confidencialidad de la empresa Ecocaimán, no se pueden mencionar los nombres específicos de los químicos a usar, por esto solo se menciona el origen químico, además el porcentaje de las materias primas solo se

dirá para el caso de los curtientes y el agua a usar, en los otros solo se menciona un valor aproximado del peso de los aditivos químicos

Imagen 22. Pieles de la especie *Crocodylus Acutus*.



Para el Ensayo A se analizan 8 pieles que tienen un peso de 700 gramos, los cuales se deben dividir en 3 ensayos diferentes, por lo que cada ensayo debe pesar 233 gramos para que tengan un peso similar entre experimentación.

En el ensayo B, son 11 pieles las que entran a experimentación con un peso promedio de 710 gramos, las cuales se deben dividir en los tres niveles de la variable independiente composición de agua, por lo que cada ensayo debe pesar entre 236 y 237 gramos.

Finalmente, se usan 6 pieles para las réplicas de los ensayos, es decir, 1 piel por cada alternativa a experimentar y cada una tiene un peso aproximado de 1 kg.

El pH es un factor importante al llevar a cabo el proceso de curtición es por esto que es necesario un monitoreo constante de este factor, el cual se mide con papeles indicadores de pH de la marca Lyphan y se verifica que sea el adecuado de acuerdo a la operación unitaria que se esté llevando a cabo, este es un dato estandarizado por la curtiembre Ecocaimán.

Es necesario conocer el peso inicial y final de la piel al empezar y finalizar cada operación unitaria porque el porcentaje que se debe agregar por insumo químico está estrechamente relacionado con el peso promedio de las pieles en una relación peso/peso; además, la dermis absorbe los insumos químicos junto con cierto porcentaje de agua que se agregan a la solución, por último, el saber el dato permite calcular las pérdidas de agua durante el proceso de curtición.

4.2.1 Ribera. Como se explicó en el capítulo 1, en el ítem de producción Push, esta etapa se realiza con el fin de limpiar y desinfectar la piel de la materia orgánica, además de remover las escamas de la dermis. Tiene las siguientes operaciones unitarias:

4.2.1.1 Lavado. En el cuadro 9, se muestran los insumos necesarios en esta operación unitaria con sus correspondientes cantidades.

Cuadro 9. Insumos y cantidades para la operación Lavado. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel salada	ACUTUS ⁸²	0.233		
Agua	PTAR	1.864	0.5592	1.3048
	Acueducto	0	1.3048	0.5592
Bactericida	Sal amoniacal cuaternaria	0.001165		

Imagen 23. Operación unitaria de lavado, etapa Ribera.



Primero se debe medir el volumen de agua en una relación 8:1 respecto al peso de las pieles por ensayo, posteriormente las pieles se ponen en los fulones y se agrega el bactericida, esta solución se deja girar alrededor de 20 minutos, en el que el fulón da alrededor de 10 revoluciones por minutos (rpm). Después la piel debe quedar sumergida por un día, es decir, cubierta por el agua para posteriormente eliminar el agua restante. (Ver Imagen 23.)

4.2.1.2 Remojo. Los insumos químicos necesarios para esta operación unitaria se encuentran en el cuadro 10.

⁸² ACUTUS se refiere a la piel exótica del cocodrilo de la especie Acutus de tercera calidad, usada como materia prima para la evaluación de las alternativas de curtido.

Cuadro 10. Insumos y cantidades para la operación Remojo. Tiempo de duración 1 día. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel lavado	ACUTUS	0.261		
Agua	PTAR	2.088	0.6264	1.4616
	Acueducto	0	1.4616	0.6264
Bactericida	Sal amoniacal cuaternaria	0.00131		
Tensoactivo	Desengrasante catiónico	0.00261		

Como primer paso se pesa la piel, después se mide el volumen de agua en una relación 8:1 al peso promedio del ensayo. El agua y las pieles se ponen en los fulones. En seguida se agrega simultáneamente el tensoactivo y el bactericida a la unidad del proceso y se deja girar el bombo por media hora. Por último, se dejan las pieles sumergidas en la solución por un día, transcurrido el tiempo se elimina el agua restante.

4.2.1.3 Remojo enzimático. Los insumos químicos necesarios para esta operación unitaria se encuentran en el cuadro 11.

Cuadro 11. Insumos y cantidades para la operación Remojo enzimático. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel remojo	ACUTUS	0.27		
Agua	PTAR	2.16	0.648	1.512
	Acueducto	0	1.512	0.648
Cal	Sal aumento de pH	0.00108		
Carbonato	Sal aumento de pH	0.00108		
Enzima 1	Enzima pancreática	0.00324		
Tensoactivo	Desengrasante catiónico	0.00108		
Bactericida	Cuaternario aniónico	0.00108		

Primero, la piel se pone a rodar en los fulones junto con la cal y el carbonato por media hora, para después tomar pH. A la solución anterior, se agrega la enzima, el tensoactivo y el bactericida y, se hace girar el fulón durante media hora. Por último, las pieles deben quedar sumergidas en la mezcla hasta el día siguiente para la eliminación del agua restante. (Ver Imagen 24).

Imagen 24. Pieles en la operación unitaria remojo enzimático - etapa ribera.



4.2.1.4 Escambre. Los insumos químicos necesarios para esta operación unitaria se encuentran en el cuadro 12

Cuadro 12. Insumos y cantidades para la operación Escambre. Tiempo de duración 2 días. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel remojo enzimático	ACUTUS	0.275		
Agua	PTAR	2.2	0.66	1.54
	Acueducto	0	1.54	0.66
Cal	Sal aumento de pH	0.011		
Carbonato	Sal aumento de pH	0.0044		
Enzima 2	Auxiliar enzimático libre de aminas	0.0088		
Sulfuro	Sal que hincha la piel	0.00616		

Primero se gira, por 30 minutos el fulón con las pieles en la solución que contiene agua, cal y carbonato. Después se agrega la enzima 2 y el sulfuro, se deja girar por media hora, luego de este intervalo de tiempo las pieles se dejan sumergidas en la solución por 2 días. Por último, se elimina el agua que ha quedado en los fulones. En esta etapa la piel ha desprendido sus escamas debido a esto se obtienen desechos líquidos y sólidos. A continuación, se observa en la imagen 25 el antes y el después de la piel sufrir el escambre.

Imagen 25. Piel antes (derecha) y después (izquierda) del escambre.



4.2.1.5 Lavados de escambre. El volumen de agua que se necesita para realizar esta operación unitaria se muestra en el cuadro 13.

Cuadro 13. Insumos y cantidades para la operación Lavados de escambre. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel Escambre	ACUTUS	0.318		
Agua	PTAR	2.544	0.7632	1.7808
	Acueducto	0	1.7808	0.7632

Esta operación se realiza con el fin de deshinchar la piel y se repite 4 veces. Además, al eliminar la solución proveniente del escambre es necesario realizar un método de control ambiental con el objetivo de evitar la formación de sulfuro de hidrógeno, H₂S, el cual es un compuesto generador de malos olores. Para lo anterior es necesario aplicar, simultáneamente, dos oxidantes a la cuneta (base del fulón en donde se recolecta el agua de salida) del fulón mientras se elimina la solución del escambre. (Ver imagen 26)

Imagen 26. Piel en la operación unitaria Lavados de escambre, etapa ribera.



4.2.1.6 Desencale. Los insumos químicos necesarios para esta operación unitaria se encuentran en el cuadro 14

Cuadro 14. Insumos y cantidades para la operación Desencale. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel Lavados escambre	ACUTUS	0.264		
Agua	PTAR	2.112	0.6336	1.4784
	Acueducto	0	1.4784	0.6336
Sal amoniacal	Sal amoniacal	0.006864		
Tensoactivo	Desengrasante catiónico	0.001584		

Al fulón se ingresan la piel, el agua, la sal amoniacal y el tensoactivo, se deja girar aproximadamente una hora, después las pieles se dejan sumergidas en la solución por un día y se bota el agua restante. (Ver imagen 27).

Imagen 27. Piel en la operación unitaria desencale, etapa ribera.



Esta etapa, ribera, tiene un tiempo duración de 7 días.

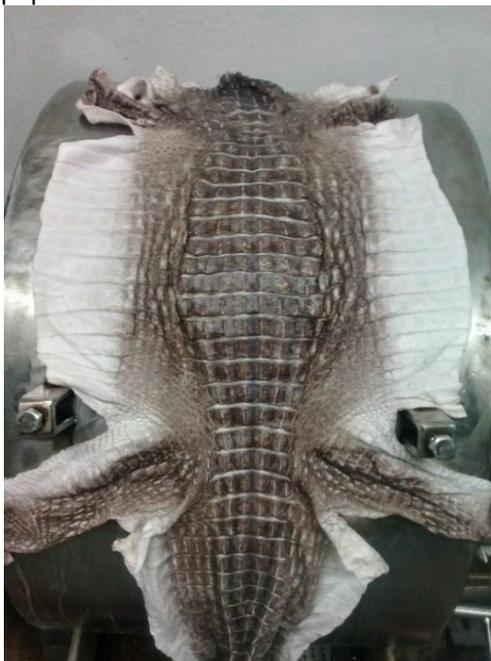
4.2.2 Piquelado. Los insumos químicos necesarios para esta operación unitaria se encuentran en el cuadro 15

Cuadro 15. Insumos y cantidades para la etapa de Piquelado. Tiempo de duración 15 días. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel desencale	ACUTUS	0.254		
Agua	PTAR	6	1.8	4.2
	Acueducto	0	4.2	1.8
Sal industrial	Sal sódica que sirve como amortiguante	0.675		
Ácido piquel	Ácido inorgánico fuerte	0.25		

Se colocan las pieles en las molinetas, en estos equipos se debe tener preparada una solución que contiene agua, según sea su composición, ácido piquel, que es un ácido inorgánico fuerte, y sal amortiguante. Las pieles deben permanecer en este equipo por 15 días. Se debe monitorear el pH para observar la dureza de la dermis. (Ver imagen 28).

Imagen 28. Piel después de la etapa de piquelado.



El pH inicial de la piel para los ensayos A y B está en un rango de 1.2 a 1.5; y el pH final, se encontró en 1.2 a 1.3 para los ensayos. Terminado los 15 días de piquelado, se elimina la solución, después las pieles entran a la siguiente etapa de curtido. Esta etapa tiene una duración de 15 días.

4.2.3 Curtido. Esta etapa, es la más importante del proceso productivo dado que la piel adquiere las características del cuero. Las operaciones unitarias que hacen parte de esta etapa son: basificación, blanqueo, lavados de blanqueo y curtido.

4.2.3.1 Desacidulación. Los insumos químicos necesarios para esta operación unitaria se encuentran en el cuadro 16

Cuadro 16. Insumos y cantidades en la operación desacidulación-Curtido. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel piquelado	ACUTUS	0.214		
Agua	PTAR	0.856	0.2568	0.5992
	Acueducto	0	0.5992	0.2568
Sal industrial	Sal sódica que sirve como amortiguante	0.0856		

Primero se pone las pieles en los fulones, mientras tanto se prepara una mezcla de agua con sal y se toma la densidad Boumé. Luego, se coloca la solución en los

fulones, se deja girar el equipo durante un cuarto de hora y se mide pH, el cual debe estar en un rango de 1.4 a 1.5. Con el fin de obtener un pH menos ácido se agregan cargas de bicarbonato hasta que la solución tenga un pH de 2.5 a 2.6.

4.2.3.2 Costura. Es una operación manual. Es necesario un perforador, aguja y cabuya. La piel se cose para proteger la dermis y obtener una mayor penetración de los aditivos en ella, además se evita la formación de manchas indeseadas. (Ver imagen 29)

Imagen 29. Piel con costura, etapa de curtido.



4.2.3.3 Blanqueo. Los insumos químicos necesarios para esta operación unitaria se encuentran en el cuadro 17.

Cuadro 17. Insumos y cantidades para la operación blanqueo. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel Desacidulación	ACUTUS	0.262		
Agua	PTAR	2.195	0.6585	1.5365
	Acueducto	0	1.5365	0.6585
Sulfato	Sal amortiguante	0.77		
Primer Ácido A	Ácido inorgánico fuerte	0.014		
Segundo Ácido A	Ácido inorgánico fuerte	0.013		
PermanganatoX2*	Sal oxidante	0.04		
PeróxidoX3**	Agente reductor	0.06		
Ácido BX3***	Ácido orgánico débil, sirve como catalizador	0.03		

* X2 Significa que el Permanganato se debe pesar 2 veces

** X3 Significa que el Peróxido se debe pesar 3 veces

*** X3 Significa que el Peróxido se debe pesar 3 veces

En la preparación de la solución de blanqueo: primero se debe disolver la sal amortiguante a una temperatura de 60°C, además se evalúa que la densidad Boumé sea 10°, después se agrega el primer ácido inorgánico fuerte en agua; estas soluciones se ponen en el fulón junto con las pieles y se dejan rodar por al menos 1 hora. Pasada la hora, se agrega el segundo ácido inorgánico fuerte junto con el agente oxidante y se sigue girando los fulones por otra hora. Después, se agrega, simultáneamente, las soluciones del agente reductor y del ácido orgánico débil, este último actúa como catalizador en la reacción de óxido-reducción. La anterior combinación se repite 3 veces durante 1 hora, donde el fulón debe permanecer en rotación. Después de terminado el proceso, se deja caer el agua en la poseta del equipo y las pieles se guardan hasta el siguiente día. (Ver imagen 30)

Imagen 30. Piel después de la operación Blanqueo.



4.2.3.4 Lavados de blanqueo. Los insumos químicos necesarios para esta operación unitaria se encuentran en el cuadro 18.

Cuadro 18. Insumos y cantidades para la operación lavados de blanqueo. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel blanqueo	ACUTUS	0.234		
Agua	PTAR	0.936	0.2808	0.6552
	Acueducto	0	0.6552	0.2808
Sal industrial	Sal sódica que sirve como amortiguante	0.0936		

La solución está compuesta por sal amortiguante disuelta en agua, como requisito se evalúa que la densidad de la solución sea de 10° Boumé, después se agrega al fulón la solución y las pieles. Estos lavados se realizan 3 veces.

4.2.3.5 Curtido Ensayo A. Este ensayo se caracteriza por tener un curtiente aldehídico, Ergha 3034, en la etapa de curtido, el cual es amigable con el medio ambiente por ser libre de cromo. Para esta etapa son necesarios los siguientes aditivos químicos que se muestran en el cuadro 19

Cuadro 19. Insumos y cantidades para la operación Curtido Ensayo A. Tiempo de duración 15 días. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel lavados de blanqueo	ACUTUS	0.257		
Agua	PTAR	0.771	0.2313	0.5397
	Acueducto	0	0.5397	0.2313
Sal industrial	Sal sódica que sirve como amortiguante	0.0771		
Ácido B	Ácido orgánico débil, sirve como catalizador	0.001285		
Curtiente aldehídico	Curtiente libre de cromo	0.00257		
Auxiliar basificante	Auxiliar basificante	0.000514		
Auxiliar curtiente	Auxiliar curtiente	0.02056		
Grasa sulfitada	Grasa sulfitada	0.00514		
Formiato	Sal basificante débil	0.00899		
Bicarbonato	Sal basificante fuerte	0.00103		
Recurtiente 1	Recurtiente 1	0.06168		
Metabisulfito	Sal reguladora de pH	0.000771		

El primer paso de esta operación unitaria, es ingresar las pieles al fulón en una solución que contiene: el curtiente aldehídico, sal amortiguadora, ácido débil usado como el catalizador de la reacción, auxiliar basificante y auxiliar curtiente. El bombo se deja girar por un alrededor de 60 minutos, pasado este tiempo las pieles quedan sumergidas en la solución.

Al día siguiente se agrega al baño una mezcla de auxiliar curtiente y grasa sulfurada, para que esta penetre de forma adecuada con la piel, se deja rodando durante 72 minutos diarios por 5 días; después se agregan 2 sales basificantes, una débil y la otra fuerte; se verifica que el pH sea el adecuado, cercano a 4.3 a 4.7, si no lo es,

el pH se debe ajustar con una solución de sal amortiguante hasta que el baño tenga un valor constante.

Posteriormente se agrega: una nueva carga del curtiente aldehídico, el auxiliar basificante y el recurtiente junto con la sal reguladora de pH, con estos nuevos insumos el fulón se deja girar 24 minutos diarios por un periodo igual a 5 días.

Por último, se verifica que el valor del pH este alrededor de 4.5, si no lo esta se realiza el ajuste correspondiente agregando el recurtiente y dos sales que son amortiguadoras y reguladoras de pH, con el valor de pH deseado se procede a dejar las pieles sumergidas en la solución por un día. Al día siguiente se deja girar el fulón aproximadamente 60 minutos, se escurre el agua sobrante sobre la cuneta del fulón y se sacan las pieles del equipo.

Las pieles entran a reposo durante 15 días, se guardan en bolsas que se ponen sobre un caballete. El objetivo de este último paso es que el agente curtiente junto con el auxiliar curtiente y el recurtiente, logren una mayor penetración de la estructura del colágeno junto con el entrecruzamiento de enlaces.

Imagen 31. Pieles después del curtido aldehídico para los ensayos A1, A2 y A3



En la imagen 31 se observan los cueros del ensayo A, obtenidos por curtición aldehídica, se evidencia que la superficie de las pieles es de un color hueso cremoso.

4.2.3.6 Curtido Ensayo B. Este ensayo se caracteriza por tener un curtiente agente curtiente mixto, esta prueba se realizará mediante la técnica de curtición mixta, en el cual para este proyecto de grado se usan dos agentes curtientes libre de cromo, siendo el Ergha 3034 un curtiente aldehídico, y la mimosa, curtiente vegetal. El procedimiento a seguir para este ensayo es similar al que se describió en el ensayo A, con la diferencia de la adición del tanino mimosa, este curtiente se agrega en los

últimos pasos para acortar el tiempo de curtido. Para esta etapa son necesarios los aditivos químicos que se muestran en el cuadro 20.

Cuadro 20. Insumos y cantidades para la operación Curtido ensayo B. Tiempo de duración 15 días. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel lavados de blanqueo	ACUTUS	0.257		
Agua	PTAR	0.771	0.2313	0.5397
	Acueducto	0	0.5397	0.2313
Sal industrial	Sal sódica que sirve como amortiguante	0.0771		
Ácido B	Ácido inorgánico débil, sirve como catalizador	0.001285		
Curtiente aldehídico	Curtiente libre de cromo	0.00257		
Mimosa	Curtiente vegetal condensado	0.04112		
Auxiliar basificante	Auxiliar basificante	0.000514		
Auxiliar curtiente	Auxiliar curtiente	0.02056		
Grasa sulfitada	Grasa sulfitada	0.00514		
Formiato	Sal basificante débil	0.00899		
Bicarbonato	Sal basificante fuerte	0.00103		
Recurtiente 1	Recurtiente 1	0.06168		
Metabisulfito	Sal reguladora de pH	0.00077		

Se ingresan las pieles al fulón en una solución que contiene: el curtiente aldehídico, sal industrial, ácido B usado como el catalizador de la reacción, auxiliar basificante y auxiliar curtiente. El bombo se deja girar por 60 minutos, pasado este tiempo se dejan las pieles sumergidas en la mezcla.

Al día siguiente se agrega a la solución una mezcla de auxiliar curtiente y grasa sulfitada, para que esta penetre de forma adecuada con la piel, se deja rodando durante 72 minutos diarios por 5 días; después se agregan 2 sales basificantes, una débil y la otra fuerte; se verifica que el pH sea cercano a 4.3 a 4.7, si no lo es, el pH se debe ajustar con una solución de sal amortiguante hasta que la solución tenga un valor constante. Luego se agrega el curtiente aldehídico, la mimosa, el auxiliar basificante y el recurtiente junto con la sal reguladora de pH, con estos nuevos insumos el fulón se deja rodar 24 minutos diarios por un periodo de tiempo igual a 5 días.

Se verifica que el valor del pH este alrededor de 4.5, si no lo esta se realiza el ajuste correspondiente agregando el recurtiente y dos sales amortiguadoras y reguladoras

de pH, con el valor de pH deseado se proceden a dejar las pieles sumergidas en la mezcla por un día. Al día siguiente se deja girar el fulón por 60 minutos, se deja escurrir el agua restante sobre la cuneta del fulón y se sacan las pieles. Por último, las pieles entran a reposo durante 15 días, se guardan en bolsas y se ponen sobre un caballete.

Imagen 32. Pieles después del curtido mixto de los ensayos B1, B2 y B3.



En la imagen 32, se observa los cueros curtidos por una mezcla de agentes curtientes aldehído y vegetal, además se evidencia que su color es blanco beige cremoso, lo cual es una característica de las pieles obtenidas por curtidas con mimosa.

El tiempo duración de esta operación unitaria es de aproximadamente 30 días y la etapa de curtido es alrededor de 35 a 38 días.

4.2.4 Recurtido y engrase. Como se describió en el capítulo 2, esta etapa consiste en reforzar las nuevas propiedades químicas y mecánicas que adquirió el cuero durante el curtido, además de proporcionarle suavidad y maleabilidad a la materia prima. Las operaciones que se llevan a cabo son: basificación, recurtido, engrase y tablado.

4.2.4.1 Basificación. Para esta etapa son necesarios los aditivos químicos que se muestran en el cuadro 21.

Cuadro 21. Insumos y cantidades para basificación - Recurtido y engrase. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel curtido	ACUTUS	0.275		
Agua	PTAR	1.375	0.4125	0.9625
	Acueducto	0	0.9625	0.4125
Bicarbonato	Sal amortiguante y reguladora de pH	0.0033		

Las pieles y el agua ingresan al fulón, este se deja girar durante 10 minutos y se toma el valor del pH inicial de la solución, después, cada 20 minutos de rotación del bombo se agrega la sal reguladora de pH, bicarbonato, la cual se adiciona hasta tener el valor del pH en 6; alcanzado el valor deseado, se procede a dejar las pieles sumergidas en la solución por un día.

4.2.4.2 Recurtido. Para esta etapa son necesarios los aditivos químicos que se muestran en el cuadro 22.

Cuadro 22. Insumos y cantidades para la operación Recurtido. Tiempo de duración 2 días. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel Basificación 2	ACUTUS	0.285		
Agua	PTAR	1.14	0.342	0.798
	Acueducto	0	0.798	0.342
Sulfato	Sal amortiguante	0.0057		
Recurtiente 2	Recurtiente sintético, sirve como rellanante	0.024225		
Auxiliar recurtiente	Auxiliar catiónico para ajuste de pH	0.041325		

Se verifica que el valor del pH no haya cambiado y se escurre el agua de la basificación. Se pone en el fulón el volumen de agua junto con las pieles y el sulfato, se deja girar el bombo por 40 minutos; se agrega tres veces una mezcla del recurtiente 2 y el auxiliar recurtiente, con diferencia de 30 minutos de rotación por cargas, después las pieles quedan sumergidas por un día; al día siguiente se adiciona la última mezcla del recurtiente y auxiliar, el fulón se deja girar por 2 horas, luego se agrega el recurtiente 1 y se dejar rotar el fulón por 1 hora, después se bota el baño en la cuneta del fulón y se sacan las pieles para la siguiente operación.

4.2.4.3 Engrase. Para esta etapa son necesarios los aditivos químicos que se muestran en el cuadro 23.

Cuadro 23. Insumos y cantidades para la operación Engrase. Tiempo de duración 1 día. Incertidumbre de la balanza +/- 0.005g

Insumo	Característica química	Cantidad (kg)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Piel recurtido	ACUTUS	0.276		
Agua	PTAR	1.38	0.414	0.966
	Acueducto	0	0.966	0.414
Grasa 1	Grasa sulfoclorada	0.00966		
Grasa 2	Grasa sulfitada	0.02208		
Grasa 3	Grasa sulfitada y sulfonada	0.02070		
Grasa 4	Grasa animal sulfitada	0.01380		
Ácido B	Ácido orgánico débil, sirve como fijador	0.00414		

Es necesario que el agua este a una temperatura de 60 a 70°C, en $\frac{1}{4}$ del volumen de agua se disuelven las grasas y, el restante se adiciona al fulón junto con las pieles, esta solución se deja girar por 2 horas, después se agrega el ácido B, el cual se usa como fijador de los insumos químicos, y el bombo rueda por 30 minutos, se bota el agua de la mezcla y las pieles se sacan para pasar al tablado. En la Imagen 33 se observa las pieles en el baño de engrase.

Imagen 33. Pieles en la operación de engrase.



4.2.4.4 Tablado. Es una operación manual, donde las pieles se extienden sobre un tablón de madera y se sujetan con ganchos de grapadora por 15 días, con el objetivo de retirar la humedad de pieles. (Ver imagen 34)

Imagen 34. Pieles de los ensayos A y B en la etapa de tablado.



La etapa de recurtido y engrase tiene una duración de 19 días. A continuación, en el cuadro 24 se muestra el tiempo de duración de las operaciones unitarias.

Cuadro 24. Tiempo de duración en días por operación unitaria.

Etapa	Operación unitaria	Duración (días.)
Ribera	Remojo	1
	Lavado	1
	Remojo enzimático	1
	Escambre	2
	Lavados de escambre	1
	Desencale	1
Piquelado	Piquelado	15
Curtido	Desacidulación	1
	Blanqueo	1
	Lavados de blanqueo	1
	Curtido	15
	Reposo	15
Recurtido y engrase	Basificación	1
	Recurtido y engrase	2
	Engrase	1
	Tablado	15
Total		74

El proceso de transformación de la piel de cocodrilo en cuero exótico tiene un tiempo de aproximadamente 74 a 78 días, es decir, casi dos meses y medio.

4.3 BALANCE HÍDRICO DEL PROCESO

El balance hídrico del proceso productivo de curtido usado en Ecocaimán se encuentra en este capítulo y no en el diagnóstico de la empresa porque este se realizó con base a los datos experimentales obtenidos del peso final de la piel y las pérdidas de agua después de realizada cada operación unitaria.

Con el objetivo de verificar la conservación de materia se realiza un balance hídrico del proceso productivo usado en Ecocaimán, por lo tanto, se debe conocer el volumen de agua requerido y resultante en cada operación unitaria de la curtición. Para lo anterior, es necesario tener en cuenta la ecuación de balance de materia.

Ecuación 3. Balance de materia.

$$\boxed{\textit{Entrada} + \textit{generación} = \textit{salida} + \textit{acumulación}}$$

Fuente: CENGEL, Yunus. Termodinámica. 6ta edición. España: McGraw-Hill Interamericana de España S.L. 2009. ISBN: 9789701072868

Debido a que la piel es la que reacciona con los productos químicos y no el agua, no hay generación ni acumulación del líquido, por lo que la ecuación del balance se reduce a que los productos químicos y materia prima a la entrada de cada operación unitaria debe ser igual al finalizar la etapa.

$$\textit{Entrada} = \textit{Salida}$$

Para poder realizar el balance hídrico es necesario conocer las cantidades iniciales y finales de agua por operación unitaria. Los valores usados en el volumen inicial del líquido son los que aparecen en la descripción de la ejecución experimental de cada etapa de curtido del presente capítulo, y los litros de agua finales se obtuvieron por medio de la medición del agua sobrante en los equipos usados (fulón y molineta) junto con la diferencia del peso de la piel antes y después de cada operación, es decir, al peso inicial de la piel se suman los valores de los aditivos químicos y del agua usados en el procedimiento y esta sumatoria se resta al peso de la piel después de haber sufrido cada procedimiento, esta diferencia es el valor del agua que se encuentra en el equipos

A continuación, en la figura 10 se muestra el balance hídrico por cada operación unitaria de proceso, en esta solo se tiene en cuenta los valores del componente agua y la materia prima que es la piel de cocodrilo *Acutus* (ver Tabla 3). Las unidades del volumen de agua son litros.

Figura 10. Balance hídrico del proceso

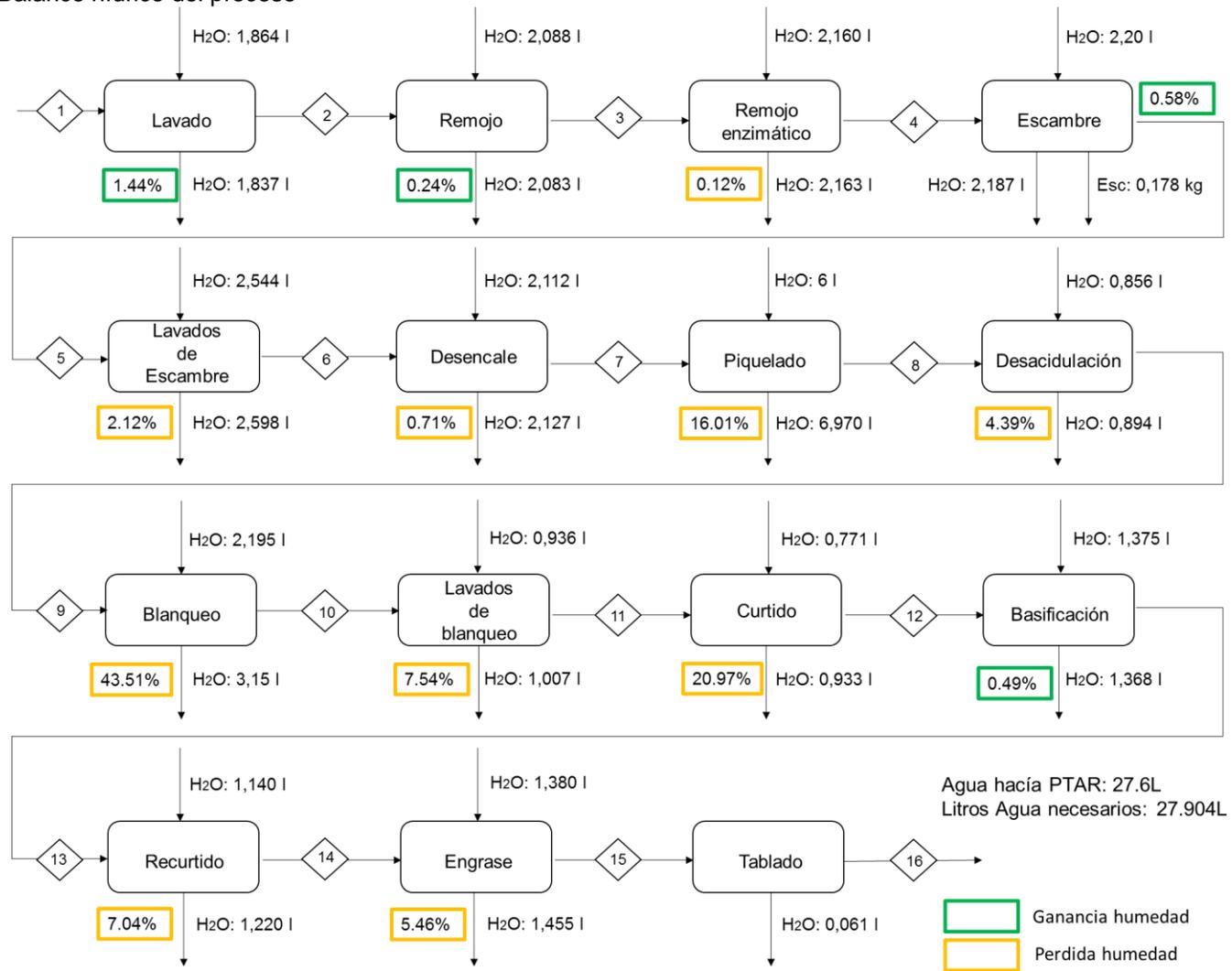


Tabla 3. Peso de la piel en las operaciones unitarias del balance hídrico del proceso.

Número Corriente	Piel (kg)
1	0.233
2	0.261
3	0.270
4	0.275
5	0.318
6	0.264
7	0.254
8	0.214
9	0.262
10	0.234
11	0.257
12	0.275
13	0.285
14	0.276
15	0.271
16	0.210

En la figura 10 se observa el consumo y gasto de agua por operación unitaria, se evidencia que la piel presenta ganancia y pérdida de humedad durante el proceso de transformación del cuero. A continuación, en el cuadro 25, se muestra ganancia y pérdida de humedad por operación unitaria.

Cuadro 25. Porcentaje de ganancia y pérdida de humedad en cada operación unitaria.

Etapa	Operación unitaria	% de humedad	Cambio de humedad
Ribera	Remojo	1.44	Gana
	Lavado	0.24	
	Remojo enzimático	0.12	Pierde
	Escambre	0.58	Gana
	Lavados de escambre	2.12	Pierde
	Desencale	0.71	
Piquelado	Piquelado	16.01	Pierde
Curtido	Desacidulación	4.39	
	Blanqueo	43.51	
	Lavados de blanqueo	7.54	
	Curtido	20.97	
Recurtido y engrase	Basificación	0.49	Gana
	Recurtido	7.04	Pierde
	Engrase	5.46	
	Tablado	0.061 litros	Pierde

De acuerdo a los datos presentados en el cuadro anterior (cuadro 25) y a los porcentajes de pérdida y ganancia de humedad vistos en la figura 10, se observa que, la piel gana humedad en las operaciones unitarias de lavado, remojo, escambre y basificación. En el lavado la piel adquiere 1.44% de humedad, para el remojo un 0.244%, en el escambre un 0.575% y en la basificación un 0.487%. Este aumento de agua sobre la superficie de la piel se debe a que en las primeras etapas (lavado y remojo) la piel proviene de un proceso de salado adquirido en el zocriadero, por lo que no presenta rastro de agua sobre su superficie, además hacen parte de la etapa de ribera, en la que la relación de agua con respecto a la piel es 8 veces mayor a ésta. Para el escambre, este aumento del 0.575% se relaciona con la adición de la enzima, la sal y el ácido, que hacen que la piel sufra un hinchamiento con el fin de provocar un desprendimiento de las escamas sujetas al osteodermo; y por último en la basificación la piel adquiere un 0.487% de humedad debido a que la materia prima procede de un tiempo de reposo de 15 días, en el cual había perdido agua.

La pérdida de agua para el lavado de escambre y el desencale es producto del deshinchamiento de la piel, para el piquelado, desacidulación, blanqueo, recurtido y engrase es resultado del debilitamiento de partes características de la piel como lo es la pigmentación y la placa calcárea, haciendo que la sea piel más liviana y suave, además que esta va desprendiendo el agua adquirida en las etapas anteriores. En el caso del curtido, la falta de humedad se debe a que la piel entra a un periodo de reposo de 15 días en el cuál el agua innecesaria se separa por acción de la gravedad, ya que esta cae al suelo o queda en las bolsas en las que se han guardado las pieles. Para los lavados de blanqueo, esta disminución de agua en la piel se debe a que se retiran los ácidos usados en la despigmentación. Y la para la operación de tablado, el agua que se pierde es a causa del viento que extrae la humedad presente en el cuero.

También se observa que la cantidad total de agua que queda en los equipos y que es posteriormente desechada hacia el desagüe es de 27.6 litros, este volumen de líquido es enviado a la planta de tratamiento de agua residual mediante un sistema de tuberías que posee cada equipo en su cuneta. La empresa Ecocaimán dice que el agua contaminada se dirige hacia diferentes tanques de almacenamientos de acuerdo a la etapa usada, esto con el objetivo de evitar que todos los efluentes contengan trazas de cromo, entonces el agua residual del curtido se dirige a un tanque de almacenamiento diferente al de las otras operaciones unitarias.

4.4 RESULTADOS

De acuerdo a la combinación realizada de agentes curtientes con diferente porcentaje de agua proveniente del acueducto y de la planta de tratamiento de agua residual se generaron 6 tipos de cueros diferentes, a los cuales se procede a realizar

evaluaciones calidad, siendo estas: teñido, temperatura de contracción y determinación del desgarre.

4.4.1 Teñido. Como se explicó en el capítulo 2, esta es la primera etapa de la producción Pull, en la que se le pone color al cuero por medio de la aplicación de pigmentos químicos conocidos como anilinas. Esta prueba se realizará en los tonos primarios: azul, amarillo, y rojo, con el objetivo de observar la homogenización y penetración del color en cada ensayo.

En primer lugar, del cuero se sacan pequeños recortes con dimensiones aproximadamente de 5cm x 2cm (ver imagen 35) y se pesan los pedazos. Con el peso de los recortes, se realizan los cálculos correspondientes para conocer el peso de los insumos químicos, cabe resaltar que los porcentajes de cada componente que se aplica en las etapas hacen parte del proceso productivo de Ecocaimán, por lo que son datos confidenciales y estandarizados.

Imagen 35. Recortes de cuero para los ensayos: B1 (izquierda), B2 (centro) y B3 (derecha)



En la tabla 4 se muestran los valores usados para los tres teñidos.

Tabla 4. Valores de los compuestos usados para el teñido.

Insumo/ Ensayo	Peso (g)					
	Ensayo A1	Ensayo A2	Ensayo A3	Ensayo B1	Ensayo B2	Ensayo B3
Piel	1.75	0.72	0.45	0.72	0.5	0.62
Agua	14	5.76	3.6	5.76	4	4.96
Anilina	0.0175	0.0072	0.0045	0.0072	0.005	0.0062
Fijador color	0.0175	0.0072	0.0045	0.0072	0.005	0.0062

Los cálculos de la tabla anterior se determinan mediante la relación peso/peso entre la piel y los aditivos químicos. A continuación, en la ecuación 4 se muestra como hallar el valor del agua para el ensayo A1 (EA1), el agua tiene una relación 8:1 con respecto al peso de la piel.

Ecuación 4. Cálculo del valor de agua a usar para el EA1 en relación peso/peso con la piel.

$$Agua_{EA1} = (PesoPiel) \times (porcentajeAgua)$$

Fuente: ECOCAIMÁN.

$$Agua_{EA1} = (PesoPiel) \times (porcentajeAgua) \rightarrow Agua_{EA1} = 1.75g \times 800\%$$

$$Agua_{EA1} = 14g$$

De la forma anterior se calculan los valores para los otros insumos, variando el porcentaje de cada uno. Los pedazos de recortes entran a una mezcla de agua a 50°C con el pigmento, esto ocurre en un vaso de precipitado, posteriormente se agita el vaso por 30 minutos; se adiciona el fijador de color y se vuelve a agitar por otros 30 minutos, por último, se desecha el agua restante y los recortes se dejan secar.

Los resultados de pigmentación de cuero con anilinas de color amarillo, azul y rojo, se evalúan de forma cualitativa pero con el fin evitar que la prueba sea totalmente subjetiva, se busca tener un resultado cuantitativo para lo cual se utiliza el método de sumas ponderadas, en este caso para elegir el mejor ensayo de teñido. A continuación, en el Cuadro 26, se evidencia los criterios de selección para llevar a cabo la evaluación, estos criterios son los que usan .

Cuadro 26. Criterios de selección evaluación de Teñido

Nombre	Característica del criterio
Criterio 1 (C1)	Homogeneidad del color
Criterio 2 (C2)	Penetración del color
Criterio 3 (C3)	Intensidad del tono

Fuente: adaptada de la escala usada en ECOCAIMÁN.

Para el criterio 1, homogeneidad del color, se tiene en cuenta que el tono sea uniforme a lo largo de todo del material, es decir que en el cuero se observe un tono constante. Los valores de la calificación, se darán en un rango de 1 a 3, donde 1 se observa un color manchado, y 3 un color uniforme en todo el recorte. En el cuadro 27, se observan los valores calificación.

Cuadro 27. Valores de calificación, criterio de homogeneidad.

Valor	Homogeneidad del color
1	Muy manchado
2	Medianamente manchado
3	Tono uniforme.

Fuente: adaptada de la escala usada en ECOCAIMÁN.

Para el criterio 2, penetración del color, se tiene en cuenta que el color del cuero se encuentre en toda la superficie, en otras palabras, que no se presenten partes blancas en el material, porque si se presenta esto, significa que la anilina no penetra

el cuero. Los valores de calificación para este criterio van de 1 a 3, donde 1 más del 50% de la superficie es blanco y 3 el tono esta en toda la superficie del cuero. En el Cuadro 28, se muestran los valores de calificación para este criterio.

Cuadro 28. Valores de calificación, criterio penetración del color

Valor	Penetración del color
1	Más partes blancas que de color en la superficie (Partes blancas > 50%)
2	Partes blancas entre el 10 y el 50%
3	Entre el 90 y 100% color en toda la superficie

Fuente: adaptada de la escala usada en ECOCAIMÁN.

Para el criterio 3, intensidad del color, se espera que el teñido de las muestras de cuera sea en tono pastel porque los pigmentos usados durante esta etapa son de saturación pastel. por lo anterior, en este criterio se busca evaluar que el color no sea oscuro o claro, sino intermedio. Los criterios de evaluación estan entre 1 y 3, donde: 1 es oscuro, 2 es claro y 3 es pastel. En el cuadro 29, se evidencia los valores de calificación para el criterio.

Cuadro 29. Valores de calificación, intensidad del color

Valor	Intensidad del color
1	Oscuro
2	Claro
3	Pastel

Fuente: adaptada de la escala usada en ECOCAIMÁN.

Cada ensayo se va a evaluar de acuerdo a los criterios y valores de calificación de estos mismos. Se hará una evaluación conjunta de los tres pigmentos usados en esta prueba de color.

El procedimiento a seguir, para la calificación de los ensayos, es igual al explicado en el capítulo 3 del presente trabajo de grado (ir a la sección 3.3 Criterios de selección). El teñido de los ensayos A y B en los colores amarillo, azul y rojo se encuentran en el Anexo B. A continuación, en la tabla 5 se presenta la matriz de calificación, con sus pesos respectivos. Esta calificación se realiza bajo la supervisión de la ingeniera química Luisa Abbrescia, subgerente de planta de la empresa Ecocaimán, que tiene mas de 20 años de experiencia en el sector.

Tabla 5. Matriz de selección, teñidos: amarillo, azul y rojo. Donde C1 es el factor homogeneidad, C2 es el factor penetración y C3 es el factor intensidad

Ensayo	Amarillo			Azul			Rojo		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
Ensayo A1	3	2	2	2	2	1	3	3	1
Ensayo A2	3	2	3	2	2	2	3	3	3
Ensayo A3	3	2	2	2	2	1	2	3	2

Tabla 5. (Continuación)

Ensayo	Amarillo			Azul			Rojo		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
Ensayo B1	3	2	2	2	2	1	2	2	1
Ensayo B2	3	2	2	2	2	2	2	2	1
Ensayo B3	3	2	2	2	2	1	2	2	1
Peso	0.35	0.35	0.3	0.35	0.35	0.3	0.35	0.35	0.3

En la tabla 5, se evidencia que los criterios de selección homogeneidad del color (C1) y penetración del color (C2) se les asignó un peso de 0.35 porque son parámetros de calidad importantes para la venta del cuero que representan pulcritud en los acabados finales de este artículo, de acuerdo a Haro⁸³ es necesario que el color de la anilina quede bien fijado en el cuero para evitar que el artículo final no tenga problemas asociados a la calidad. En el caso de homogeneidad del color, Latorre⁸⁴ afirma que un artículo de cuero con color homogéneo posee una mayor demanda en el mercado. En cuanto al criterio intensidad del color el valor de peso concedido fue 0.3, menor al de los otros 2 parámetros de evaluación, dado que aunque es importante la saturación del color pastel este se puede modificar mediante los acabados finales como aplicar otro tono que ajuste la intensidad pero sin necesidad de volver a realizar el teñido.

En la tabla 6, se evidencia la calificación resultante del método de las sumas ponderadas. En la que se percibe que el ensayo A2 tuvo un comportamiento constante en el teñido de color amarillo y rojo, en el teñido azul el ensayo B2 fue el que presentó un mejor desempeño en las pruebas.

Tabla 6. Calificación de teñido para los ensayos A y B

Ensayo	Calificación		
	Amarillo	Azul	Rojo
Ensayo A1	2.35	1.7	2.4
Ensayo A2	2.65	2	3
Ensayo A3	2.35	1.7	2.35
Ensayo B1	2.35	1.7	1.7
Ensayo B2	2.35	2	1.7
Ensayo B3	2.35	1.7	1.7

⁸³ HARO CERÓN, Cristian Santiago: comparación de anilinas básicas versus ácidas en la tintura de cueros afelpados para la confección de calzado. Riobamba, 2015. Trabajo e grado (Ingeniero en Industrias Pecuarias). Escuela superior politécnica de Chimborazo. Facultad de ciencias pecuarias. p. 15

⁸⁴ LATORRE GUAMÁN, Angélica María: control de calidad en la industria del cuero. Riobamba, 2012. Trabajo e grado (Ingeniero en Industrias Pecuarias). Escuela superior politécnica de Chimborazo. Facultad de ciencias pecuarias. p. 9

4.4.2 Resistencia a la temperatura. Para poder entender esta prueba, es necesario tener claro el concepto de Temperatura de Contracción, de acuerdo a Churata⁸⁵, es la temperatura en la que la molécula de colágeno se encoge cuando entra en contacto con agua caliente a una temperatura menor de 100 ° C.

Esta prueba se realizó con base al principio de la Norma Técnica Colombiana (NTC) 4683⁸⁶. El cuero se va a evaluar en tres rangos diferentes de temperatura: 50°C, 60°C y 70°C, estos intervalos se eligen de acuerdo a la temperatura de retracción que puede aguantar la mimosa, que está 84°C, mientras que para el Ergha 3034 es de aproximadamente 55-65°C, un promedio entre ambas temperaturas es de 70°C, en cuanto al valor inferior del rango, la norma dice que la mayoría de los cueros presentan encogimiento a temperaturas superiores de 60°C mientras que unos pocos presentan retracción a temperaturas inferiores, por lo anterior, se elige la temperatura de 50°C.

Los instrumentos y materiales a usar son los siguientes:

- Recortes de cuero.
- Formatos para dibujar la silueta inicial y final de los recortes.
- Vaso de precipitado.
- Termómetro de 100°C.
- Plancha de calentamiento.
- Temporizador.
- Papel absorbente.

Primero se sacan pequeños recortes del cuero a evaluar, se dibuja su forma inicial, después en un vaso de precipitado de miden 200 ml agua y se calienta hasta una temperatura de 50°C, se ingresa la muestra al agua caliente, se deja por un minuto, se saca, se retire el agua con papel absorbente y se dibuja la forma final sobre la silueta de la forma inicial. Este mismo procedimiento se realiza para las temperaturas de 60 y 70°C. En el Anexo C se muestran el antes y el después de los recortes evaluados para los ensayos A y B.

⁸⁵ CHURATA CORDOBA, Miguel Ángel. Op. Cit., p. 6.

⁸⁶ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Cuero - Método para determinar la temperatura de contracción del cuero. ICONTEC, Bogotá D.C., 1999. (NTC 4683)

Imagen 36. Recortes de cuero del ensayo A, evaluados a las temperaturas de 50, 60 y 70°C. Cada muestra se deja en agua a su correspondiente temperatura por 1 minuto.

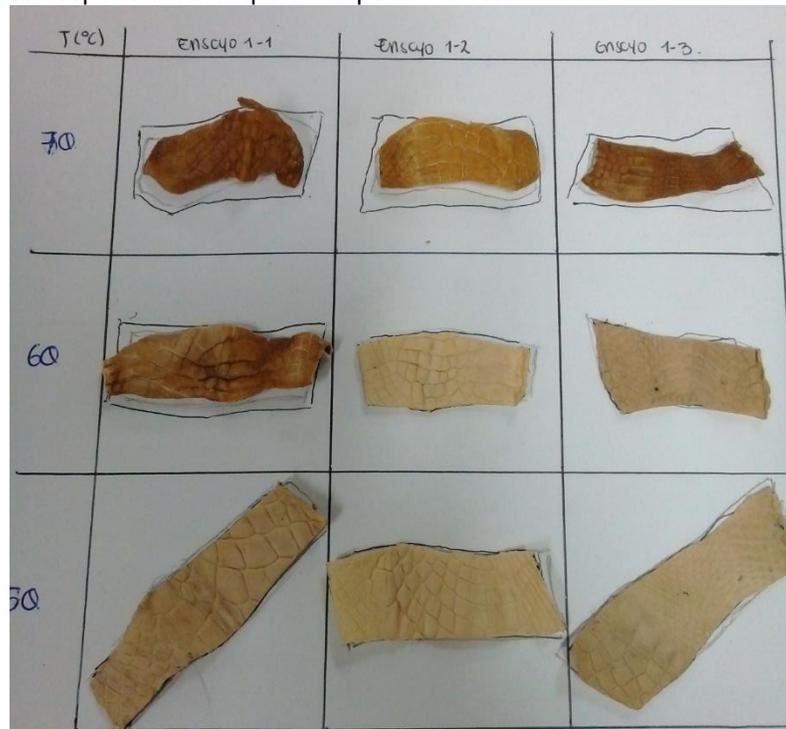
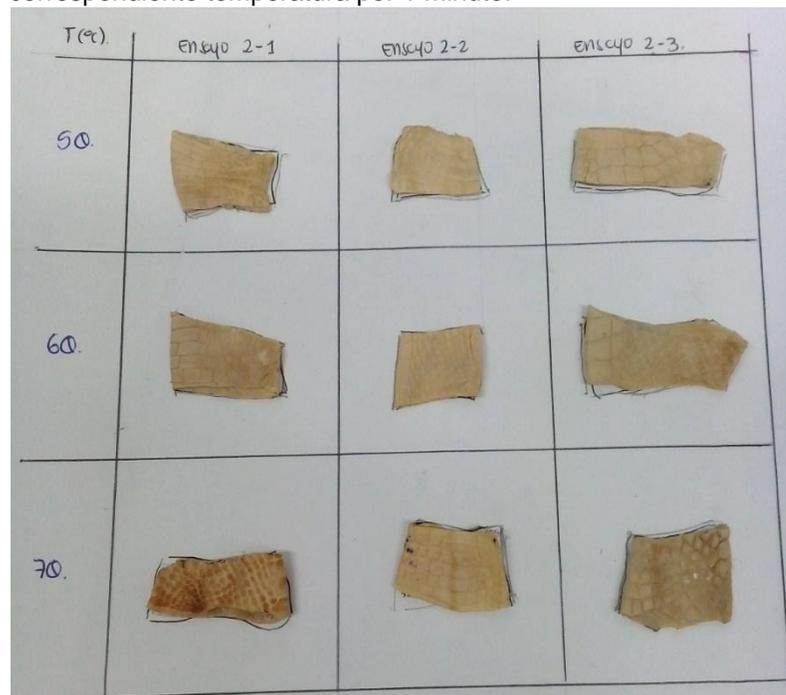


Imagen 37. Recortes de cuero del ensayo B, evaluados a las temperaturas de 50, 60 y 70°C. Cada muestra se deja en agua a su correspondiente temperatura por 1 minuto.



De acuerdo al procedimiento realizado y a lo que se evidencia en las imágenes anteriores (imagen 36 e imagen 37), se observa que todos los cueros del ensayo A y ensayo B presentan una temperatura de retracción es a 70°C a excepción del ensayo A1 que sufrió encogimiento a 60°C. También, se evidencia que el ensayo A presenta serias quemaduras en la superficie del cuero a 70°C, caso contrario al comportamiento del ensayo B a la misma temperatura.

Con las siluetas de los recortes de cuero del antes y después de entrar en contacto con agua caliente a 50, 60 y 70°C, se observan en el área de encogimiento del cuero. El área irregular de estas figuras es posible de calcular mediante un sencillo método conocido como plantilla de puntos (ver Anexo D). En la tabla 7, se muestran los resultados de las áreas obtenidas por el método de plantilla de puntos.

Tabla 7. Áreas de los recortes de patas, prueba de temperatura de Encogimiento. Donde T es la temperatura a la que se evalúa cada ensayo.

Ensayo / Temperatura (°C)	Área antes T (cm ²)			Área Después T (cm ²)		
	50	60	70	50	60	70
Ensayo A1	6.205	9.5	8.25	8.5625	7.665	6.375
Ensayo A2	4.78	7.7	8.1875	5.845	8.5275	5.075
Ensayo A3	4.5725	7.5	6.94	5.44	9.5625	4
Ensayo B1	3.46	3.61	4.225	4.1975	4.315	3.345
Ensayo B2	2.6575	2.75	4.2925	3.3075	3.665	3.1525
Ensayo B3	4.305	4.435	4.5675	4.90275	5.42	3.98

En la tabla 7, se observa que el área de las figuras disminuye en la temperatura de 70°C, mientras que a 50 y 60°C, los retazos aumentan de tamaño este último comportamiento se debe a que el cuero absorbe humedad.

Para un mayor entendimiento se realiza una diferencia entre las áreas inicial y finales de cada ensayo A y B para las temperaturas de 50, 60 y 70°C. Los datos obtenidos se evidencian en la tabla 8.

Tabla 8. Diferentes entre las áreas (área inicial-área final), prueba temperatura de retracción.

Ensayo / Temperatura (°C)	Diferencia de áreas (cm ²)		
	50	60	70
Ensayo A1	-2.3575	1.835	1.875
Ensayo A2	-1.065	-0.8275	3.1125
Ensayo A3	-0.8675	-2.0625	2.94
Ensayo B1	-0.7375	-0.705	0.88
Ensayo B2	-0.65	-0.915	1.14
Ensayo B3	-0.59775	-0.985	0.5875

4.4.3 Determinación del desgarre. Esta prueba se basa en conocer la fuerza máxima que resiste el material antes de romperse. La resistencia al desgarre o rotura es una propiedad mecánica, en la que se somete la muestra del ensayo a un esfuerzo cortante que es originado por una fuerza de tensión hasta que se presente un rompimiento del instrumento evaluado.

Esta prueba se realizó en un ente externo de análisis debido a que Ecocaimán no cuenta con los equipos necesarios para llevarla a cabo. En análisis se realizó en el centro de investigación Ceinnova, y bajo la normativa de la NTC 3377-2. Ensayo de la resistencia al desgarre: desgarre doble.

El principio de esta prueba es “se coloca una probeta rectangular la cual cuenta con una abertura en la parte central, se someten unas probetas de cuero a un esfuerzo tensil para propagar la abertura, determinando la resistencia en Newton con una Máquina de Ensayos de Tensión y se registra la fuerza máxima ejercida durante el desgarre de la probeta”⁸⁷. Los resultados para los cueros evaluados por este principio se muestran en el documento entregado por el laboratorio Ceinnova, el cual está en el anexo E.

De acuerdo a la NTC 3377-2, los instrumentos y materiales que se usan son los siguientes:

- Máquina de ensayos de tensión.
- Sujetador de muestra
- Calibrador de espesor

En cuanto al procedimiento la normativa específica que, primero se debe preparar la muestra, tomando 6 recortes por piel, 3 deben ser perpendiculares a la columna vertebral y 3 paralelas a la columna vertebral; después se mide el espesor de los recortes, se ponen las muestras sobre el equipo de ensayo de tensión y se aplica fuerza hasta que se produzca rompimiento, este va a ser la fuerza máxima que resiste el cuero.

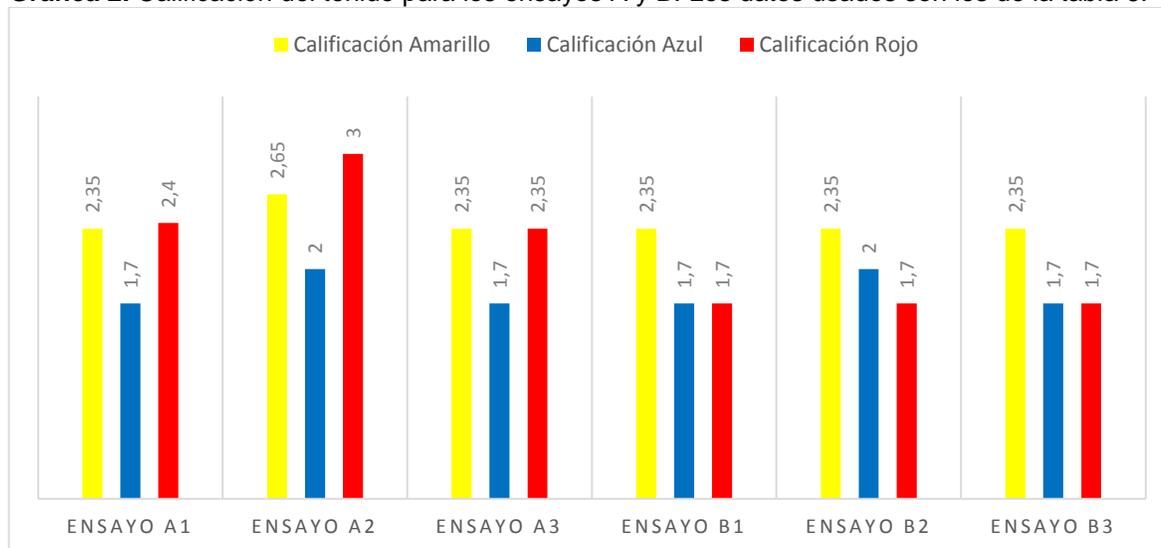
4.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.5.1 Teñido. De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas de teñido para los pigmentos amarillo, rojo y azul, se evidencia que los factores de homogeneidad y penetración del color son claves en la primera etapa de la producción Pull del proceso productivo de Ecocaimán, ya que en este se espera que la piel obtenga la misma tonalidad en toda la superficie de la dermis, y sin manchas, es decir, que una parte este más oscura o más clara que el resto del cuero. Para esto es necesario

⁸⁷ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Cuero - ensayos físicos y mecánicos- Determinación de la resistencia al desgarre. Parte 2: Desgarre doble. ICONTEC, Bogotá D.C., 2006. (NTC-ISO 3377-2).

aplicar la dosis correcta, de anilina y fijador de color, además de verificar que toda la piel está sumergida en la solución del teñido.

Gráfica 2. Calificación del teñido para los ensayos A y B. Los datos usados son los de la tabla 6.



En la gráfica 2, se muestra los resultados obtenidos por el método de suma ponderada, presente en la tabla 6. En esta, se evidencia que el ensayo A2, es el mejor para teñir el cuero en los colores amarillo y rojo pastel, este ensayo se llevó a cabo mediante la técnica de curtición sintética, con porcentaje de agua de 70% acueducto y 30% PTAR.

Dicho resultado se debe, en parte al curtiente aldehídico, dado que terminado el proceso físico el cuero tiene un color beige - amarillo de apariencia cremosa, esto facilita que los colores claros y pasteles no queden opacos o de color muy intenso. Caso contrario a lo que sucede con los curtientes vegetales y las sales de cromo, donde el cuero teñido de curtición vegetal es de apariencia oscura, por su parte la piel en crosta a base de cromo tiene un aspecto verde-azulado.

Además, cuando el porcentaje de agua acueducto es de menor proporción con respecto al agua PTAR (70% agua PTAR), influye en la operación de teñido debido a que el agua residual presenta un pH promedio de 7.2⁸⁸ lo cual suele alterar los baños del proceso productivo, sobre todo los de la etapa de curtido en la que el valor del pH debe ser aproximadamente 4.5, ya que en estos es necesario tener un valor constante para lograr una mejor penetración de los curtientes con el colágeno.

Para el teñido azul, el mejor resultado fue alcanzado por el ensayo B2, es decir, el cuero curtido por técnica mixta, en la que se adicionó mimosa como curtiente vegetal y se usó una composición de 70% agua acueducto y 30% agua PTAR, esto

⁸⁸ REYES CASTILLO y ROJAS SALDAÑA. Op. Cit., 64.

se debe porque el cuero curtido con taninos tiene buenos resultados de teñido para colores oscuros, como lo es el azul.

4.5.2 Resistencia a la temperatura. Con base a los resultados obtenidos de la temperatura de retracción para los ensayos A y B, se evidencia que la mayoría de los cueros evaluados presenta encogimiento a una temperatura de 70°C

Al examinar el Anexo C, se demuestra como queda el cuero en los Ensayos A (imagen 38) y B (imagen 39) después de entrar en contacto con agua caliente a 70°C, se evidencia que el ensayo B, presenta una mayor resistencia al encogimiento a altas temperaturas que el A, esto es gracias al tanino mimosa, usado en la curtición mixta, ya que como propiedad curtiente posee una temperatura de contracción de 84°C⁸⁹, mientras que el curtiente aldehídico es de 55-65°C⁹⁰.

Imagen 38. Muestra de los cueros del ensayo A después de estar en agua caliente a 70°C.



De la imagen 38 también es posible analizar el efecto que tiene el origen del agua en cada ensayo. Donde se observa que el ensayo A2 (70% agua acueducto y 30% agua PTAR), es el que menos sufrió quemaduras en la superficie de cuero, esto a diferencia de los ensayos A1 y A3; la principal razón del comportamiento presentado por los ensayos A1 y A3 es que el agua PTAR puede presentar algunas trazas de compuestos contaminantes tales como: fenoles, detergentes, humectantes, aceites y grasas⁹¹, generando una barrera en la formación de los enlaces entrecruzados entre los agentes curtientes y el colágeno, haciendo que estos no sean los adecuados, como consecuencia el cuero no obtiene las propiedades idóneas, que en este caso es que tenga una baja resistencia a la temperatura de encogimiento.

Imagen 39. Muestra de los cueros del ensayo B después de estar en agua caliente a 70°C.



⁸⁹ COVINTONG, Tony. Vegetable Tanning. Op. Cit., p. 286

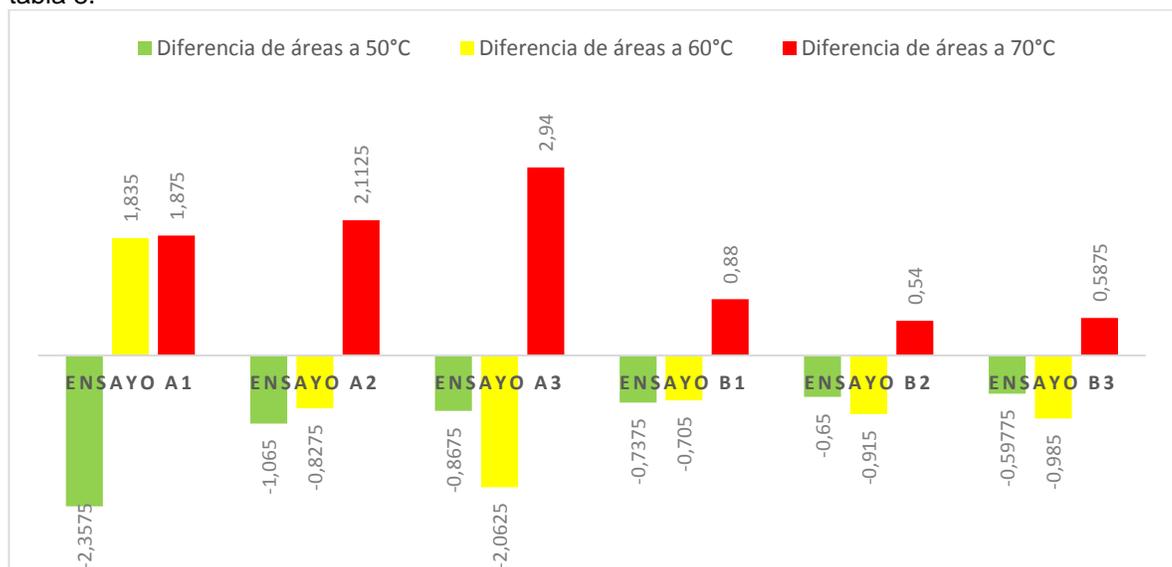
⁹⁰ Información suministrada por la hoja de seguridad del proveedor.

⁹¹ REYES CASTILLO, Nicolás. y ROJAS SALDAÑA, Isabel Cristina. Op. Cit., p. 69.

De acuerdo a la imagen 39, las tres muestras presentan resistencia a la temperatura de 70°C, también que el ensayo B1 presenta un bajo comportamiento en resistencia a la temperatura a comparación del B2 y B3, ya que en su superficie se evidencian pequeñas quemaduras. Al hacer una comparación entre los diferentes tipos de curtientes, cabe resaltar que a pesar de que el ensayo B1 presenta quemaduras, estas son menores frente a las presentadas por los ensayos A1, A2 y A3 porque la temperatura de retracción teórica de la mimosa es de 84°C mientras que la del Ergha 3034 está en un rango de 55°C a 65°C.

Con el objetivo de realizar un análisis que no sea basado en la subjetividad de las personas, se realiza la gráfica 3, que representa las diferencias entre áreas de retracción de los ensayos A y B a temperaturas de 50, 60 y 70°C, estos datos pertenecen a la tabla 8 (Area_{inicial} - Area_{final}).

Gráfica 3. Diferencia de áreas a 50, 60, y 70°C en los ensayos A y B. Los datos se encuentran en la tabla 8.



Al analizar la gráfica 3, se observan dos comportamientos en los ensayos A y B. El primero, es cuando ambos entran en contacto con agua caliente a 50 y 60°C el cuero adquiere un poco de la humedad del agua y por esto se presenta un expansión en el área, a excepción del ensayo A1 a 60°C. El ensayo que adquiere un mayor ensanchamiento de área es el A1 a 50°C, seguido del A3 a 60°C, estos resultados se deben posiblemente a no secar bien la muestra al momento de salir del agua caliente por lo tanto no se retiró de manera adecuada la humedad presente en la superficie del cuero.

El segundo comportamiento que se presenta en la gráfica es que todos los ensayos pertenecientes a A y B a una temperatura de 70°C, presentan retracción en la superficie de la muestra. En el ensayo A, es donde están las áreas que sufren mayor

encogimiento A2 y A3 con áreas de contracción de 2.11 cm² y 2.94 cm² respectivamente, razón de esto es la temperatura de encogimiento del cuertiente aldehídico (55°C a 65°C). Caso contrario, ocurre en el ensayo B, en este se encuentra el menor valor en la diferencia de áreas de reducción, siendo este el Ensayo B2.

Se puede decir que el cuero del ensayo B resiste mejor al contacto con altas temperaturas que el ensayo A, esto se debe gracias a que la temperatura de contracción del extracto de mimosa es de 84°C, mientras que la del curtiente aldehídico es notablemente más baja, en otras palabras, el colageno curtido con mimosa se contrae a temperaturas menores a 84°C. Además hay que resaltar que la muestra con curtido mixto y con mayor porcentaje de agua de acueducto (70%) es la que tiene una mayor resistencia a altas temperaturas esto se debe a que no tanta presencia de agentes contaminantes en el agua.

4.5.3 Determinación del desgarre. La determinación de la máxima fuerza que resiste el cuero en su punto de rompimiento, se estableció en base a la norma NTC 3377-2, y se llevó a cabo en el centro de investigación Ceinnova, los resultados que se obtuvieron se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Resultados Ceinnova, determinación del desgarre

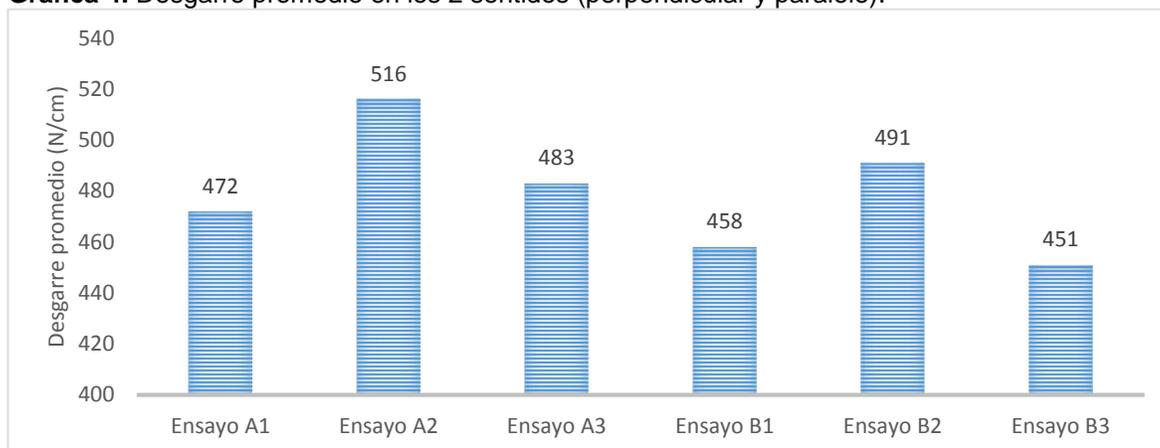
Variable	Ensayo A1	Ensayo A2	Ensayo A3	Ensayo B1	Ensayo B2	Ensayo B3
espesor (mm)	1.25	1.44	1.03	1.13	1.5	1.22
Fuerza promedio en sentido paralelo (N/cm)	421.1	459.1	419	413	457.1	402.7
Fuerza promedio en sentido perpendicular (N/cm)	523	572.8	547	503	525.1	498.3
Desgarre promedio de los 2 sentidos (N/cm)	472	516	483	458	491	451

Fuente: laboratorio CEINNOVA. Resultados de resistencia al Desgarre: Desgarre Doble. [Documentos Internos] Bogotá D.C., 15 de noviembre de 2017.

En la tabla anterior se evidencia que la muestra capaz de resistir la mayor fuerza promedio en sentido paralelo con un valor de 459.1 N/cm antes de su rompimiento fue el Ensayo A2; en cuanto a la fuerza máxima que se toleró en sentido perpendicular fue de 572.8, este valor lo soportó la muestra de cuero perteneciente al ensayo A2.

En la gráfica 4, se observa el desgarre promedio en los 2 sentidos, es decir, paralelo y perpendicular, en ella se evidencia que el Ensayo A2 fue el que más soporto una fuerza promedio de 516 N/cm, seguido del Ensayo B2, con un valor de 491 N/cm; además se analiza que el menor valor de fuerza resistida fue de 451 N/cm, correspondiente al ensayo B3.

Gráfica 4. Desgarre promedio en los 2 sentidos (perpendicular y paralelo).



El hecho que los mejores resultados en la prueba de desgarre sea para las alternativas A2 y B2, los cuales fueron cueros curtidos con un porcentaje de 70% agua acueducto y 30% agua PTAR, se debe a que a menor proporción de gua PTAR se tienen menos contaminantes que impidan que el cuero adquiera las propiedades adecuadas.

4.6 SELECCIÓN DE LA ALTERNATIVA

Terminadas las pruebas de calidad, se procede a elegir la alternativa que tuvo el mejor comportamiento a lo largo de los criterios elegidos para determinar la calidad del cuero. A continuación, en el cuadro 30, se muestran los criterios de evaluación.

Cuadro 30. Criterios de selección de la alternativa

Criterio	Característica del criterio
Criterio 1 (C1)	Prueba de teñido
Criterio 2 (C2)	Prueba de resistencia a la temperatura
Criterio 3 (C3)	Prueba de resistencia al desgarre

Los tres criterios a evaluar, tendrán los mismos valores de calificación, en ellos se busca apreciar el comportamiento de las muestras en cada prueba de calidad, la escala se realizará en un rango de 1 a 5, donde 1 es deficiente y 5 excelente, Cuadro 31.

Cuadro 31. Valor de calificación para criterios de selección.

Valor	Comportamiento durante la prueba
1	Deficiente
2	Bajo
3	Regular
4	sobresaliente
5	Excelente

Ahora se procede a elegir el peso para Cada uno de los criterios, el número mayor debe pertenecer al principio que tenga más relevancia, caso contrario ocurre al número menor. Los tres criterios tienen el mismo valor de importancia por lo tanto cada uno tiene un peso de 0,33. Tabla 10.

Tabla 10. Matriz de selección de mejor alternativa.

Ensayo	C1	C2	C3
Ensayo A1	4	3	3
Ensayo A2	5	3	5
Ensayo A3	4	3	4
Ensayo B1	3	4	3
Ensayo B2	3	5	4
Ensayo B3	3	4	4
Peso	0,33	0,33	0,33

Con la matriz de selección de mejor alternativa, se procede a hacer uso de la ecuación 1, que hace referencia a la calificación del método de sumas ponderadas. A continuación, en la tabla 11 se muestran los resultados de la calificación de alternativas.

Tabla 11. Calificación de las alternativas.

Ensayo	Calificación
Ensayo A1	3,3
Ensayo A2	4,29
Ensayo A3	3,63
Ensayo B1	3,3
Ensayo B2	3,96
Ensayo B3	3,63

La alternativa que tuvo un comportamiento constante en todas las pruebas de calidad, es el ensayo A2, por lo tanto, fue la que tuvo el mayor puntaje mediante el método de sumas ponderadas. El ensayo A2, es un cuero resultante de 2 variaciones, la primera es la técnica de curtición aldehídica, en la que el agente curtiente usado en este proyecto de grado fue el Ergha 3034, y la segunda una combinación de 70% de agua acueducto y 30% de agua PTAR.

De acuerdo al método de sumas ponderadas, se elige el ensayo A2 como la mejor alternativa de los experimentos evaluados, siendo un cuero curtido con Ergha 3034. Este ensayo, tuvo un adecuado y constante comportamiento en las pruebas de calidad realizadas para este proyecto de grado siendo estas: teñido, temperatura y área de retracción y, resistencia al desgarre. Además, la combinación de agua 70% acueducto y 30% PTAR, fue clave para poder realizar la transformación de piel en

cuero, debido a que el comportamiento del pH es más estable por tener una mayor cantidad de agua sin trazas de contaminación.

4.6.1. Selección del ensayo A2. De acuerdo a las pruebas de calidad realizadas (teñido, resistencia a la temperatura y resistencia al desgarre) se determinó mediante el método de sumas ponderadas que la el Ensayo A2 es la mejor alternativa en cuanto a las características que posee el cuero tratado por curtición aldehídica.

Para el caso de la prueba de calidad de teñido, este tuvo un buen comportamiento en cuanto a homogeneidad, penetración e intensidad del color, obteniendo calificación de 2.65 en color amarillo, 2 en color azul y 3 en el color rojo (ver tabla 6 y gráfica 2). A continuación, en la imagen 40, se muestran los resultados de teñido del ensayo A2

Imagen 40. Teñido en color amarillo azul y rojo del ensayo A2.



En la prueba de resistencia a la temperatura se determinó que su temperatura de retracción ocurre a la temperatura de 70°C, a la cual el cuero se encoge y presenta leves quemaduras sobre su superficie (Ver imagen 36). En cuanto a la prueba de resistencia al desgarre, fue en el ensayo que soportó una fuerza promedio de 516 N/cm, la mayor de las 6 alternativas de cuero, en los sentidos perpendicular y paralelo antes del rompimiento.

En el siguiente capítulo se va a evaluar el ensayo A2 en cuanto a los costos de operación para determinar si es viable para la curtiembre Ecocaimán empezar a utilizarla a nivel industrial. En esta sección no se evalúan costos de capital porque no se realizó inversión en equipos o maquinaria, únicamente se llevó a cabo una modificación de insumos químicos en la etapa de curtido.

5. COSTOS DE LA ALTERNATIVA SELECCIONADA

En este capítulo se realiza un análisis de costos de la alternativa seleccionada y del actual proceso productivo usado en la empresa Ecocaimán, con el objetivo de elegir el mejor procedimiento de curtición con respecto al costo de producción de una unidad de piel cruda de cocodrilo *acutus* que pesa 1kg.

Un análisis de costos está comprendido por la inversión (CAPEX) y los gastos periódicos necesarios para poder llevar a cabo un proceso (OPEX⁹², *operating expenses*). En este proyecto de grado se efectuaron dos cambios en el proceso productivo de curtición de la empresa Ecocaimán, el primero una variación de agentes curtientes en la operación unitaria de curtido, y el segundo una modificación en el porcentaje de agua en todas las etapas del proceso. Debido a que los cambios realizados al proceso productivo implican gastos periódicos, solo se va a tener en cuenta los costos OPEX.

Según Miranda⁹³ los costos OPEX se componen de los costos de operación, de administración y de ventas. Dado que la modificación realizada en este proyecto solo implica al proceso de producción, los únicos costos a tener en cuenta son los de operación.

5.1 COSTOS DE OPERACIÓN UNITARIOS

Los costos de operación están conformados por los costos directos de fabricación, los cuales comprenden la materia prima e insumos químicos, y los gastos indirectos de fabricación, tal como: los servicios públicos de agua y energía eléctrica.

A continuación, se presenta el desarrollo del análisis de costos para el proceso productivo actual y el proceso con la alternativa seleccionada en el capítulo 4 del trabajo de grado. El método de curtición vigente en Ecocaimán es el denominado *wet blue*, en el que se usan sales de cromo como agente curtiente además las soluciones necesarias para cada etapa son preparadas en agua proveniente del acueducto. La alternativa seleccionada, llamada ensayo A2, tiene como agente curtiente el Ergha 3034, y un volumen de agua empleado en todas etapas de curtición es una combinación de 70% agua acueducto y 30% agua PTAR.

5.1.1 Costo materia prima. En este caso, el componente que se va transformar en cuero exótico, es una unidad de piel cruda de cocodrilo de la especie *Acutus* que pesa 1 kg, la cual en el mercado colombiano tiene un costo de 500,000 COP.

⁹² OPEX hace referencia a *operating expenses* que son los costos de operación periódicos.

⁹³ MIRANDA, Juan José. Gestión de proyectos, Identificación-Formulación-Evaluación: Financiera-Económica-Social-Ambiental. 5th Edición. Bogotá D.C., MM Editores. ISBN: 958-96227-2-0. p. 221.

5.1.2 Costo de insumos químicos. En este parámetro se tiene en cuenta el precio al que se encuentran los aditivos químicos en el mercado nacional, además tiene en consideración el precio al que se sale cada insumo por etapa. En la tabla 12 se muestra el costo de los insumos químicos para el curtido actual y el ensayo A2.

Tabla 12. Costo de insumos químicos para curtido actual y el Ensayo A2. COP=Pesos colombianos.

Insumo químico	Precio en el mercado (COP)	kg usados en el proceso actual (Cromo)	Proceso Actual Cromo (COP)	kg usados en el Ensayo A2	Ensayo A2 (COP)
Bactericida	8,975	0.031	277.1	0.031	277.1
Tensoactivo	8,400	0.056	474.5	0.056	474.5
Cal	930	0.041	38.1	0.041	38.1
Carbonato	3,800	0.019	70.7	0.019	70.7
Enzima 1	6,439	0.011	70.9	0.011	70.9
Enzima 2	6,100	0.030	182.1	0.030	182.1
sulfuro	2,600	0.021	54.3	0.021	54.3
Sal amoniacal	1,500	0.102	152.9	0.102	152.9
Sal industrial	320	4.143	1,325.8	4.143	1,325.8
Ácido piquel	1,296	1	1,296	1	1,296
Sulfato	1,100	1.495	1,644.5	1.495	1,644.5
Ácido A	1,400	0.140	196	0.140	126
Permanganato	30,000	0.060	3,600	0.060	3,600
Peróxido	2,800	0.120	1,008	0.120	1,008
Ácido B	2,690	0.113	626.8	0.113	626.8
Ácido Curtido	1,500	0.490	735	0	0
Sales de cromo	17,400	0.150	2,610	0	0
Ergha 3034	11,000	0	0	0.026	288.2
Auxiliar basificante	6,800	0	0	0.005	35.6
Auxiliar curtiente	9,500	0	0	0.210	1,991.2
Grasa sulfitada	12,000	0	0	0.052	628.8
Formiato	1,600	0	0	0.092	146.7
Bicarbonato	1,600	0.033	52	0.043	68.8
Recurtiente 1	15,600	0.629	9,809.3	0.629	9,809.3
Metabisulfito	1,990	0.008	15.6	0,008	15.6
Recurtiente 2	15,400	0.234	3,599.8	0,234	3,599.8

Tabla 12. (Continuación)

Insumo químico	Precio en el mercado (COP)	kg usados en el proceso actual (Cromo)	Proceso Actual Cromo (COP)	kg usados en el Ensayo A2	Ensayo A2 (COP)
Auxiliar recurtiente	7,800	0.399	3,110.3	0,399	3,110.3
Grasas	27,916	0.638	4,879.2	0,638	4,879.2
Total		9.667	35,829	9.962	35,521

En la tabla anterior, se observa que para curtir una unidad de piel salada de cocodrilo acutus que pesa 1kg, se necesita un gasto en insumos químicos de 35.829 COP para el proceso actual con cromo, mientras que para el ensayo A2 son necesarios 35,521 COP.

Esta divergencia se debe a que en la curtición aldehídica se requieren 5 aditivos para la etapa de curtido que tienen un peso de 0.43 kg con un costo de 3,086 COP, la cual en comparación al proceso con cromo solo son necesarios 2 insumos en la etapa de curtido que pesan a 0.64 kg y tienen un costo de 3,345 COP.

Por lo anterior, se concluye que el costo de los insumos químicos es un 0.86% más económico por el proceso de curtición aldehídica con respecto al método de curtición *wet blue*.

5.1.3 Gastos de servicio público de agua. En este parámetro se analiza el gasto del agua para ambos procesos de curtición (actual y alternativa seleccionada), para esto es necesario conocer la cantidad de agua consumida por cada operación unitaria que integra el proceso productivo de curtido. En la tabla 13. Se evidencia el volumen de agua necesario para el proceso de curtición.

Tabla 13. Consumo de agua por operación unitaria para el proceso actual y el ensayo A2.

Operación unitaria	Proceso Actual		Proceso Ensayo A2	
	Agua Acueducto (l)	Agua Acueducto (l)	Agua Acueducto (l)	Agua PTAR (l)
Lavado	1.864	1.305		0.559
Remojo	2.088	1.462		0.626
Remojo enzimático	2.16	1.512		0.648
Escambre	2.2	1.540		0.660
Lavados de Escambre	2.544	1.781		0.763
Desencale	2.112	1.478		0.634
Piquelado	6	4.2		1.8
Desacidulación	0.856	0.599		0.257

Tabla 13. (Continuación)

Operación unitaria	Proceso Actual	Proceso Ensayo A2	
	Agua Acueducto (l)	Agua Acueducto (l)	Agua PTAR (l)
Lavado	1.864	1.305	0.559
Remojo	2.088	1.462	0.626
Remojo enzimático	2.16	1.512	0.648
Escambre	2.2	1.540	0.660
Blanqueo	2.195	1.537	0.659
Lavados de blanqueo	0.936	0.655	0.281
Curtido	3.5	0.540	0.231
Basificación	1.375	0.963	0.413
Recurtido	1.14	0.798	0.342
Engrase	1.38	0.966	0.414
Total (l)	30.35	19.335	8.286

En la tabla anterior se observa el volumen de agua necesario para obtener una piel de 1 kg en los procesos actual y ensayo A2. Para el proceso de curtido con cromo requiere 30.35 l (0.03035 m³) de agua acueducto, para el proceso con el ensayo A2 son necesarios 19.335 l (0.019335 m³) de agua acueducto y 8.286L (0.008286 m³) de agua PTAR para un volumen total de 27.621 l (0.027621 m³). Es decir, en el proceso actual se necesita un 9% más de agua que para el ensayo A2, esta diferencia radica en la cantidad de agua necesaria para llevar a cabo la etapa de curtido, dado que con las sales de cromo en esa operación unitaria (curtido) es necesario un 75.9% más de agua que el curtido aldehídico, esto se debe a que en la primera técnica las pieles deben quedar sumergidas en la solución de curtido.

De acuerdo a la empresa de acueducto, alcantarillado y aseo de Bogotá, la tarifa de consumo de agua⁹⁴ en una zona industrial para diciembre del año 2017 es de 3,173.52 COP por m³, para Ecocaimán el procesamiento del agua PTAR tiene un costo de 2,047.43 COP por m³. A continuación, tabla 14, se muestra el costo de agua para los procesos de curtido con cromo y el ensayo A2.

⁹⁴ACUEDUCTO. Empresa de acueducto, alcantarillado y aseo de Bogotá: Servicios [En línea] <<http://www.acueducto.com.co/wpsv61/wps/portal> Tarifa consumo de agua> [Citado en 15 de enero de 2018]

Tabla 14. Costo del servicio de agua para el proceso actual y el ensayo A2.

Parámetro/Agua	Proceso actual (cromo)		Ensayo A2	
	Agua Acueducto	Agua acueducto	Agua PTAR	
Tarifa de consumo (COP/ m ³)	3,173.52	3,173.52	2,047.43	
Consumo de agua m ³	0.03035	0.019335	0.008286	
Costo del servicio COP	96.32	61.36	16.97	

El costo de agua para el ensayo A2, es la sumatoria entre el costo del servicio de agua acueducto y el costo de servicio de agua PTAR, $61.36 \text{ COP} + 16.97 \text{ COP} = 78.33 \text{ COP}$, entonces el gasto de servicio de agua para el ensayo A2 es de 78.33 COP

Se evidencia que para producir una unidad de cuero de 1kg, el servicio de agua es un 22.97% más económico en el proceso de curtido del ensayo A2 que en el proceso productivo actual, esta diferencia es debido a que en la operación unitaria de curtido por el ensayo A2 es un 75.9% menor la cantidad de agua necesaria que en el proceso actual.

Además, se debe tener en cuenta que el uso del agua PTAR en el ensayo A2 representa un descuento del 12% en el costo del consumo total, es decir que, si solo se usara agua de acueducto en la alternativa seleccionada, esta tendría un costo de 87.66 COP.

5.1.4 Gastos de servicio de energía eléctrica. Para este parámetro se estudia el costo de servicio de energía eléctrica para el proceso productivo actual de Ecocaimán y el proceso por el ensayo A2. Para esto es necesario conocer la potencia del equipo conocido como fulón, y el tiempo de operación del equipo por cada operación unitaria. Ver tabla 15.

Tabla 15. Tiempo de duración de cada operación unitaria.

Operación unitaria	Tiempo de duración (horas)	
	Proceso Actual	Ensayo A2
Lavado	0.5	0.5
Remojo	0.5	0.5
Remojo enzimático	24	24
Escambre	48	48
Lavados de Escambre	4	4
Desencale	0.83	0.83

Tabla 15. (Continuación)

Operación unitaria	Tiempo de duración (horas)	
	Proceso Actual	Ensayo A2
Piquelado	120	120
Desacidulación	3	3
Blanqueo	3.17	3.17
Lavados de blanqueo	4	4
Curtido	6	273
Basificación	3	3
Recurtido	25.5	25.5
Engrase	30.5	30.5
Total (horas)	273	540

En la tabla 15 se muestra que el ensayo A2 presenta un aumento del 97.80% en el consumo de energía eléctrica a diferencia del actual proceso productivo, esto se debe a que el método de curtido aldehídico, en la operación unitaria de curtido, tiene una duración de 267 horas más que el curtido por *wet blue*, este periodo es necesario para garantizar que el agente curtiente Ergha 3034 logre de forma adecuada la penetración y formación de enlaces entrecruzados con el colágeno.

La potencia del fulón y la molineta es de 0.746kWh (1 hp). La tarifa de consumo proporcionada por la empresa Condensa⁹⁵ para el mes de diciembre del año 2017 en la zona industrial Bogotá es de 452.4375 COP/kWh. En la tabla 16 se muestra el gasto de energía para el proceso actual y el ensayo A2.

Tabla 16. Gasto de energía eléctrica para el proceso actual y el ensayo A2.

Proceso / ítem	Consumo fulón(hr)	Potencia Fulón (kW)	Consumo molineta (hr)	Potencia Molineta (kW)	Tarifa de consumo (COP/kWh)	Costo COP
Proceso Actual	153	0.746	120	0,746	452.4375	92,142.5

En la tabla anterior se observa que es un 97.8% más económico el gasto de energía eléctrica con el proceso productivo actual de cuero para la empresa Ecocaimán, esto se debe a que la operación unitaria de curtido, solo son necesarios 6 horas para ejecutar el curtido, mientras que para en el ensayo A2 son necesarios 273 horas, en decir un 4,450% más de días para realizar la operación.

5.1.5 Total costos de operación. En este parámetro se agrupa los resultados de costos directos obtenidos para la materia prima e insumos químicos, además de los

⁹⁵ CODENSA. Hogares: tarifa de energía Codensa [en línea] <<https://www.codensa.com.co/hogar/tarifas>> [citado en 16 de enero de 2018]

gastos de servicios, asociados al agua y la energía eléctrica. En la tabla 17 se observa el costo total de operación para producir una unidad de piel que pesa 1kg para el proceso actual y el ensayo.

Tabla 17. Total costos de operación para el proceso actual y ensayo A2.

Variable/Costo	Proceso con cromo (COP)	Ensayo A2 (COP)
Materia prima	500,000	500,000
Insumos químicos	35,828.85	35,521
Servicio de agua	96.32	78.33
Servicio de Energía eléctrica	92,142.5	182,259.9
Total (COP)	628,067.67	717,859.23

En la tabla 17 se evidencia que para producir una unidad de cuero acutus de 1kg, el proceso actual tiene un costo de 628,067.67 COP, mientras que el proceso con el ensayo A2 tiene un costo de 717,859.23 COP. El proceso actual es más económico en un 14.25% con respecto al ensayo A2, esta diferencia en costos tiene mucho que ver con el gasto de energía eléctrica, ya que la operación de curtido tiene una duración de 267 horas más que en la curtición con cromo, causando que el ensayo A2 consuma un 4,450% más de horas que el proceso con cromo de este servicio.

Para finalizar, para Ecocaimán es más favorable seguir con el proceso productivo actual, ya que el costo de insumos químicos y el gasto en servicio de energía eléctrica son más económicos en un 0.86% y 97.8%, respectivamente, con respecto al Ensayo A2, esto se debe a que se necesitan 2 insumos y 267 horas menos para ejecutar el proceso productivo de curtición con cromo.

6. CONCLUSIONES

- Se encontró alternativas de mejora que se pueden implementar en la planta de Ecocaimán, tales como: una reducción en la cantidad de agua que se usa en las etapas de ribera y piquelado; disminución en los tiempos de operación en algunas etapas del proceso; y usar otras técnicas de curtición que no sean a base cromo. De las alternativas a mejorar se decidió realizar evaluaciones experimentales del cuero curtido con agentes curtientes que sean libres de cromo junto con el uso del agua proveniente de la planta de tratamiento de agua residual en todo el proceso productivo de Ecocaimán.
- Se seleccionó 2 alternativas de agentes curtientes libres de cromo, uno de carácter aldehído y otro de origen vegetal. El curtiente vegetal, elegido fue la mimosa, esto debido a su alto poder de curtición (alrededor de 70% de taninos), al número de taninos que se encuentra en la planta (entre 22 a 48) y a su bajo costo en el mercado (18,500 COP/kg). El curtiente aldehídico, escogido fue el Ergha 3034, el cual es una mezcla de aldehídos curtientes, amigable con el medio ambiente ya que es el menor contaminante en estos momentos en el mercado, y es fácil de tratar.
- Se obtuvo 6 alternativas de cuero como resultado del desarrollo experimental del diseño de experimentos, estas se pasaron por tres pruebas de calidad (teñido, resistencia a la temperatura y resistencia al desgarre), de la cual se seleccionó el ensayo A2 (agente curtiente aldehídico con porcentaje de agua 70% acueducto y 30% agua PTAR) como la mejor alternativa, dado su buen comportamiento ante la resistencia al desgarre, resistencia a la temperatura de encogimiento y teñido del cuero.
- Se realizó un análisis de costos de operación para producir una unidad de cuero que tiene un peso de 1 kg, en el que se determinó que para Ecocaimán es más favorable seguir utilizando el proceso de curtición actual debido a que el costo total de operación para producir una unidad de cuero que pesa 1kg es de 628,067.7 COP mientras que al usar el ensayo A2, que es una curtición aldehídica, el valor del costo de operación es de 717,589.23 COP, lo que implica un aumento de 14.25% en los costos de fabricación.
- Se debe implementar el agua proveniente de la PTAR, en una composición de 30% agua PTAR y 70% agua acueducto, en todas las etapas del proceso productivo, no únicamente en la etapa de ribera, para así hacer una integración total del proceso y un aprovechamiento de dicha agua; con esta combinación de agua se obtiene cueros con buenas propiedades y es más fácil mantener un monitoreo del pH.

7. RECOMENDACIONES

- Se recomienda implementar un cambio de técnica de curtición mineral (sales de cromo) por una curtición aldehídica, con el compuesto Ergha 3034 como curtiente aldehídico que marche en orden de la producción Pull, para así obtener cueros de mayor valor en el precio de venta al cliente porque estos requieren un tiempo de procesamiento de 13 días más a comparación de la curtición con cromo (2 días), lo que aumenta los costos de producción y por ende el valor del producto final.
- Se recomienda realizar otras pruebas de calidad para la alternativa A2, en el que se evalúen otras propiedades mecánicas del cuero como: el porcentaje de elongación, resistencia a la tracción, entre otras.
- Se recomienda realizar más ensayos de temperatura de retracción para la alternativa A2 en los que se evalúen valores intermedios entre 50°C y 70°C para así determinar el punto exacto en el que se contrae el cuero.
- Se recomienda realizar un análisis de vertimientos después de usar la alternativa A2 con el objetivo de verificar que esta mezcla de curtientes aldehídicos sea libre del compuesto cromo y de otros contaminantes que causen riesgos a nivel ambiental.
- Se recomienda realizar una implementación de la alternativa B2, que es una técnica de curtición mixta, con el tanino mimosa como curtiente vegetal ya que este fue el segundo ensayo con buen comportamiento en resistencia al desgarre y con excelente comportamiento en resistencia a la temperatura de retracción, en donde a 70°C los cueros evaluados solo presentaron leves quemaduras en su superficie; se sugiere que esta alternativa se realice para obtener cueros que estén en el *stock* del almacenamiento.
- Se recomienda realizar ensayos en los que se varíe la composición de agua PTAR y acueducto, en la que se avalué el porcentaje de agua de Agua PTAR entre 10% y 60%, para así conocer cuál es el porcentaje de agua PTAR que proporciona cueros con buenas propiedades físicas y mecánicas.
- Se recomienda a la empresa Ecocaimán, realizar ensayos de técnica de curtición vegetal bien sea con taninos como: mimosa, quebracho o tara. Con el fin de observar las propiedades de sus cueros resultantes en cuanto a la resistencia al desgarre y temperatura, además que el teñido se realice para colores oscuros.

- Se recomienda realizar cambios en los tiempos de reposo que disminuyan el tiempo total por operación unitaria, es decir que, si en la etapa de piquelado son necesarios 15 días para el debilitamiento del osteodermo, este periodo se pueda reducir a 12 a 10 días.
- Se recomienda realizar evaluaciones de cambios de insumos químicos en otras etapas del proceso productivo, en el que se mantenga una relación costos/beneficio/ambiente sin que se vea afectado las propiedades del producto final, cuero.

BIBLIOGRAFÍA

ACICAM. Un nuevo punto de partida para la industria del cuero, el calzado y la marroquinería con la feria IFLS+EICI [en línea] <<http://www.acicam.org/un-nuevo-punto-de-partida-para-la-industria-del-cuero-el-calzado-y-la-marroquineria-con-la-feria-iflseici>> [citado en 26 de marzo de 2018].

ACOFARMA. Esencia de mimosa, ficha de datos de seguridad [en línea] <<http://www.acofarma.com/admin/uploads/download/2181e9a9b6f83137966989813a1b0d0384d7ba2d2332/main/files/Esencia%20Mimosa.pdf>> [citado en 1 de noviembre de 2017].

ACUEDUCTO. Empresa de acueducto, alcantarillado y aseo de Bogotá: Servicios [En línea] <<http://www.acueducto.com.co/wpsv61/wps/portal> Tarifa consumo de agua> [Citado en 15 de enero de 2018]

ALCALDÍA DE BOGOTÁ, Guía de producción más limpia para el sector curtiembres de Bogotá enfoque en vertimientos y residuos, 2015. p. 19.

ALCALDÍA LOCAL DE FONTIBON. Barrios y UPZ's [En línea:] <<http://www.fontibon.gov.co/content/barrios-y-upzs>> [Citado en 5 de septiembre de 2017]

ARCE, Enrique. Análisis multicriterio para la toma de decisiones. En: Introducción al diseño básico de los procesos químicos. México D.F., 2011. Instituto politécnico Nacional.

ARROYO LÓPEZ, Celia: Efectos de recursos ricos en taninos sobre la biología y las comunidades de los parásitos gastrointestinales en Corderos. Madrid, 2015. Trabajo de grado (Doctor en Biología evolutiva y biodiversidad). Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias biológicas.

BRADY, George., CLAUSER, Henry H. y VACCARI, John. Materials Handbook: An Encyclopedia for Managers, Technical Professionals, Purchasing and Production Managers, Technicians, and Supervisors, Fifteenth Edition. McGraw-Hill, 2002. ISBN: 9780071360760

CADAHIA FERNANDEZ, Estrella: Estudio de la composición tánica de madera, corteza y hojas de Eucalyptus camaldulensis, E. globulus y E. rudis. Madrid, 1995. Trabajo de grado (Doctor en ciencias químicas). Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias químicas. Departamento de química orgánica.

CASTAÑEDA, Yasmín., VARGAS, Rocío., CÉSARE, Mary. y VISITACIÓN, Lizardo. Evaluación y tratamiento de efluentes del remojo convencional y enzimático de pieles, por precipitación de proteínas y coagulación. En: Revista de la sociedad

química del Perú. Vol. 82, no. 4. (Oct-dic de 2016). p. 7 [citado en 10 de abril de 2018]. Disponible en Scientific electronic library online (SciELO).

CHURATA CORDOBA, Miguel Ángel. Curtición de pieles. Tacna – Perú. Universidad nacional Jorge Basadre Grohmann. Facultad de ciencias. 2003 p. 28 – 30.

CODENSA. Hogares: tarifa de energía Codensa [en línea] <<https://www.codensa.com.co/hogar/tarifas>> [citado en 16 de enero de 2018]

CONDORI VALENCIA, Rosa: Curtición vegetal de piel de alpaca (vicugna pacos wedd) con extracto tánico de tola (parastrephia lepidophylla) y sábila (aloe vera). Puno, 2015. Trabajo de grado (Ingeniero agroindustrial). Universidad Nacional del Altiplano. Facultad de ciencias agrarias. p. 22.

COVINTONG, Tony. Collagen and skin structure. En: Tanning Chemistry - The Science of Leather. Cambrigde: The Royal Society of Chemistry, 2009. p. 3 – 8.

DIKEMAN, Michael. y DEVINE, Carrick. Encyclopedia of Meat Sciences (2nd Edition). Elsevier, 2014. [En línea] <<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpEMSE0003/encyclopedia-meat-sciences/encyclopedia-meat-sciences>> [consultado en 6 de septiembre de 2017].

ECOCAIMÁN. Nuestra empresa [en línea] <<http://www.ecocaiman.com/ES/index.php/about-us/company-profile>> [citado en 5 de septiembre de 2017]

ENTREVISTA a Luisa Fernanda Abbrescia Sálcido, subgerente de planta de a curtindre Ecocaimán. Bogotá D. C., 16 de marzo de 2017.

HASLAM, Edwin. Chemistry of vegetable tannins. New York: Academic Press, 1966.

ESTADISTICA UNIVERSIDAD DE GRANADA. Diseño factorial en 2 factores [en línea] <<http://wpd.ugr.es/~bioestad/wp-content/uploads/Factorial-dos-factores.pdf>> [citado en 1 de octubre de 2017]

FEEMAN, J.F. Leather Dyes. En: The Chemistry of Synthetic Dyes, Volumen 8. Elsevier, 2012.

FRANKEL, Aída. Manual de tecnología del cuero. Buenos aires: Albartos, 1991. Citado por: PACSI CARCAHUSTO, Gleyli Liliana: efecto del extracto de chirca blanca en el proceso de curtición piel de ovino y piel de alpaca (vicugna pacos) para la obtención de cueros wet- White.

GAIDAU, Carmen. Applicative Chemistry of Tanning Metallic Heterocomplexes. Bucarest: Bentham science publishers, 2013. ISBN: 978-1-60805-744-3. p. 9.

GARRO, Maria Laura: Depilado enzimático conservador del pelo: Injuria química y mecánica de la epidermis para incrementar los procesos difusivos. Ciudad de La Plata, 2012. Trabajo de grado (Doctor en ciencias veterinarias). Universidad de la Plata. Facultad de ciencias veterinarias. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la Universidad nacional de la Plata. <http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/27451/Documento_completo.pdf?sequence=1>.

Glutaraldehyde. En: Chemical Business [serial en línea] Vol. 28 (2014) [citado en 3 de noviembre de 2017]. Disponible en: Master FILE Premier [base de datos en línea].

GRIGG, Gordon. y GANS, Carl. Morphology and physiology of the Crocodylia. En: Fauna of Australia Vol 2A Amphibia and Reptilia. Australian Government Publishing Service, Canberra, 1993. [en línea]. <<http://espace.library.uq.edu.au/view/UQ:9776>> [citado en 16 de marzo de 2018]

GROHMANN, Karen. y HIMMEL, Michael. Advances in protein-derived material. En: CHUM, Helena.: Polymers from Biobased Materials, 1991. ISBN: 978-08-1551-2714.

GUINAMA. Extracto de castaño de indias seco [en línea] <http://www.guinama.com/media/tecnico/80828_FDS%20Ext%20casta%C3%B1o%20indias%20seco%20v02.pdf> [citado en 1 de noviembre de 2017].

HARO CERÓN, Cristian Santiago: comparación de anilinas básicas versus acidas en la tintura de cueros afelpados para la confección de calzado. Riobamba, 2015. Trabajo e grado (Ingeniero en Industrias Pecuarias). Escuela superior politécnica de Chimborazo. Facultad de ciencias pecuarias. p. 15

HOURDEBAIGT, Ricardo., LADE, Juan., LE ROSE, Carmine. y DAMONTE, Daniel. Estudio comparativo de taninos de tara, mimosa y pino como recurtientes. En: INNOTEC [en línea] No. 2 (2007) <<http://ojs.latu.org.uy/index.php/INNOTEC/article/view/23>> [citado en 1 de noviembre de 2017].

INDIGO QUÍMICA. Curtición Wet White [en línea] <http://indigoquimica.net/pdf/biblioteca/medio_ambiente/Curticion_wet_white> [citado en 3 de noviembre de 2017].

INDIGO QUÍMICA. Extracto de mimosa [en línea] <http://www.indigoquimica.net/pdf/productos/productos_ribera/Curtientes/Extracto_Mimosa_GS/Extracto_Mimosa_GS_informacion.pdf> [citado en 1 de noviembre de 2017].

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación – Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. ICONTEC, Bogotá D.C., 2008. (NTC 1486). 36 p.

_____. Referencias bibliográficas – Contenido, forma y estructuras. ICONTEC, Bogotá D.C., 2008. (NTC 5613). 33 p.

_____. Cuero - Ensayos físicos y mecánicos- Determinación de la resistencia al desgarre. Parte 2: Desgarre doble. ICONTEC, Bogotá D.C., 2006. (NTC-ISO 3377-2). 4 p.

_____. Cuero - Método para determinar la temperatura de contracción del cuero. ICONTEC, Bogotá D.C., 1999. (NTC 4683). 4 p.

_____. Referencias documentales para fuentes de información electrónicas. ICONTEC, Bogotá D.C., 1998. (NTC 4490). 23 p.

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE RECURSOS BIOLÓGICOS ALEXANDER VON HUMBOLDT. VIII. Biología y conservación de los Crocodylia de Colombia. Serie Editorial Recursos Hidrobiológicos y Pesqueros Continentales de Colombia. Bogotá D.C.: MORALES, Monica., LASSO, Carlos., DE LA OSSA, Jaime. Y FAJARDO, Alirio. 2013. ISBN: 978-958-8343-87-7. p. 34.

ISAZA, José. Taninos o polifenoles vegetales. Scientia Et Technica [en línea] Año XIII, No 33, (2007) Disponible en: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84903303>> [Citado en 20 de octubre de 2017] ISSN 0122-1701.

ISLAMBEKOV, S., KARIMDZHANOV, A., MAVLYANOV, S. y CHEM, Nat. Vegetable tanning substances. Dependence of the tanning properties of extracts on their composition. En: Springer Link [base de datos en línea]. Vol 26. 1990. Disponible en: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00597841>> [Citado en 20 de octubre de 2017]

JOHE PRODUCTOS QUÍMICOS. Extracto de castaño [en línea]. <http://www.johe.com.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=6&Itemid=70> [citado en 1 de noviembre de 2017].

JOHE PRODUCTOS QUÍMICOS. Extracto de quebracho [en línea]. <http://www.johe.com.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=6&Itemid=70> [citado en 1 de noviembre de 2017].

JOHE PRODUCTOS QUÍMICOS. Extracto de tara [en línea] <http://www.johe.com.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=8&Itemid=20> [citado en 1 de noviembre de 2017].

LATINAMERICAN POST. Colombia: sector de calzado y marroquinería reciben apoyos económicos [en línea] <<https://www.latinamericanpost.com/index.php/es/comercio-2/19541-colombia--sector-de-calzado-y-marroquineria-reciben-apoyos-economicos>> [citado en 31 de marzo de 2018]

LARRAÑAGA, Michael., LEWIS, Richard. y LEWIS, Robert. Hawley's Condensed Chemical Dictionary (16th Edition). New Jersey: John Wiley & Sons, 2016. ISBN: 978-1-118-13515-0.

MÉNDEZ, Ramón., VIDAL, Gladys., LORBER, Karl. y MÁRQUEZ, Fernando. Producción limpia en la industria de curtiembre. Universidad Santiago de Compostela, 2007. ISBN: 9788497507967.

MICHEL, Amanda, Skin deep: an outline of the structure of different skin and how it influences behavior in use. En: HARRIS, Susana; VELDMEIJER, André, Why Leather? The material and cultural dimensions of leather. Sidestone Press, 2014. p. 23.

MIRANDA, Juan José. Gestión de proyectos, Identificación-Formulación-Evaluación: Financiera-Económica-Social-Ambiental. 5th Edición. Bogotá D.C., MM Editores. ISBN: 958-96227-2-0. p. 221.

ORGANIZATION OF AMERICAN STATES. DEPARTMENT OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT. Guía práctica sobre la CITES y los medios de subsistencia: Estudio de caso: Uso sostenible de Caimán Aguja – *Crocodylus acutus* en Cispatá, Colombia. ISBN 978-0-8270-6546-8. p.7.

PACSI CARCAHUSTO, Gleyli Liliana: efecto del extracto de chirca blanca en el proceso de curtición piel de ovino y piel de alpaca (*vicugna pacos*) para la obtención de cueros wet- White. Puno, 2015. Trabajo de grado (Ingeniero agroindustrial). Universidad Nacional del Altiplano. Facultad de ciencias agrarias. p. 24-25.

PARADAIS-SPHYNX. El orden crocodylian, caimán y cocodrilo, reptiles grandes [en línea]. <<https://reptiles.paradais-sphynx.com/informacion/orden-crocodylia.htm>> [citado en 16 de marzo de 2018]

PEKHTASHEVA, Elena L., ZAIKOV, Gennady. y NEVEROV, Anatoly. Biodamage and Biodegradation of Polymeric Materials - New Frontiers. Shawbury: Smithers Rapra Technology, 2012. ISBN: 978-1-84735-751-9. p. 164

PEÑA RODRÍGUEZ, Cristina: Caracterización y estudio de la reactividad de extractos tánicos condensados e hidrolizables. Análisis de las propiedades físico-químicas y mecánicas de resinas fenólicas de tipo Novolaca modificadas con dichos extractos. Donostia/San Sebastián, 2007. Trabajo de grado (Doctora en Ciencias)

químicas). Universidad del País Vasco. Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente.

REYES CASTILLO, Nicolás. y ROJAS SALDAÑA, Isabel Cristina: Desarrollo de una propuesta para el aprovechamiento del agua, proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales en la empresa Ecocaimán S.A.S. a pequeña escala. Bogotá D.C., 2017. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad de América. Facultad de Ingenierías.

ROUETTE, Hans-Karl. Encyclopedia of Textile Finishing. Woodhead Publishing, 2001 [en línea] <<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpETF00001/encyclopedia-textile/encyclopedia-textile>> [citado en 8 de octubre de 2017].

SERPIENTARIO NACIONAL DE COLOMBIA. *Crocodylus acutus* [en línea]. <http://www.serpientesdecolombia.com/crocodylia-2/crocodylidae/crocodylus/crocodylus-acutus/> [citado en 16 de marzo de 2018].

SIENIAWSKA, E. y BAJ, T. Part II: Plant metabolites: their chemistry, Chapter 10. Tannins. En: BADAL MCCREATH, Simon and DELGODA, Rupika. Pharmacognosy: fundamentals, applications and strategies. Academy Press y El Sevier, 2017 [citado en 25 de octubre de 2017]. Disponible en: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012802104000010X>>.

SILVA TEAM. Principales usos del extracto de quebracho [en línea] <<https://www.silvateam.com/es/productos-y-servicios/productos-para-curtiembre/extractos-vegetales/extractos-de-quebracho/principales-usos-del-extracto-de-quebracho.html>> [Citado en 1 de noviembre de 2017].

TANINOS. Tara powder [en línea] <<http://taninos.tripod.com/vtara.html>> [citado en 1 de noviembre de 2017].

THE CITY PAPER BOGOTA. The caiman's cumbia [en línea] <<https://thecitypaperbogota.com/features/the-caimans-cumbia72877/9303>> [citado en 26 de marzo de 2018].

Thumb protector for fishing and method of manipulating fishing line. Inventor: STINCHCOMB, Jeffrey. Fecha de solicitud: 30 de marzo de 2007, Chula Vista. US 20080235843 A1. 2 de octubre de 2008.

TODO DROGA. Extracto vegetal de Quebracho [en línea] <http://www.tododroga.com.ar/mayorista/pfiles/download_pdf/435> [citado en 1 de noviembre de 2017].

VILLA ESCUDERO, Verónica Paulina: curtición de pieles de conejo con la utilización de diferentes niveles de curtiente vegetal mimosa para la obtención de cuero para

encuadernación. Riobamba, 2016. Trabajo de grado (Ingeniera zootecnista). Escuela superior politécnica de Chimborazo. Facultad de Ciencias Pecuarias.

VIRACOCHA MEJÍA, María Isabel: Evaluación del efecto de tres niveles de sulfato de aluminio y extracto de guarango al 20% en la curtición de piel de tilapia roja (*oreochromis sp.*). Provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas, 2015. Trabajo de grado (Ingeniero Agropecuario). Universidad de las Fuerzas Armadas – ESPE. Departamento de ciencias de la vida y agricultura. p. 14.

ZALACAÏM ARAMBURU, Amaya: Estudio de extractos tánicos obtenidos a partir de la hoja de Zumaque (*Rhus coriara L.*). Albacete, 2001. Trabajo de grado (Doctora en Química Agrícola) Universidad Castilla-La Mancha. Departamento de ciencia y tecnología Agroforestal.

ZHENHUA, Tian., CONGHU, Li., LIAN, Duan. y GUOYING, Li. Physicochemical properties of collagen solutions cross-linked by glutaraldehyde En: *Connective Tissue Research* [base de datos en línea] (2014) [citado en 3 de noviembre de 2017]. Disponible en: EBSCO HOST Research Databases.

ANEXOS

ANEXO A.
MATERIALES NECESARIOS PARA EL PROCESO DE CURTICIÓN

- Bata.
- Guantes.
- Botas de caucho.
- Delantal
- Tapabocas.
- Agitador.
- Vasos plásticos.
- Jarras medidoras de 1 y 2 l.
- Baldes de diferentes volúmenes.
- Perforador.
- Pita.
- Cronómetro.
- Termómetro de 100°C.
- Densímetro de 35° Boumé.
- Papel Indicador de pH.
- Probetas 5mL y 100 ml.
- Pipetas de diferentes mediciones: 10 ml y de 0.1 a 1 ml.
- Ganchos de grapa.
- Tablas de secado.

**ANEXO B.
RESULTADOS DE LOS ENSAYOS A Y B TEÑIDOS EN COLOR
AMARILLO, AZUL Y ROJO**

Imagen A1. Color Amarillo sellaset

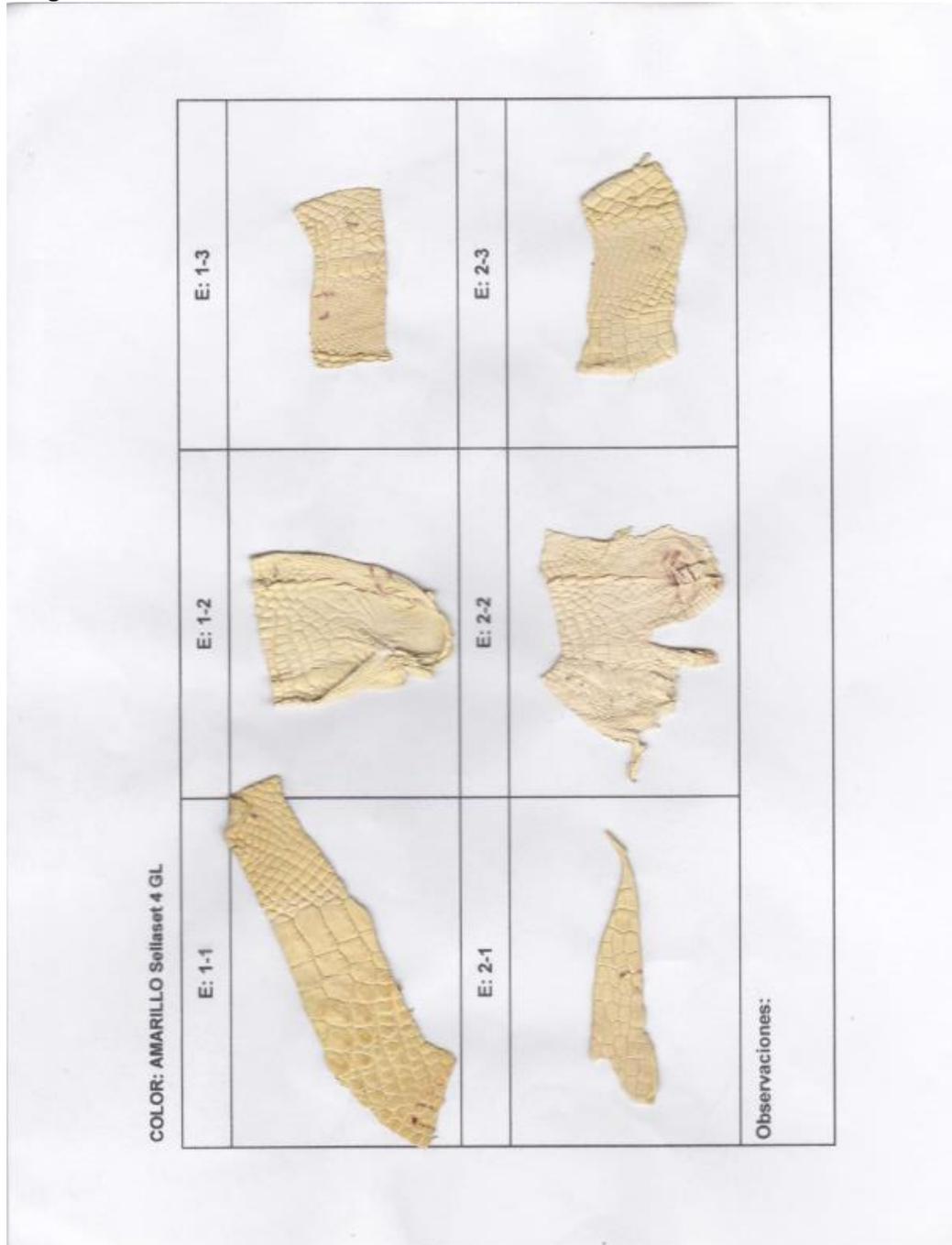


Imagen A2. Color Azul

COLOR: AZÚL			
E: 1-1		E: 1-3	
E: 1-2		E: 2-2	
E: 2-1		E: 2-3	
Observaciones:			

Imagen A3. Color Rojo H

COLOR: ROJO H			
E: 1-1		E: 1-3	
E: 1-2		E: 2-3	
E: 2-1		E: 2-2	
Observaciones:			

ANEXO C. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS A Y B PARA LA TEMPERATURA DE RETRACCIÓN.

Imagen B1. Recortes de cuero del Ensayo A, antes de entrar en contacto a temperaturas de 50, 60 y 70°C.

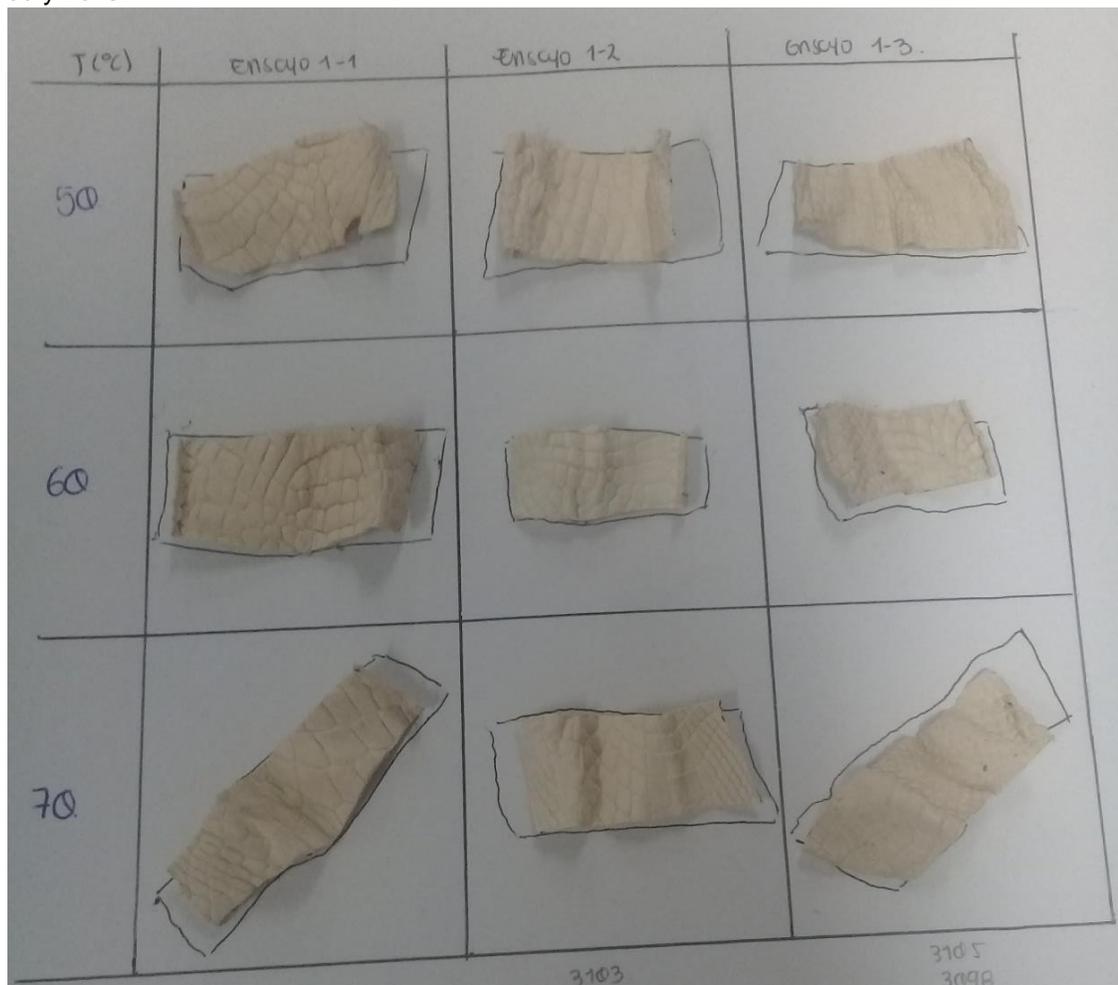


Imagen B2. Recortes de cuero del Ensayo A, después de entrar en contacto a temperaturas de 50, 60 y 70°C.

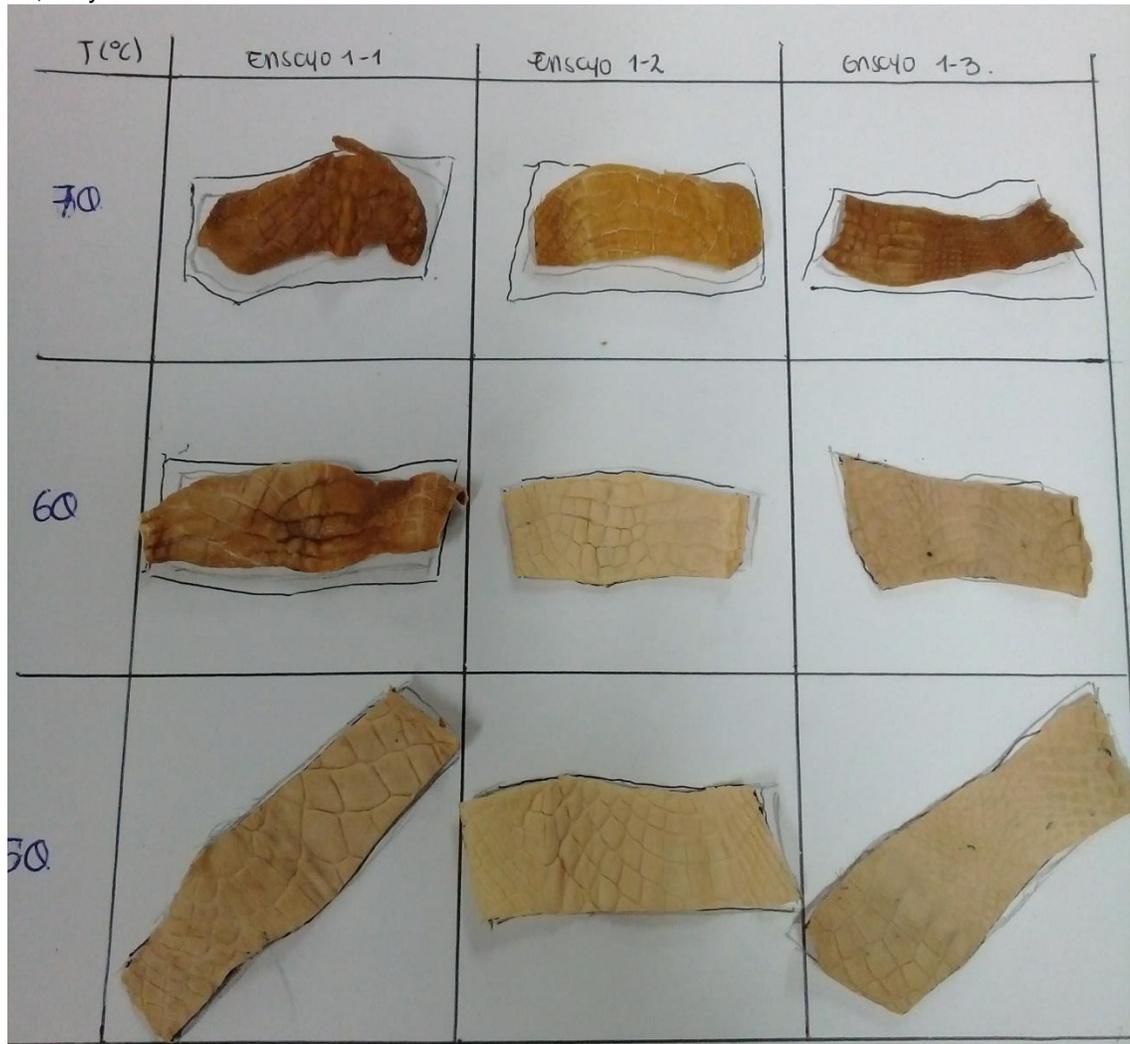


Imagen B3. Formas de la silueta Ensayo A, antes y después de entrar en contacto con agua a temperaturas de 50, 60 y 70°C

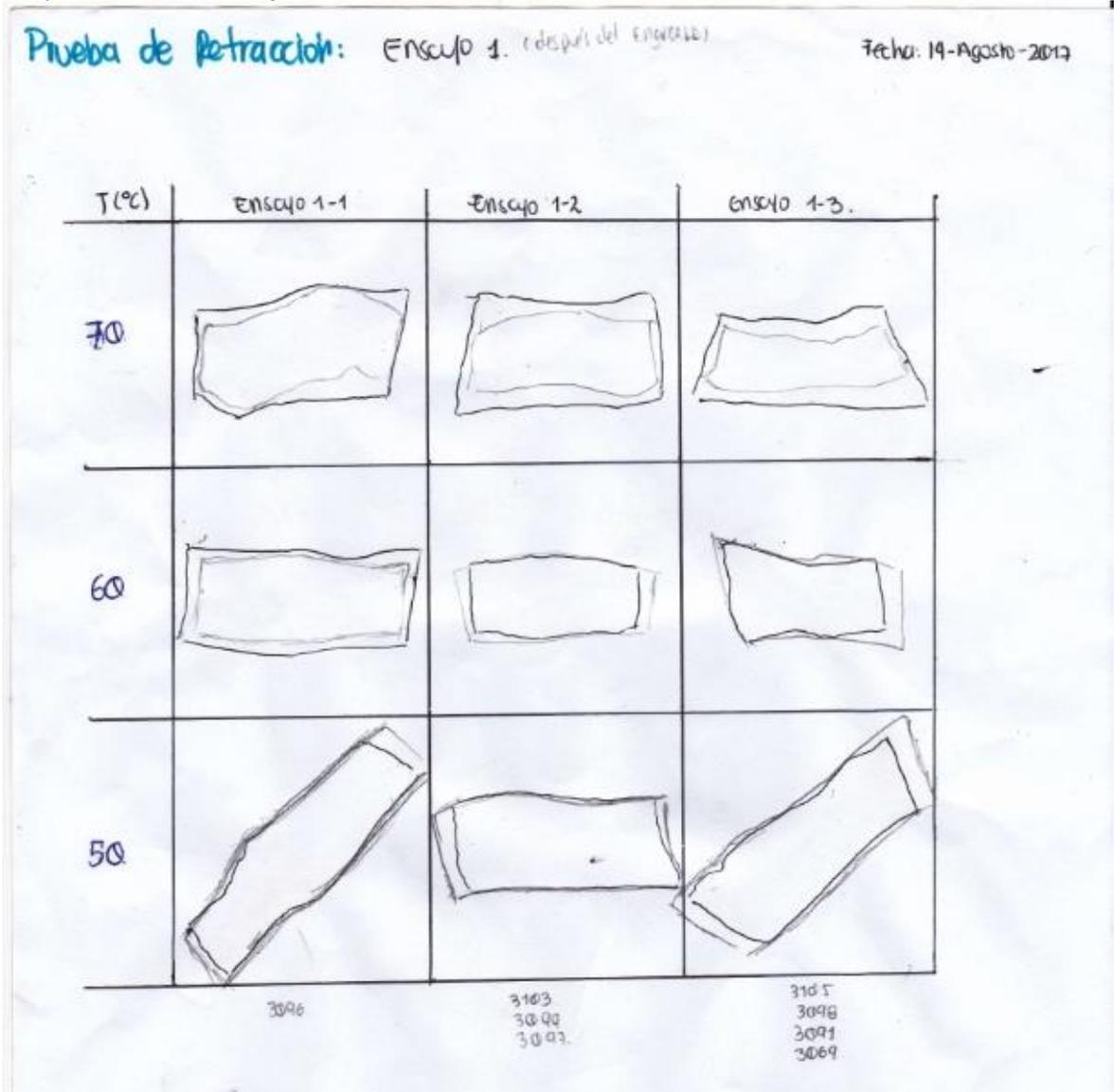


Imagen B4. Recortes de cuero del Ensayo B, antes de entrar en contacto a temperaturas de 50, 60 y 70°C.

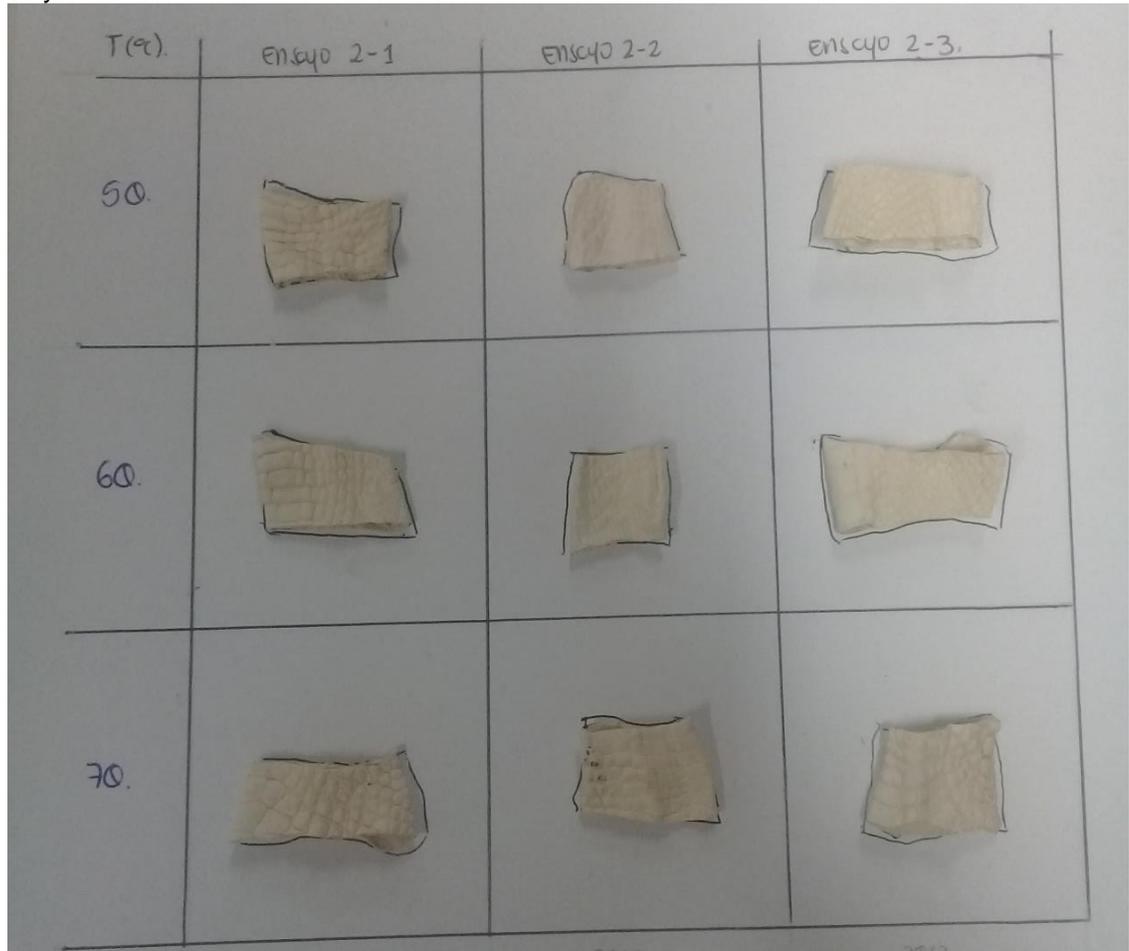


Imagen B5. Recortes de cuero del Ensayo B, después de entrar en contacto a temperaturas de 50, 60 y 70°C.

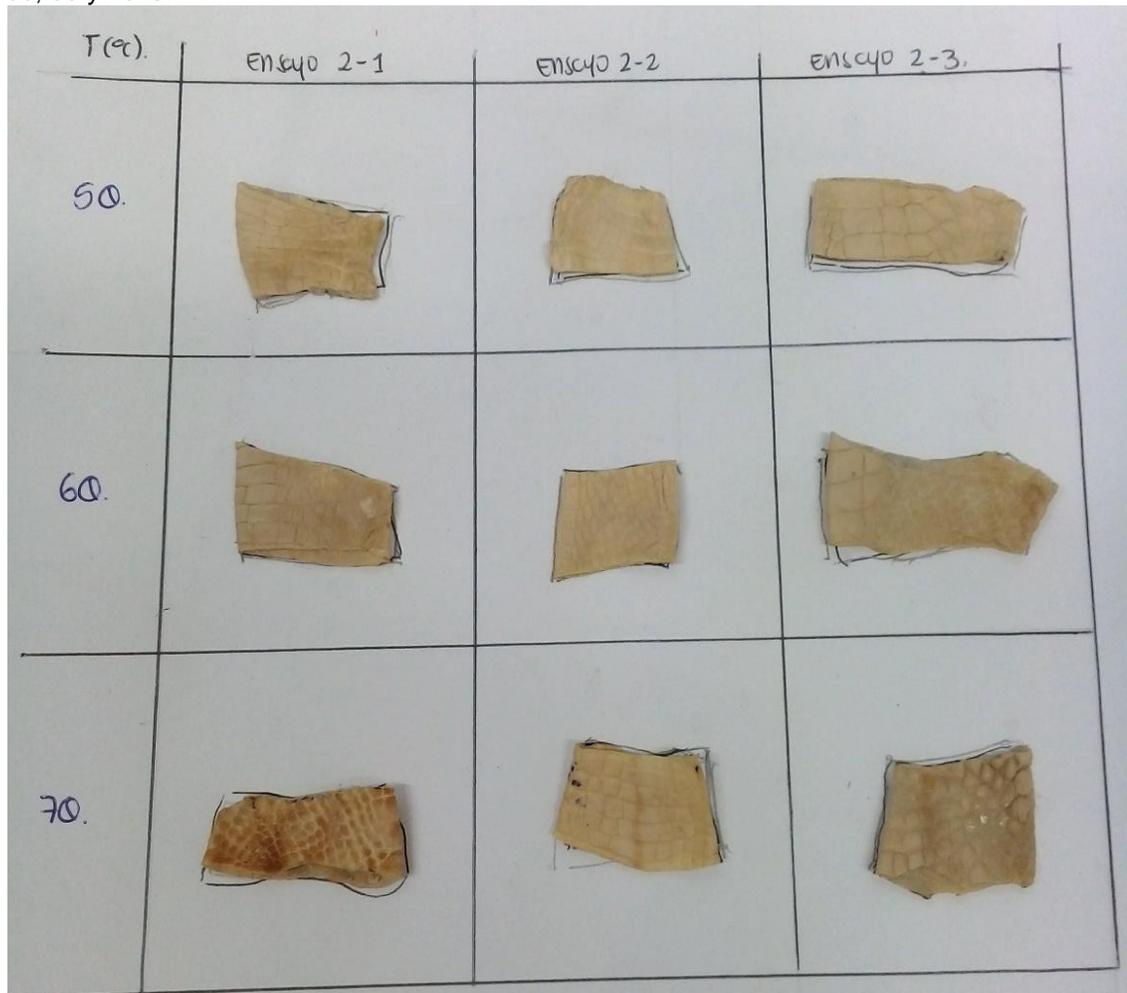


Imagen B6. Formas de la silueta Ensayo B, antes y después de entrar en contacto con agua a temperaturas de 50, 60 y 70°C

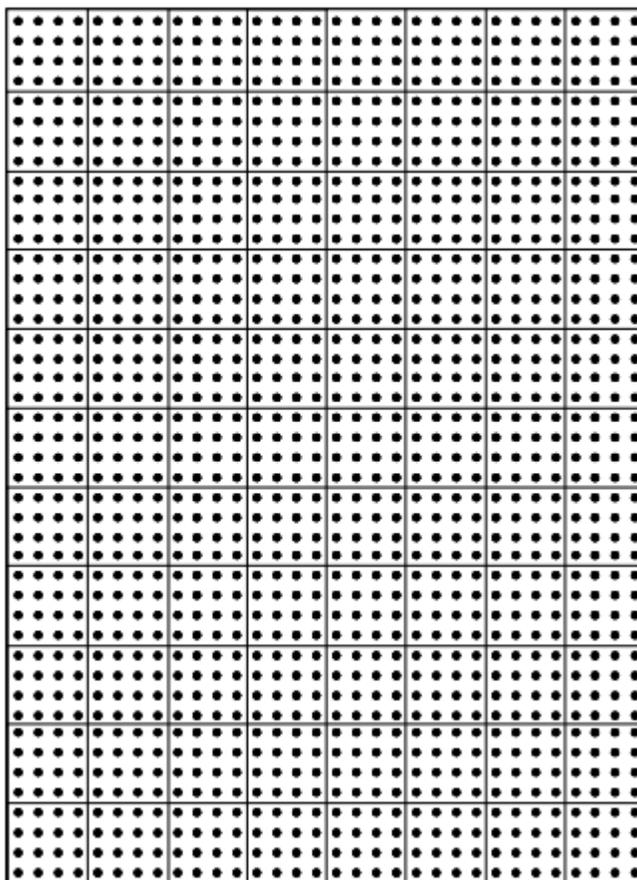
Prueba de Retracción: ENSAYO 2. (después del engrase) Fecha: 14-AGOSTO-2017

T(°C)	ensayo 2-1	ensayo 2-2	ensayo 2-3.
50.			
60.			
70.			

ANEXO D. EXPLICACIÓN MÉTODO DE MALLA DE PUNTOS PARA CALCULAR ÁREAS IRREGULARES.

Con el objetivo de calcular el área irregular de las siluetas el antes y después del cuero al estar en contacto con las temperaturas de 50, 60 y 70°C, se hace uso del método de malla de puntos, en el que se utiliza una de una plantilla como la que se muestra a continuación (imagen):

Imagen C1. Plantilla malla de puntos.



Fuente: SERBI. Manual de ejercicios de laboratorio. Fotogrametría y fotointerpretación [en línea] <<http://www.serbi.ula.ve/serbiula/librose/pva/Libros%20de%20PVA%20para%20libro%20digital/Manual%20fotogrametria.pdf>> [citado en 10 de noviembre de 2017]

Sobre la plantilla se dibuja la forma de la figura a la cual se va a calcular el área, después se cuentan los puntos completos que quedaron dentro de esta, cada punto tiene una dimensión de 1 cm², cuando el cuadro no está completo y se tiene la medida de medio cuadro, se le asigna un valor de 0,5 cm², en el caso en el que el perímetro de la figura sea $\frac{3}{4}$ del cuadro, se le da un valor igual a 0,75 cm².

**ANEXO E.
INFORME DE RESULTADOS CEINNOVA, PRUEBA DE RESISTENCIA
AL DESGARRE: DESGARRE DOBLE.**



LABORATORIO DE PRUEBAS Y ENSAYOS
INFORME DE RESULTADOS
LAB 6317
CEINNOVA registro de marca según resolución No. 35368 - SIC

Ciudad y fecha de emisión: Bogotá D.C **Noviembre 20 de 2017**

Formato FTO – LAB – 002 – Versión 23 de 2013 -02-25	Página 1 de 2
---	---------------

El presente informa sobre resultados obtenidos al analizar producto terminado, accesorios o elementos para la industria del calzado, cuero o afines, no implica juicio sobre partes o productos diferentes a los evaluados y es **válido solamente** para las muestras descritas en el numeral 5 e identificadas como se establece en el numeral 8. **Así mismo, el informe no implica ningún fallo sobre productos diferentes a los analizados y que suministre y/o evalúe la empresa identificada como C.I ECOCAIMAN SAS.**

Los resultados se consideran como propiedad del solicitante y sin autorización previa **CEINNOVA** se abstendrá de comunicarlos a un tercero. El control, manejo o posible uso inadecuado del presente documento será responsabilidad de la empresa identificada como **C.I ECOCAIMAN SAS**; se deja explícito que únicamente bajo autorización escrita de **CEINNOVA** el presente informe de resultados puede ser reproducido.

Se sugiere que el solicitante verifique el contenido del informe, previo a los trámites que realizará con el presente documento; en caso de oposición o duda con respecto a los resultados reportados, **CEINNOVA** dispone un procedimiento para atender las quejas o reclamos que el solicitante estime conveniente aclarar; para tal caso **CEINNOVA** conserva muestra testigo por espacio de 45 días hábiles a partir de la fecha de emisión del informe de resultados; sin embargo , como solicitud explícita del solicitante, la totalidad de remanente de muestras se devuelve (incluye partes evaluadas) y, por tanto, a partir de ese momento, **CEINNOVA** no queda con evidencia del material evaluado y suspende inmediatamente cualquier responsabilidad al respecto.

VALIDEZ DEL DOCUMENTO: Completo, total páginas TRES (cada una lleva "sello seco") y firmado en estado original							
Fecha de recepción	AÑO	MES	DÍA	Fecha análisis	AÑO	MES	DÍA
	2017	11	08		2017	11	15
Lugar de expedición:	Bogotá D.C						
Muestra de expedición:	Luisa Fernanda Abbrescia Salcedo (Remisión 2017-11-08). ECOCAIMAN SAS						
Toma de Muestras:	Las muestras han sido libremente elegidas y enviadas por el solicitante bajo sus propias normas y criterios.						

LABORATORIO DE PRUEBAS Y ENSAYOS
INFORME DE RESULTADOS
LAB 6317
CEINNOVA registro de marca según resolución No. 35368 - SIC

TABLA No 1 – RESULTADOS EN EL ENSAYO DE LA RESISTENCIA AL DESGARRE: DESGARRE DOBLE – NORMA NTC-ISO- 3377-2: 2006-09-22						
Determinación de la resistencia al desgarre en cueros, por el método de desgarre doble.						
Principio de ensayo: Se coloca una probeta rectangular la cual cuenta con una abertura en la parte central, se someten unas probetas de cuero a un esfuerzo tensil para propagar la abertura, determinando la resistencia en Newton con una Máquina de Ensayos de Tensión, Se registra la fuerza máxima ejercida durante el desgarre de la probeta.						
Equivalencia con la Norma:	ISO -3377-2					
Acondicionamiento:	Tiempo (h): 24	Temperatura (°C): 23± 2	Humedad(%HR):50 ±5			
RESULTADOS						
VARIABLE	ENSAYO EA-1	ENSAYO EA-2	ENSAYO EA-3	ENSAYO EB-1	ENSAYO EB-1	ENSAYO EB-1
Espesor en mm	1,25	1,44	1,03	1,13	1,5	1,22
Fuerza promedio sentido largo	60,6N 421 1N/cm	60,6N 459,1N/cm	60,6N 419 N/cm	60,6N 413 N/cm	60,6N 457,1N/cm	60,6N 402,7 N/cm
Fuerza promedio sentido perpendicular	88,8N 523 N/cm	88,8N 572,8N/cm	88,8N 547 N/cm	88,8N 503 N/cm	88,8N 525,1N/cm	88,8N 498,3 N/cm
Desgarre promedio de los dos sentidos	472 N/cm	516 N/cm	483 N/cm	458 N/cm	491 N/cm	451 N/cm
Nota: Según la norma NTC 2216 El requisito <u>mínimo</u> es de 70N/cm para un calibre de 1,-1,6mm						


WILMAR HERRERA GIL
 Director de Laboratorio

Fuente: laboratorio CEINNOVA. Resultados de resistencia al Desgarre: Desgarre Doble. [Documentos Internos] Bogotá D.C., 15 de noviembre de 2017.