

T-UES.
1506
C352
1993
Ej. 2

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



**USO DE ENZIMAS PROTEOLITICAS EN EL DEPILADO DE
PIELES Y SU INCIDENCIA EN LA REDUCCION DE LA
CONTAMINACION PRODUCIDA POR TENERIAS**

TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR

NELLY ADELA CASTILLO MACHUCA
VERONICA LISET MENA RAMIREZ

PARA OPTAR AL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO



ABRIL DE 1993

15100157
15100959

SAN SALVADOR,

EL SALVADOR,

CENTROAMERICA.

Recibida: 18/05/93





THE STATE OF TEXAS, COUNTY OF DALLAS

BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared _____

known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument,

and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

Given under my hand and seal of office this _____ day of _____, 20____.

My Commission Expires _____

Notary Public in and for the State of Texas

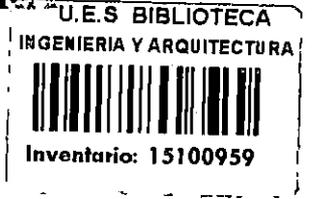
My Office is located at _____

My Commission Number is _____

100

NOTARIAL PUBLIC STATE OF TEXAS
My Commission Expires _____
My Office is located at _____
My Commission Number is _____

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA**



**TRABAJO DE GRADUACION PREVIO A LA OPCION AL GRADO DE
INGENIERO QUIMICO**

**USO DE ENZIMAS PROTEOLITICAS EN EL DEPILADO DE
PIELES Y SU INCIDENCIA EN LA REDUCCION DE LA
CONTAMINACION PRODUCIDA POR TENERIAS**

PRESENTADO POR

**NELLY ADELA CASTILLO MACHUCA
VERONICA LISET MENA RAMIREZ**

TRABAJO DE GRADUACION APROBADO POR

COORDINADORA : ING. DELMY DEL CARMEN RICO PEÑA

ASESOR : ING. CARLOS ROBERTO OCHOA CORDOVA

SAN SALVADOR, ABRIL DE 1993.





UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR : DR. FABIO CASTILLO FIGUEROA

SECRETARIO GENERAL : LIC. MIRNA ANTONIETA PERLA DE ANAYA

FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA

DECANO : ING. JUAN JESUS SANCHEZ SALAZAR

SECRETARIO : ING. JOSE RIGOBERTO MURILLO CAMPOS

ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



DIRECTORA : ING. DELMY DEL CARMEN RICO PEÑA

AGRADECIMIENTOS

Por este medio expresamos un profundo sentimiento de gratitud a las Instituciones y personas que a continuación mencionamos, con especial dedicación, porque sin su aporte no hubiese sido posible la realización de este trabajo:

TENERIA SALVADOREÑA

ING. JOSE ROBERTO NUILA

DON MARIÒ FLORES Y PERSONAL TECNICO Y ADMINISTRATIVO DE LA TENERIA SALVADOREÑA

DON ROBERTO ALLEN

ING. JOSE LUIS RODRIGUEZ

ING. DELMY DEL CARMEN RICO PENA

ING. CARLOS ROBERTO OCHOA

LIC. VICTOR MANUEL SEGURA

ING. GUSTAVO NERY IRAHETA

ING. FERNANDO TEODORO RAMIREZ

SR. JAIME ORLANDO MUNOZ

SR. ROBERTO ANTONIO RAMIREZ

SR. FELIPE RIVERA ZAMBRANA

SR. RONALD MILTON VENTURA

SR. EDUARDO GUTIERREZ

ING. MARITZA ORANTES

ING. LUIS CARLOS AMAYA

ING. EDWIN ANTONIO RIVAS

LIC. NELSON MARTINEZ

PERSONAL DEL LABORATORIO DE FISICA NUCLEAR.
DEPARTAMENTO DE FISICA. UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR.

ING. MANUEL ENRIQUE ZA VALETA

LIC. VICTOR NAPOLEON MINA BONILLA

LABORATORIO Y PERSONAL TECNICO DE A.N.D.A. SECCION NORTE

FAMILIA RAMIREZ ESCOBAR
FAMILIA ESCOBAR PANAMEÑO
SR. OSCAR VIANA
SRA. ROSARIO DE HERRERA
SR. RODOLFO MENDOZA

Particular agradecimiento a los compañeros de OMEGA Educación:
ROBERTO, FELIPE Y RONALD, quienes apoyaron con su entusiasmo la
realización de este trabajo de graduación.

DEDICATORIA

- A DIOS TODOPODEROSO :** Por haberme dotado de luz y sabiduría en la búsqueda de mis ideales.
- A MIS PADRES :** **CARLOS Y RAFAELA**, que con su apoyo e infinito amor constituyen el ejemplo que me impulsa al camino del éxito.
- A NILSON :** Quien con su ternura y comprensión suavizó la ardua tarea de elaboración de tesis, siendo mi apoyo completo durante mi formación profesional.
- A MIS HERMANOS :** **CARLOS GUILLERMO, MARLENE, KARLLA Y RUBENCITO** por su cariño y apoyo.
- A REBEQUITA Y ALEJANDRA MARIA :** Por llenar de ternura y alegría los momentos difíciles.
- A MIS ABUELOS Y TIOS:** Con singular cariño.
- A MIS FAMILIARES Y AMIGOS :** Como testimonio de estimación y respeto.

NELLY ADELA

DEDICATORIA

- A DIOS TODOPODEROSO** : Por haberme guiado, protegido y colmado de infinitas bendiciones.
- A MIS PADRES** : **OSCAR MAURICIO Y ANA GLORIA**, por la confianza, paciencia y apoyo incondicional, lo mismo que por su incalculable amor para con su primer nietecita.
- A MI ESPOSO** : **CARLOS**, a quién amo entrañablemente dándome una dicha inmensa por estar siempre conmigo y que sin su apoyo y paciencia sin límites no hubiera sido posible la finalización de este trabajo. Le doy gracias a Dios por ponerte en mi camino porque has sido la bendición más grande que ha llegado a mi vida.
- A MI ALEJANDRITA** : mi pedacito de cielo, que sin su presencia nuestra casa sería, oscura, triste y sin luz y ahora finalizando este trabajo trataré de reponer todo el tiempo que te he privado de mi presencia dándote mucho miyon miyon.
- A TOTITA** : A quién quiero tanto por su buen humor, su sinceridad y sus frescos deseos de vivir, gracias por sacrificar horas, días y salidas para cuidar a Alejandrita y que pudiera de esta manera, terminar esta pesadilla.

- A LA GLORY** : Por su buen sentido de ver la vida y por los cuidados y el amor con que le llenás el corazón a mi Ale.
- A MAURY** : el ejecutivo sensacional, por su apoyo y motivación en lo profesional, dándole gracias a Dios por premiarte con una buena esposa.
- A MAMA YULY** : mi viejita querida, quién con su amor de madre alivio y me motivó en todos los momentos de mi vida, y lo continua haciendo cuidando con todas sus limitaciones a mi Alejandrita pleítista.
- A TIA ENITA** : Mi mamita brava y regañona, pero quién se ha sacrificado mucho por hacernos tan felices con su presencia.
- A TIO ARMANDO** : Por la nobleza de sus sentimientos
- A MAMA TINITA** : Por sus oraciones diarias para que Dios nos proteja, por su inmenso amor que supo manifestarnos y por sus sabios consejos.
- A LA GABITA Y
A PEDRITO** : Mi niña linda del Guada, gracias por divertirnos con tantas ocurrencias. Y vos Pedro esperando que sigás siendo tan aplicado y buen estudiante como siempre

VERONICA LISET

RESUMEN

El proceso de curtiembre utiliza grandes cantidades de agua, que al ser desechadas a los ríos ocasionan severos problemas de contaminación a los recursos hídricos, por lo que, en la búsqueda de soluciones al problema, se plantea el uso de "sustancias sustitutas" de los químicos tradicionalmente empleados; dentro de estas soluciones se estudia la aplicación de proteasas en diferentes etapas de la curtiembre: remojo, pelambre y macerado. En este estudio se enfocó a las enzimas en el pelambre y para ello se utilizó el preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX de la compañía NOVO NORDISK de Dinamarca; el cual tiene una actividad selectiva sobre las proteínas interfibrilares de la piel, actuando en un medio netamente alcalino.

La etapa experimental de depilado de pieles se desarrolló completamente en las instalaciones de la Tenería Salvadoreña y se desglosó en tres series de trabajo:

- Primera serie, en la que se evaluó calidad de las pieles depiladas.
- Segunda serie, en la que se realizaron los análisis de las aguas de desecho, y
- Tercera serie, que consistió en la repetición y verificación de calidad de pieles depiladas y los análisis de las aguas de desecho.

La aplicación del preparado enzimático NUE 0.6 MPX osciló en el rango recomendado por la casa distribuidora, el cual es de 0.15% a 0.4% con respecto a peso de pieles húmedas a depilar, sustituyendo parcialmente los químicos comúnmente empleados (sulfuro y sulfhidrato de sodio) desde 0% hasta un 50%. El proceso

que sirvió de base a los cambios fue el tradicional, que para el presente trabajo tuvo los siguientes valores:

- Hidróxido de calcio. 4%
- Sulfuro de sodio 2.5%
- Sulfhidrato de sodio 0.5%
- Agua 200%

Con la aplicación del preparado enzimático los valores aplicados para el proceso tradicional fueron modificados de acuerdo a la cantidad empleada de éste, a excepción de la cal y el agua que se fijaron en 3% y 200% respectivamente.

Los datos experimentales mostraron que en las diferentes pruebas realizadas se obtenían pieles de muy buena calidad como, también, en los análisis de sus aguas de desecho se observó a medida que se incrementaba el uso del preparado enzimático en los ensayos, una considerable disminución numérica en los parámetros evaluados como contaminantes; así el proceso tradicional reportó valores mayores a 15,000 ppm de DBO, mientras que la prueba con 0.4% de enzima NUE 0.6 MPX daba 1,060 ppm de DBO, lo que muestra una clara diferencia de valores en este parámetro de contaminación; esta tendencia a disminuir también la muestran los demás parámetros evaluados en las aguas de desecho.

Con respecto a la calidad de la piel, el análisis estadístico cualitativo corrobora que no hay diferencias entre las pieles de las diferentes pruebas y el método tradicional, por lo que el cuero terminado cumple con los requisitos exigidos por la tenería.

Después de estudiar todos los datos y análisis realizados se recomienda la aplicación enzimática en el pelambre, específicamente en 50% de sales de azufre (que equivale a 1.25% de sulfuro de sodio y 0.25% de sulfhidrato de sodio) y 0.30% de enzima NUE 0.6 MPX.

INDICE

CONTENIDO	PAG.
INTRODUCCION	XVI
I.- La Industria de cueros en El Salvador.....	1
1.1 Las tenerías y su efecto en el medio ambiente.....	3
II.- Proceso de elaboración de cueros.....	6
2.1 Histología y composición química de la piel.....	6
2.2 Método tradicional de elaboración de cueros.....	9
III.-Aplicación de enzimas en la curtiembre de cueros...	39
3.1 Etapas de la curtiembre en las que se aplican enzimas comerciales.....	40
3.1.1 Etapa de remojo de pieles.....	41
3.1.2 Etapa de depilado de pieles.....	41
3.1.3 Etapa de macerado de pieles.....	44
IV.- Etapa Experimental de depilado de pieles.....	48
4.1 Método tradicional de depilado de pieles.....	50
4.2 Método aplicado utilizando el preparado comercial NUE O.6 MPX.....	51
4.3 Análisis cualitativo de la piel depilada.....	53
4.4 Realización de la primera serie de ensayos de depilado de pieles.....	55
4.5 Realización de la segunda serie de ensayos y análisis de las aguas de desecho.....	57
4.5.1 Análisis de las aguas de desecho procedentes de los diferentes ensayos de depilado de pieles.....	57
4.6 Evaluación estadística de resultados.....	63

4.7 Tercera serie de pruebas de depilado de pieles.....	64
4.7.1 Análisis estadístico de la tercera serie de datos.....	71
- Observaciones.....	72
- Conclusiones.....	74
- Recomendaciones.....	77
- Referencias Bibliográficas.....	79
- Apéndices.....	83
- Apéndice A : Antecedentes de contaminación.....	84
- Apéndice B : Tipos de cuero.....	87
- Apéndice C : Evaluación estadística de resultados de depilado de pieles.....	90
C.1: Encuesta de calidad del depilado de pieles.....	91
C.2: Respuestas de aceptabilidad de las pieles depiladas.....	92
C.3: Evaluación estadística cualitativa.....	105
- Apéndice D : Marchas de laboratorio para aguas de desecho.....	109

INDICE DE CUADROS

CUADRO 1.1	: Ubicación y volúmenes de producción de las tenerías de El Salvador.....	3
CUADRO 3.1	: Preparados comerciales utilizados en la etapa de remojo de pieles.....	42
CUADRO 3.2	: Preparados enzimáticos comerciales para la etapa de depilado de pieles.....	45
CUADRO 3.3	: Acción comparativa de enzimas bacteriales y pancreáticas en la etapa de macerado de pieles.....	46
CUADRO 3.4	: Preparados enzimáticos comerciales para la etapa de macerado o rendido de cueros.....	47
CUADRO 4.1	: Rangos de aplicación de las sustancias tradicionalmente empleadas para el depilado de pieles.....	50
CUADRO 4.2	: Ensayos preliminares de depilado de pieles utilizando combinaciones enzima-sales de sulfuro y sulfhidrato de sodio y una proporción constante de hidróxido de calcio de 3%.....	56

CUADRO 4.3	: Variación del sulfuro de sodio (Na_2S), sulfhidrato de sodio (NaHS) y enzima NUE 0.6 MPX empleados en los diferentes ensayos con 3% de hidróxido de calcio constante.....	58
CUADRO 4.4	: Resultado de los análisis de las aguas de desecho procedentes del área de depilado de pieles.....	60
CUADRO 4.5	: Porcentajes de sales de azufre y enzima NUE 0.6 MPX seleccionados para el análisis final por triplicado.....	65
CUADRO 4.6	: Resultado de los análisis de las aguas de desecho de los diferentes ensayos correspondiente a la tercera serie.....	67
CUADRO 4.7	: Demanda Bioquímica de Oxígeno de las aguas de desecho de los ensayos correspondientes a la tercera serie.....	68

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1	:	Estructura de la piel.....	7
FIGURA 2.2	:	Etapas del proceso de elaboración de cueros.....	10
FIGURA 2.3	:	Batán de prueba.....	16
FIGURA 2.4	:	Equipo de depilado y dar hierro a mano.....	18
FIGURA 2.5	:	Equipo de depilado y dar hierro a máquina.....	19
FIGURA 2.6	:	Máquina de descarnado de pieles.....	20
FIGURA 2.7	:	Máquina de dividido de pieles.....	21
FIGURA 2.8	:	Técnico de la Tenería Salvadoreña mostrando el lado flor de la piel ya dividida.....	22
FIGURA 2.9	:	Operario de la etapa de cromado.....	28
FIGURA 2.10	:	Cuero en la máquina de secado	35
FIGURA 2.11	:	Sección de acabado de cueros.....	36

INTRODUCCION

Las tenerías son las industrias en las que se procesan pieles animales para convertirlas en cuero; práctica que consume grandes cantidades de agua, la que posterior a su uso es lanzada a los ríos conteniendo diversos materiales químicos y orgánicos que se convierten en serios problemas al ecosistema. En este proceso una de las etapas más contaminantes es el pelambre, debido a las sustancias químicas que emplea, situación que lleva a investigar la posible sustitución parcial de éstas por proteasas, especialmente el preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX que posee diversas ventajas, tanto de proceso como ecológicas ya que mejora la calidad de la piel depilada, reduce apreciablemente, en cantidad, diversas sustancias contaminantes en el agua de desecho y disminuye el tiempo de trabajo de esta etapa.

Como en El Salvador no existen antecedentes de estudios en tenerías y su efecto contaminante, ni planteamientos de soluciones ante esta problemática, se incentivó el desarrollo del presente trabajo de investigación sobre el uso de enzimas proteolíticas en el depilado de pieles y su incidencia en la reducción de la contaminación producida por tenerías, que es directamente aplicado a la industria nacional.

CAPITULO I

LA INDUSTRIA DE CUEROS EN EL SALVADOR

Las tenerías o curtiembres son las fábricas que poseen la capacidad de convertir las pieles frescas de ganado vacuno, porcino y otros animales de sangre caliente y ciertos reptiles como culebras, iguanas o garrobos, en un producto terminado conocido como cuero, considerado de suma importancia comercial ya que es la materia prima para elaborar calzado, carteras, cinchos, marroquinería y otros artículos propios para el ser humano.

Estas fábricas como todas las industrias húmedas, utilizan grandes cantidades de agua para la producción de cuero, y una vez utilizada en el proceso, es vertida como agua de desecho, sin aplicar un tratamiento previo, incrementando de ésta manera la contaminación y sus efectos destructivos a lo largo de todo el recorrido que tome el río.

En El Salvador se estima que funcionan alrededor de 40 tenerías, las que se clasifican en Artesanales e Industriales, puede observarse (cuadro 1.1) que las tenerías artesanales producen una cantidad reducida de cueros por mes, en comparación con las tenerías industriales que abastecen el mercado nacional y que algunas de ellas exportan pieles a la región centroamericana (Nuila, 1992).

De acuerdo a la capacidad instalada de cada tenería en particular, se sabe que el monto de producción total, supera al monto de pieles arrojadas por el destace de reses en los rastros nacionales, lo que indica que, la cantidad de reses destazadas no satisface las necesidades industriales, por lo que algunas tenerías

importan pieles procedentes de Estados Unidos, Guatemala y México (Sandoval, 1991).

Una diversificación muy selectiva de algunas tenerías industriales, es la práctica de curtir pieles de reptiles, como de serpientes, iguanas, garrobos y de mamíferos no tradicionales como de conejos y cabras; éstas no se procesan a nivel industrial debido al control ecológico que restringe la destrucción de algunas de las especies mencionadas y debido a que el producto terminado posee un alto valor adquisitivo, por lo que el mercado consumidor es muy reducido (MAG, 1990).

En el cuadro 1.1 puede observarse que las tenerías ubicadas en la zona occidental, específicamente en el departamento de Santa Ana tienen el mayor volumen de producción equivalente a 81,000 cueros/mes; seguidas de las tenerías del departamento de La Libertad con un volumen de producción de 54,000 cueros/mes; en el de San Salvador las tenerías contabilizadas poseen un volumen de producción de 46,650 cueros/mes; en los demás departamentos los volúmenes de producción son menores de 13,000 cueros/mes. Según los datos arriba mencionados el mayor número de tenerías (y sus respectivos volúmenes de producción) se ubican en la región occidental y central, localizándose menor cantidad en un sector geográfico de mayor extensión como lo es la zona oriental; se desconocen las variables que inciden en esta situación, así como los factores que afectan el crecimiento y estabilización de este tipo de empresas en este importante sector. Una investigación de mercado daría respuesta al respecto.

N O

[CUADRO 1.1] UBICACION Y VOLUMENES DE PRODUCCION DE TENERIAS DE EL SALVADOR.

TENERIAS	UBICACION	Volúmen de Producción cueros/mes*
El Búfalo	Santa Ana	26,000
San Miguel	Santa Ana	32,000
Alvarez	Santa Ana	5,000
La Sirenita	Santa Ana	18,000
ADOC	La Libertad	50,000
Tenerías y Textiles	La Libertad	4,000
Salvadoreña	San Salvador	25,000
Mejía	San Salvador	4,000
Santaneca	San Salvador	1,150
Urania	San Salvador	12,000
Americana	San Salvador	1,500
Los Almedros	San Salvador	3,000
Achinca	La Paz	200
Dominguez	La Paz	250
Orantes	La Paz	150
Cornejo	La Paz	300
San Jorge	San Vicente	13,000
El Rosario	Usulután	100
Pineda	Usulután	7,000
Volumen de producción total por mes		176,650 202,650

* Los volúmenes de producción son cantidades promedios de información recolectada en El Ministerio de Salud, en La Administración Nacional de Acueductos y Alcantarillados (ANDA) y en la casa comercial CIBA GEIGY, 1992.

Studi aqui

AM LAS TENERIAS Y SU EFECTO EN EL MEDIO AMBIENTE

Las tenerías o curtiembres se califican como industrias húmedas y como tales descargan grandes volúmenes de aguas de desecho saturadas de residuos químicos, que son encausadas a los ríos inmediatos a las mismas, lo que redunda en un mayor problema

de contaminación de los recursos hídricos que escasean cada vez más y que, de hecho, genera un desbalance en el ciclo biológico como la destrucción de la flora y fauna acuática, las que se ven privadas del oxígeno necesario que se concentra en degradar materias contaminantes de dichas aguas las que también son portadoras de un pH mayor que el establecido para que las condiciones de vida se mantengan; además debido a la cantidad de desechos con que los manantiales son cargados, su corriente pierde energía y agota su capacidad de autopurificarse, fenómeno que no solo daña un área específica sino todo el sector que recorre arrastrando la contaminación hasta llegar al mar. ^{NO} [El volumen de agua desechado varía con las tenerías, pero se calcula que aproximadamente se gastan 50 galones de agua por cuero procesado, valor que puede tener diferencias de acuerdo al peso y tipo de las pieles a procesar (Nuila, 1992).] ^{NO}

Dentro del proceso de elaboración de cueros se estima (ver sección 2.2) que las etapas más contaminantes corresponden al pelambre debido a la cal, sulfuro y sulfhidrato de sodio y las sustancias orgánicas residuales presentes en la misma; el desencalado, por las sales de amonio empleadas en esta etapa y, la curtición al cromo, que desecha sales de cromo (III).

^{NO} [Investigaciones realizadas a nivel mundial para determinar el grado de contaminación procedente de tenerías y la forma en que perjudican al medio ambiente, han concluido y comprobado que las aguas residuales de este tipo de industrias son portadoras de sulfuros (que provienen de la etapa de depilado), alta alcalinidad, alto contenido de compuestos orgánicos en solución (fundamentalmente albúmina parcialmente degradada procedente del pelambre y del rendido) además contiene sales inorgánicas (sodio, calcio sulfatos y sulfitos) (Bayer 1980); que son causantes de serios estragos por alteración al ecosistema.]

^{NO} [En el apéndice A se muestran algunos parámetros que indican la magnitud de la contaminación causada por la industria de elaboración de cueros.]^{NO}

^{NO} [Es importante destacar que los productos químicos utilizados en el pelambre pueden sustituirse parcialmente por enzimas proteolíticas específicas para el depilado, las cuales han sido investigadas en Europa; aplicadas en gran escala en Inglaterra, con resultados satisfactorios de producción (CIBA GEIGY, 1990), lo que constituye los antecedentes en este proyecto de investigación en el cual se presentan los resultados de la aplicación enzimática en el pelambre además de la incidencia de las mismas en la contaminación causada por las aguas de desecho de la etapa de depilado de las tenerías en El Salvador.]

CAPITULO II

PROCESO DE ELABORACION DE CUEROS.

Es indispensable realizar una breve introducción sobre los diversos componentes estructurales de la piel para comprender con mayor claridad el método tradicional de curtiembre, el cual consiste en obtener un producto terminado conocido como cuero, todo esto pretende entender la función enzimática en el proceso de depilado; mejorando así la calidad del cuero y minimizando en parte la contaminación de las aguas de desecho.

En la definición más sencilla de piel, esta se expresa como: "La membrana semipermeable que cubre el cuerpo de los humanos y los animales" (Alvin Nason, 1970), teniendo particular interés en este trabajo la piel animal, específicamente la del ganado vacuno y porcino.

2.1.- HISTOLOGIA Y COMPOSICION QUIMICA DE LA PIEL

Histológicamente, todos los mamíferos tienen similitud en la estructura de la piel, la que presenta las tres capas siguientes: a) la epidermis, b) el corium, c) la endodermis (figura 2.1) donde:

- a) EPIDERMIS, es la capa más superficial y constituye el 1% del espesor, está compuesta principalmente por la capa córnea, la capa grano y la capa mucosa, las que en la etapa del pelambre son eliminadas completamente, junto con el pelo.
- b) EL CORIUM, conocido también como cutis, corión o dermis es el segmento de mayor importancia industrial en la elaboración del cuero y constituye aproximadamente el 85% de la piel. El

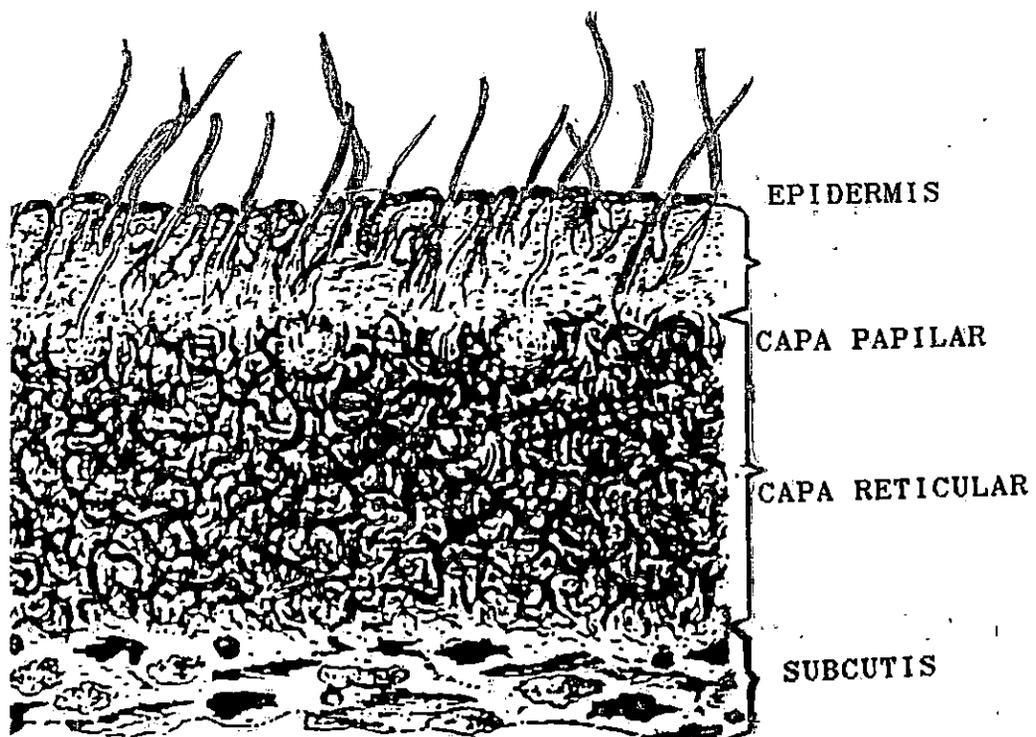


FIGURA 2.1 : ESTRUCTURA DE LA PIEL (BAYER, 1980)

corium se divide en dos partes:

La capa papilar, que representa entre el 20 y 50% del corium, limita con la epidermis a través de un tejido constitutivo en su mayoría por colágeno, que en el ámbito de tenería se le conoce como flor.

La capa reticular, ubicada debajo de la capa papilar constituye el soporte de las propiedades mecánicas del cuero acabado. Representa entre el 80 y el 50 % del corium.

La frontera entre ambas capas aloja a las glándulas sudoríparas y los bulbos pilosos, los cuales son los causantes de uniones insuficientes que pueden provocar la soltura de la flor en el cuero terminado. La flor se define en el ámbito de tenerías, como el lado de depilado en el cual se han eliminado la epidermis y el pelo, constituyendo la parte de mayor importancia comercial.

- c) LA ENDODERMIS, llamada también hipodermis, tejido subcutáneo o subcutis, representa el 14% restante de la piel, y constituye el enlace de los músculos y es eliminado en los proceso de descarnado y dividido (Bayer, 1980; CIBA GEIGY, 1990).

Además de las estructuras mencionadas es importante hacer referencia a los elementos básicos que componen la piel, los cuales son: agua (65%), materia proteica (33%), sustancias minerales (0.5%), grasas (res y ternera 2%). Dentro de los que se les confiere especial atención a las proteínas que se ven afectadas con la aplicación de proteasas; que se dividen en dos tipos diferentes: 1.- materia proteica no fibrosa, que contiene las albúminas, globulinas y melanina (que son eliminadas durante el proceso de

remojo y pelambre); y 2.- la materia proteínica fibrosa, constituida por el colágeno, la elastina y la queratina (CIBA GEIGY, 1990).

La queratina se encuentra formando parte del pelo, las uñas, los cuernos y la epidermis y es eliminada básicamente en el remojo y depilado de las pieles, mientras que la elastina es eliminada en el proceso de pelambre y descarnado; el colágeno, es la principal sustancia sólida del tejido conjuntivo y se encuentra constituido por fibras, fibras elementales, fibrillas, cadenas péptidas y aminoácidos que constituyen el cuero, producto final de la curtiembre.

Se ha comprobado que los curtientes y engrasantes que se utilizan en el procesamiento de pieles, son fijados a nivel de fibrillas. El colágeno es el mayor componente del corium ya que constituye el 99% del mismo y el 1% restante lo representa la elastina.

Una vez descrita la estructura de la piel y planteada la importancia del corium en la fabricación de cueros, se procede a explicar ampliamente el proceso tradicional para la elaboración del mismo.

2.2. METODO TRADICIONAL DE ELABORACION DE CUEROS.

Este método consiste en todas aquellas etapas y procesos que conllevan a la obtención del cuero como producto terminado listo para su venta, el cual constituye materia prima esencial para elaborar otros artículos muy demandados; las etapas comprendidas en el proceso se esquematizan en la figura 2.2.

Las primeras 8 etapas, desde el recibido de pieles hasta el

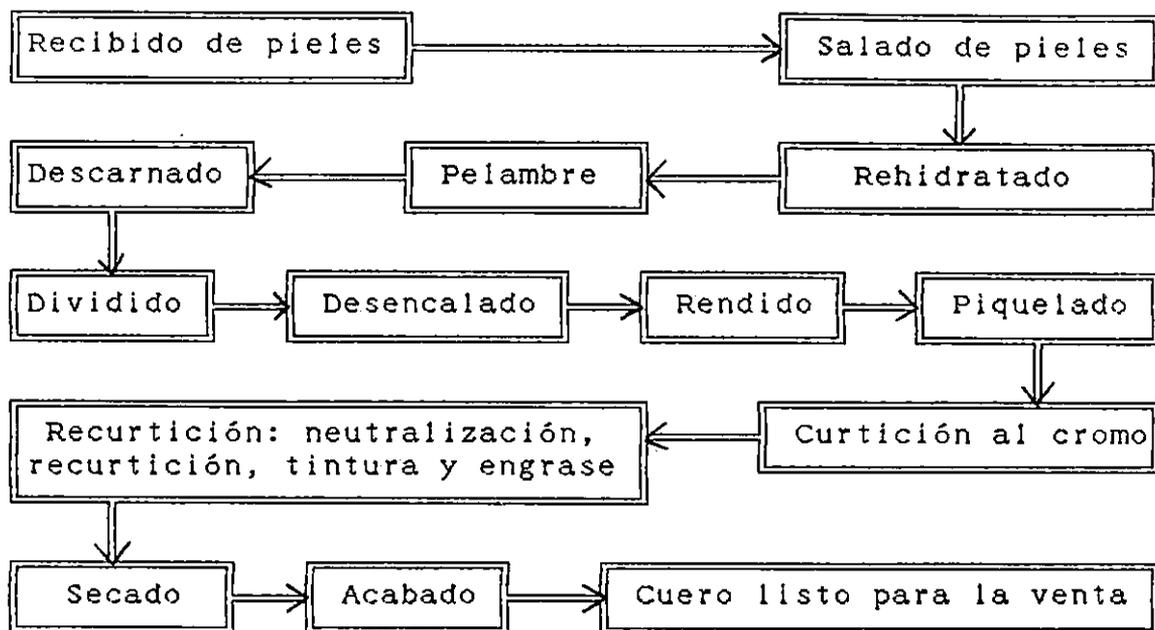


FIGURA 2.2 : ETAPAS DEL PROCESO DE ELABORACION DE CUEROS.

rendido, constituyen el primer bloque del proceso conocido con el nombre de RIBERA cuya acción está encaminada a preparar la piel para efectos de curtición, sección del proceso que da origen al producto conocido como piel en tripa. De esta sección se obtiene entre el 80-90% de agua residual (en cantidad) si el proceso incluye el curtido al cromo; pero si se utiliza el curtido vegetal, el agua de vertido oscila entre 70% y 80% lo que indica una considerable disminución de contaminantes en el segundo caso.

A continuación se presenta una descripción general de cada una de las etapas de la elaboración de cueros.

2.2.1. RECIBIDO

Etapa en la cual se trata la piel desollada y sangrada procedente del destazadero la cual, se pesa y se paga por libras, después de haberla desorillado y dividido a la mitad.

2.2.2. SALADO

Paso continuado al anterior orientado a conservar el buen estado de la piel, a través de la adición de sal (NaCl) en la superficie interna de la misma, la que debido al poder antimicrobiano y deshidratante, evita la descomposición de la piel, facilitando su clasificación para su correspondiente almacenamiento.

Además de este tipo de conservación de pieles, existen otros, como lo son el secado o deshidratación y el secado-salado conocido también como curado. En el primero se elimina la humedad por evaporación, generalmente se realiza al aire libre puesto al sol. El secado-salado, como su nombre lo indica es una combinación de ambos métodos para obtener la piel lista para su

conservación. Ninguno de los métodos mencionados anteriormente ofrece ventajas sobre los otros, por lo que la selección de cualquiera de los tres para la conservación de las pieles es indiferente, aunque la práctica demuestra la preferencia por el salado.

2.2.3. REHIDRATADO DE PIELES

Denominado también remojo, se realiza con el objetivo de devolver a la piel la humedad perdida durante su conservación, a fin de restaurarle sus características de piel fresca. En esta etapa se eliminan en gran parte sangre, suciedad, grasa remanente, sal y otras sustancias solubles. La duración de ésta es variable y depende en gran manera del tipo de conservación utilizado; en nuestro medio, el tiempo destinado a esta etapa oscila entre 12 y 24 horas; y se realiza en tinas o pilas en las cuales se introduce la piel en agua a temperatura ambiente, con el propósito de disminuir el tiempo de trabajo y evitar daños en la piel; además, se introducen algunos químicos que aceleran la humectación y que, también actúan como bactericidas. Posteriormente las pieles se dejan escurrir para luego pesarlas y continuar con la siguiente etapa.

2.2.4. PELAMBRE

El objetivo de esta etapa es eliminar el pelo de la piel, los productos químicos que se utilizan cumplen lo anterior ya sea destruyéndolo totalmente o soltándolo de la epidermis; posteriormente son fácilmente eliminados por medios mecánicos. Simultáneamente a la eliminación del pelo se produce un hinchamiento apreciable en la estructura fibrosa y se emulsiona parcialmente la grasa de la piel.

El pelambre puede realizarse de diferentes formas, donde la principal variante la constituyen las sustancias químicas empleadas, seguidas del tipo o forma de carga con que se hagan las mismas en el batán de depilado. Los químicos que más se utilizan son el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), sulfuro de sodio (Na_2S) y/o sulfhidrato de sodio (NaHS), este último hincha menos, pero se introduce más profundamente en la piel a depilar, otra sustancia que suele aplicarse es el carbonato de calcio (CaCO_3). Raras veces se emplean pelambres de amina (sulfato de dimetilamina con Hidróxido de calcio), pelambres de oxidación con clorito sódico (NaOCl_2), o los "Pelambres puros de cal blanca", estos últimos permiten obtener una especial blandura y finura de flor, por lo que a veces se utiliza como "calero" después de un depilado cal-sulfuro de sodio; otro pelambre poco frecuente lo constituye el de embadurnamiento, en el cual se aplica por el lado carne una pasta a base de hidroxido de calcio, sulfuro de sodio y un espesante (por ejemplo caolín), lo que permite después de unas horas la fácil remoción del pelo de manera mecánica y sin daño alguno, por lo que este proceso es aplicado básicamente a la piel de oveja, para proteger la lana.

En el proceso tradicional el aflojamiento del pelo se debe a los iones OH^- del Hidróxido de Calcio en el baño de apelmbrado; se considera que únicamente puede lograrse un depilado eficiente si el pH del baño es de 11 como mínimo; el aflojamiento del pelo tiene lugar cuando se logra una destrucción mínima de la queratina de la epidermis. El Sulfhidrato Sódico sólo tiene poder depilante en presencia de iones OH^- , o sea empleado conjuntamente con hidroxido de calcio u otros hidróxidos.

Una desventaja que presentan todos los métodos mencionados anteriormente, es la presencia de residuos químicos en las aguas de desecho procedentes de la etapa de depilado, las cuales

generalmente son descargadas a los ríos inmediatos a las tenerías o curtiembres por lo que son causantes de gran parte de la contaminación proporcionada a los recursos hídricos. Por esta razón son muy importantes, aunque poco o nada utilizados, los pelambres con enzimas y los que contienen compuestos orgánicos de azufre, que se denominan " Pobres en sulfuros ", éstos presentan su mayor ventaja, desde el punto de vista ecológico, en que su utilización disminuye la presencia de sustancias contaminantes en las aguas de desecho (Bayer, 1980).

En El Salvador el pelambre tradicional se realiza básicamente con hidróxido de calcio, sulfuro y sulfhidrato de sodio y para garantizar la calidad del producto obtenido es conveniente controlar las siguientes variables:

- a) Peso y tipo de la piel a depilar: el peso está relacionado directamente con el tiempo de vida del animal, mientras que el tipo de piel se refiere a la clase del cual procede (res, cerdo, cabra, oveja, etc.).
- b) Tipo y forma de carga al batán de trabajo: estos dependen básicamente de la clase y cantidad de químicos a utilizar, tomados en base a peso de piel húmeda.
- c) Temperatura: El proceso de depilado se realiza a temperatura ambiente (24° C - 30° C); pero también puede incrementarse el rango de trabajo (hasta aproximadamente 40° C).
- d) Oferta de productos químicos: se refiere a la calidad de los reactivos químicos con los que se trabaja.
- e) Tiempo de operación: este está íntimamente relacionado con todos los parámetros anteriores, pero generalmente, su

duración oscila entre 12 y 14 hr de trabajo; un dato importante que debe considerarse y tomarse en cuenta antes del depilado es la cantidad de sulfuros que ha de utilizarse, puesto que esto causa variación en el pelambre con respecto a pelo eliminado (Bayer, 1980): si la concentración de sulfuros con respecto al peso de la piel húmeda es arriba del 1% (calculado como producto al 60%) la destrucción del pelo es inminente; a concentraciones bajas (como 0.1 - 0.2%) el pelo se conserva y solamente se suelta para poder eliminarlo fácilmente por medios mecánicos.

El depilado de pieles se realiza en batanes, conocidos también como bombos o tambores (figura 2.3), muy pocas veces se utilizan molinetas o máquinas de curtición divididas en segmentos y en tenerías artesanales se realiza en tinas.

Cuando el pelo no es destruido debe entonces eliminarse, ya sea a máquina o manualmente (figuras 2.4 y 2.5 respectivamente), aprovechando de esta manera eliminar también restos de epidermis que hayan quedado presentes de los pasos anteriores. Cuando el pelo es completamente eliminado, ya sea destruido o de manera mecánica, indica que la piel ya esta lista para el descarnado, a este proceso es al que se le conoce como DAR HIERRO.

2.2.5. DESCARNADO

En esta etapa se elimina el tejido subcutáneo residual (carne) presente en la piel depilada, esto puede hacerse a mano o a máquina como se observa en la figura 2.6.

En la Tenería Salvadoreña al desecho que se obtiene en esta etapa se le denomina " güiriche " el cual es rico en grasa y, sin embargo, es considerado basura, no dándosele un uso posterior como

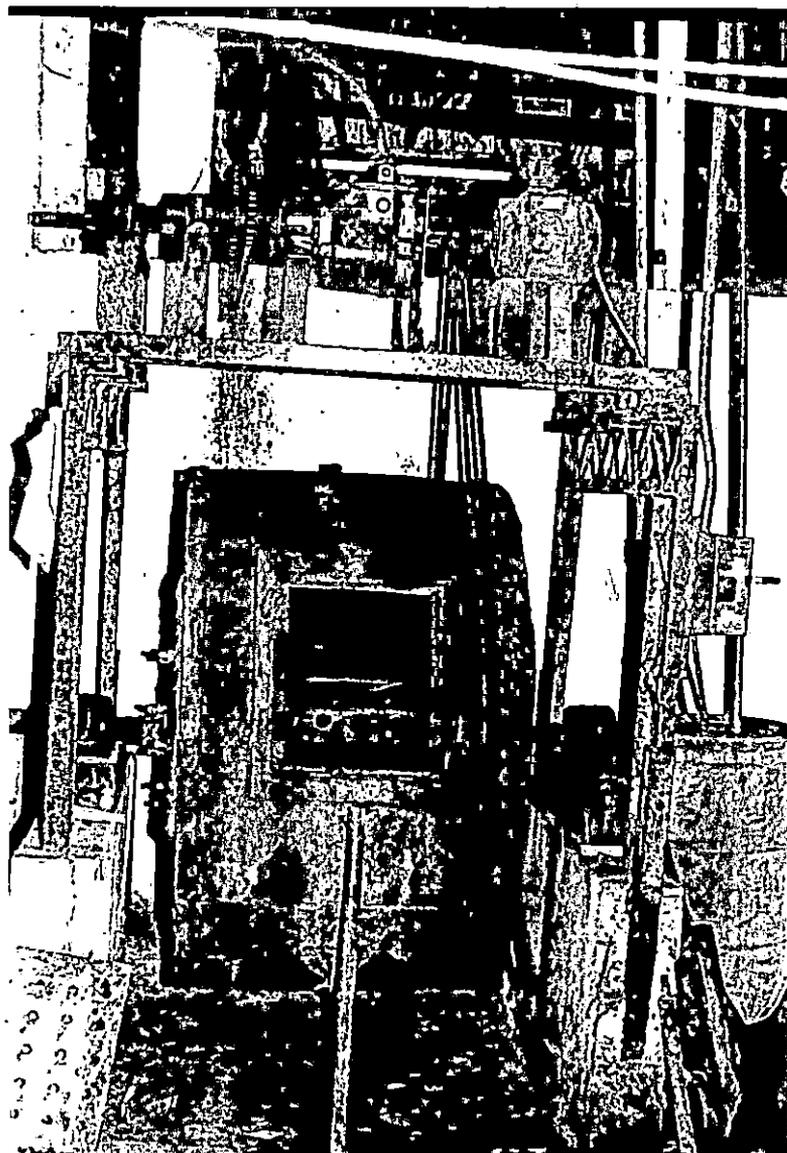


FIGURA 2.3 : BATAN DE PRUEBA (CORTESIA DE TENERIA SALVADOREÑA, 1993)

se hace en otros países, en los cuales la recuperación de éstas permite su utilización en la industria jabonera.

2.2.6. DIVIDIDO

El grosor de la piel es muy importante para la obtención de determinado tipo de cuero, así, si la piel es demasiado gruesa para un propósito específico es necesario dividirla, esto se consigue con la máquina de dividir (figura 2.7), de donde se obtienen dos tipos de pieles: el dividido de flor correspondiente al lado superior, y el dividido de carne correspondiente al lado inferior, conocido comúnmente como carnaza; los cuales continúan manufacturándose por separado. De estos dos tipos de pieles, el que posee mayor importancia comercial es el lado flor (figura 2.8), ya que es el lado que proporciona cueros de mejor calidad, mientras que la carnaza es considerada como un subproducto, del cual se elaboran zapatos de costo relativamente barato.

En esta etapa del proceso se obtiene la piel en tripa, la cual una vez pesada proporciona el peso en tripa del cual se deducen las dosis adecuadas de productos químicos requeridos para los procesos siguientes.

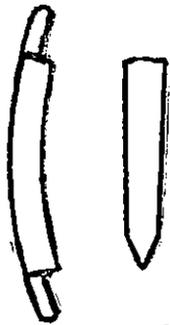
Posterior al dividido es probable, aunque poco frecuente " dar hierro ", ya sea a mano o a máquina, sobre el lado flor. Con este proceso se elimina suciedad, raíces del pelo, pigmentos de la piel, etc.; para luego pasar a la siguiente etapa del proceso.

2.2.7. DESENCALADO

Se define como la eliminación de hidróxido de calcio adherida o absorbida por la piel en la etapa de depilado e incluye tanto a la que se encuentra en las partes exteriores como a la existente en

CUCHILLA PARA DEPILAR

CUCHILLA PARA DAR HIERRO



ROMO



SEMIROMO

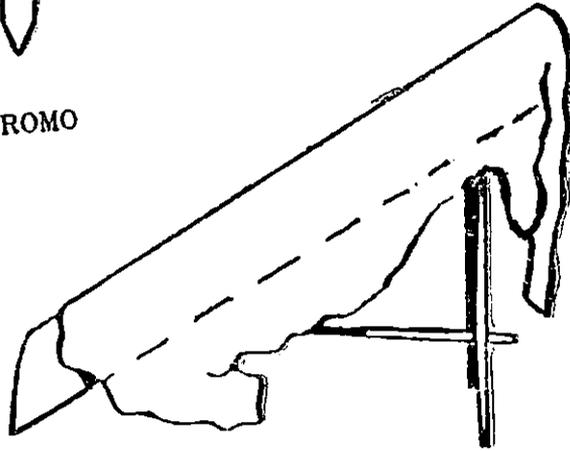
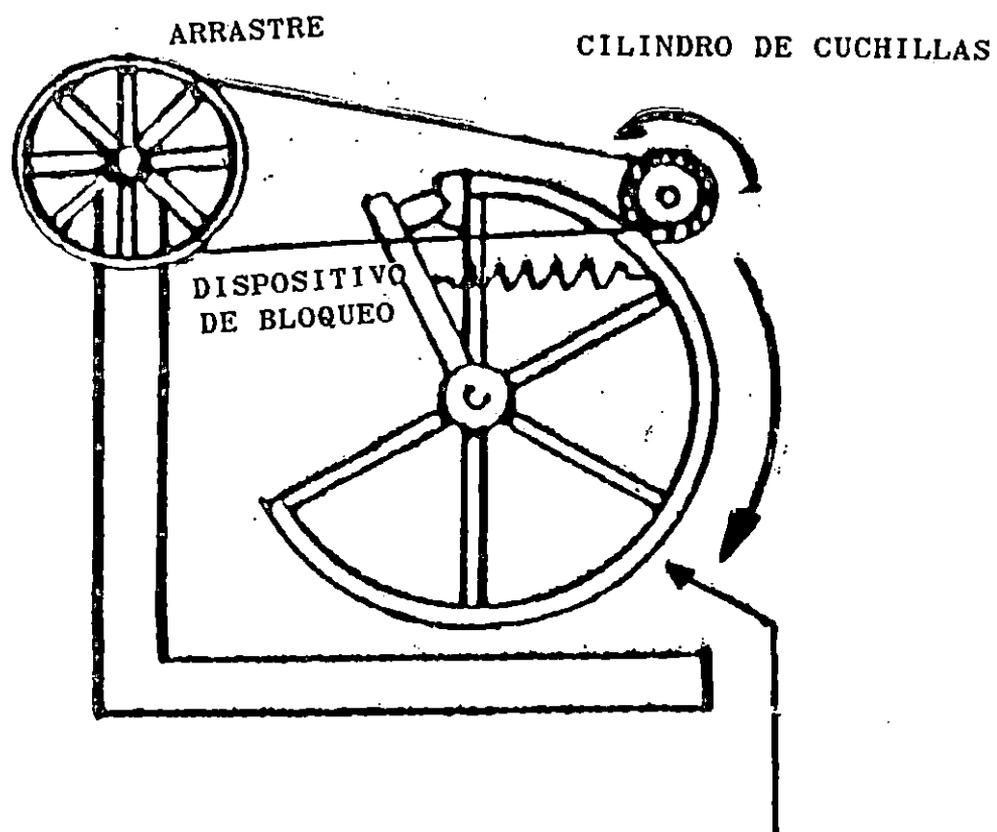
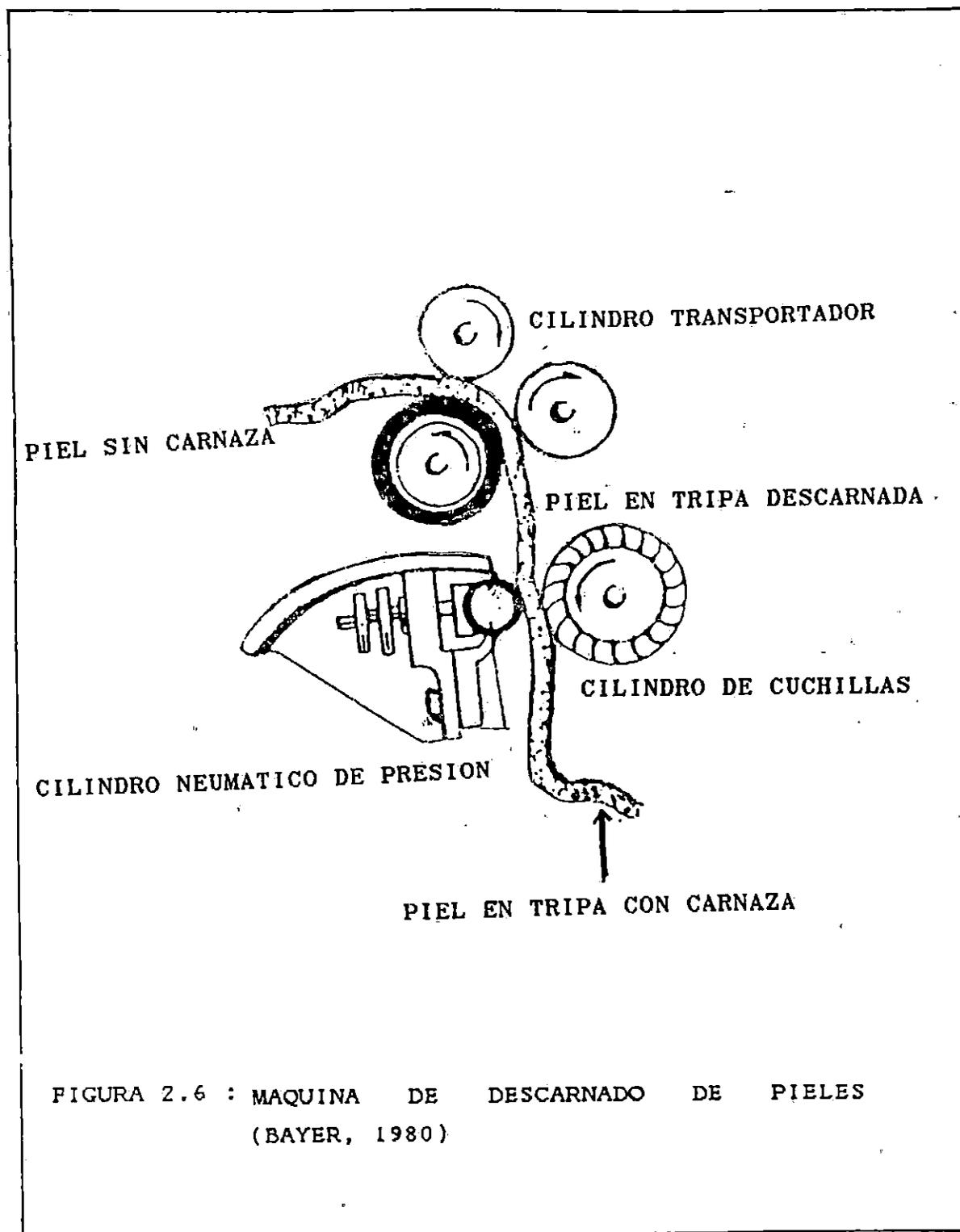


FIGURA 2.4 : EQUIPO DE DEPILADO Y DAR HIERRO A MANO
(BAYER, 1980)



TAMBOR PARA COLOCAR LAS PIELES

FIGURA 2.5 : EQUIPO DE DEPILADO Y DAR HIERRO A MAQUINA
(BAYER, 1980)



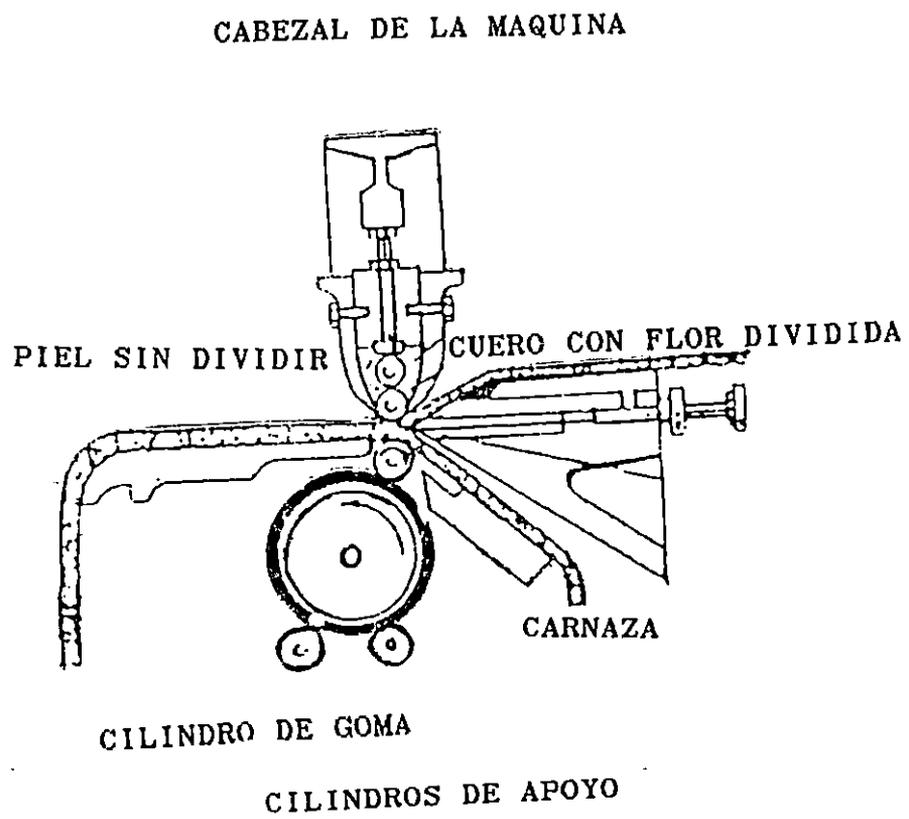


FIGURA 2.7 : MAQUINA DE DIVIDIDO DE PIELES
(BAYER, 1980)



FIGURA 2.8 : TECNICO DE LA TENERIA SALVADOREÑA MOSTRANDO EL LADO FLOR DE LA PIEL YA DIVIDIDA (Foto cortesía de la Tenería Salvadoreña, 1993).

los espacios interfibrilares, la cual en algunos casos se encuentra combinada con el colágeno.

Para poder efectuar el desencalado se utilizan generalmente sales y ácidos orgánicos, los cuales neutralizan las sustancias químicas del pelambre volviéndolas solubles en agua para así eliminarlas con un lavado posterior. Entre las sustancias más utilizadas se mencionan los ácidos: acético, láctico y butírico y las sales de amonio (tales como el cloruro de amonio y el sulfato de amonio). Sustancias que además de neutralizar contribuyen a disminuir el hinchamiento de la piel, proporcionando un pH óptimo para la siguiente etapa.

La comprobación de como transcurre el desencalado se realiza utilizando un indicador, el cual generalmente es una solución alcohólica de 0.1% de fenolftaleína, esta cambia a color rojo ante la presencia de sustancias alcalinas (en este caso el hidróxido de calcio), lo que indica un desencalado incompleto en esa zona. El desencalado es total al no existir cambio de color alguno. Se recomienda no dejar completamente desencalada la piel, ya que podría dar en el macerado pieles con flor floja u otros defectos, el alcali sobrante será neutralizado en el piquelaje, acción descrita posteriormente.

2.2.8. RENDIDO

Denominado también macerado, purga enzimática o simplemente purga; se define como la eliminación por solubilización de las proteínas interfibrilares por medio de enzimas naturales de origen pancreático, que degradan de forma parcial y controlada las proteínas de la piel haciéndola más capaz de asimilar y retener los productos de curtición. Generalmente se realiza en el mismo baño del desencalado utilizando una temperatura entre 28-30 °C, ya que

temperaturas mayores provocan una maceración fuerte produciendo una piel con flor floja.

En esta etapa el control del tiempo de maceración es muy importante y depende básicamente del tiempo utilizado en el pelambre y del tipo de cuero que se desea producir, así por ejemplo, el cuero para la elaboración de guantes (que es el más suave) necesita mayor tiempo de maceración que el cuero para suélas (que es el más resistente). Todos los demás tiempos de maceración se encuentran dentro del intervalo dado por los dos anteriores y debe ser cuidadosamente supervisado para obtener buenos resultados.

Si el proceso de rendido se realiza con todo el cuidado del caso se obtiene como resultado cueros más blandos, adaptables y con una flor más fina y elástica.

2.2.9. PIQUELADO

Esta es la primera etapa en la que se desglosa la curtición al cromo, siguiéndole en su orden la curtición al cromo, propiamente dicha, y la basificación. En la actualidad se acostumbra a realizarlas todas en el mismo baño, pero siguiendo el orden establecido.

En el piquelado las pieles en tripa se tratan con ácidos y sales con el objetivo de acidularlas para facilitar la penetración del cromo, la conservación de la piel y la peptización del colágeno, proporcionando así pieles en condiciones favorables para las siguientes etapas.

El acidular las pieles persigue (químicamente) sustituir los

grupos carboxílicos del colágeno por los grupos amino para detener la reactividad del cromo para con el colágeno. Entre los factores que influyen en esta etapa se mencionan:

- a) TIPOS DE ACIDOS: En general, los ácidos que más se utilizan son el sulfúrico, fórmico y clorhídrico, los cuales pueden aplicarse solos o combinados; aunque es muy frecuente combinar el ácido sulfúrico y el fórmico por su rápida y muy buena penetración en la piel a piquelar, también puede utilizarse el ácido sulfúrico con formiato de calcio o de sodio, obteniendo un efecto técnico muy similar a la primera combinación.

El ácido clorhídrico proporciona un piquel rápido y uniforme, pero sus propiedades hidrotópicas afectan la piel, por lo que se utiliza solamente en ocasiones especiales.

- b) PRESENCIA DE SALES : Las cuales son muy importantes, puesto que ayudan a evitar el hinchamiento de la fibra del colágeno por la presencia de los ácidos, para lograr esto, es necesario que el piquelado tenga al menos 6% de sal neutra, tal como el cloruro de sodio (NaCl), que es la más comúnmente utilizada, o la sal de Blauber (Na_2SO_4), que es muy poco empleada.

La dosificación de la sal empleada es un factor muy importante que debe controlarse para evitar con seguridad el hinchamiento por acidez sin aplicar exceso de sal. Esto se consigue determinando la densidad del baño de piquel, la cual debe dar como mínimo 6 °Baumé para asegurar que no habrá hinchamiento.

Si el piquelado no incluye el uso de sales, entonces deben utilizarse sulfoácidos orgánicos no hinchantes para evitar problemas con la piel. Este proceso es poco o nada utilizado

en la actualidad (BAYER, 1980).

c) pH : Es crítico el valor de pH ácido al final de esta etapa puesto que es éste el que permite que el curtiente penetre más rápido y su valor es el que determina si el piquelado llegó a su final para poder proseguir con el curtido en cromo.

d) TIEMPO DE PIQUELADO : Si el tiempo es mayor que el recomendado de acuerdo a las cantidades de sales y ácidos a utilizar, entonces se tienen problemas de hinchamiento de pieles, lo que dificulta la incorporación de cromo a las mismas. Generalmente su duración oscila entre 2 y 3 horas si se efectúa en batanes con movimiento, o toda la noche si se realiza en baño quieto. Este último permite que la curtición y todos los demás procesos queden más uniformes.

Las pieles en tripa que son sometidas a piquelados fuertes adquieren una resistencia temporal contra el ataque bacteriano, por lo que son denominados como " piqueles de conservación ". Si a estas pieles se les agrega un preservante, pueden ser transportadas grandes distancias sin temor a ser dañadas.

2.2.10. CURTICION AL CROMO

Los preparados de cromo son agregados a la piel en tripa en una o varias adiciones, dependiendo de la formulación utilizada, las proporciones en las que se aplican oscilan entre 1.5 y 3% de CrO_3 , proporcionando una suave curtición inicial; posteriormente se deja rodar el batán por el tiempo establecido, para luego basificar, con sustancias químicas alcalinas (tales como el carbonato y el bicarbonato de sodio, sulfitos, etc.)

Debe controlarse cuidadosamente el tiempo de curtido al cromo,

ya que su descuido podría causar el apareamiento de manchas de cromo o nidos de cromo al momento de basificar. Las sustancias químicas alcalinas pueden adicionarse manualmente y por etapas o automáticamente. En El Salvador el proceso se realiza manualmente cuidando que el cromado se haya completado (figura 2.9), esto se consigue generalmente cuando el pH tiene el valor de 3.6-3.8, y la temperatura alcanza al menos 30-32 °C (si se obtiene 35-38 °C es mejor). Con estas condiciones se consigue completar con seguridad el basificado.

Se recomienda al no alcanzar la temperatura mínima durante el cromado aumentar las revoluciones del batán y el tiempo de rotación de 8 a 10 o 12 horas para minimizar efectos negativos, pero aún con esto es más conveniente conseguir una temperatura final más alta, aunque se empleen otros medios, como por ejemplo, reducir el volumen del baño o comenzar el piquel a 25 °C (Bayer 1980).

Las sales de cromo son altamente contaminantes, por lo que el baño de cromo es utilizado varias veces hasta que se considera agotado, es entonces que es desechado.

Al finalizar esta etapa los cueros se dejan durante 48 horas sobre caballete con el objetivo de fijar bien el cromo, luego se pasan por la máquina de escurrir para luego rebajarlos e igualarlos.

En el rebajado se obtiene como subproducto una especie de viruta o aserrín de cuero, el cual en El Salvador es vendido para la elaboración de plantillas de zapatos.

El cuero al final de la curtición se le denomina cuero en cromo ó " wet blue ".



FIGURA 2.9 : OPERARIO DE LA ETAPA DE CROMADO (Foto cortesía de la Tenería Salvadoreña, 1993).

2.2.11. RECURTICION

Está constituida por varias operaciones sucesivas; neutralización, recurtición, tintura y engrase, entre los cuales se intercalan procesos de lavado de los cueros para eliminar las sustancias químicas no fijadas.

La recurtición utiliza grandes cantidades de agua, además de intenso trabajo de proceso, pero es a partir de ésta que se diferencia claramente el tipo de cuero que se está produciendo (napa, oscaría, gamuza, etc.)

El paso posterior al curtido en cromo es la neutralización, la cual permite la penetración de los curtientes de manera homogénea en todo el corte del cuero, además de estandarizar el pH de todas las pieles que proceden de diferentes curticiones y/o tenerías.

En la neutralización se utilizan sustancias químicas como el formiato de calcio con bicarbonato de sodio, aunque lo más frecuente de aplicar son sustancias comerciales que contienen productos de condensación de sulfoácidos aromáticos, constituidos básicamente por grupos carboxílicos completamente neutralizados en forma de sal de sodio o de amonio, sustancias que son liberadas como ácido carbónico a través de la acción del ácido mineral contenido en el cuero al cromo. Esta serie de acciones continuadas sumadas a la influencia de los químicos aplicados contribuyen a la naturaleza suave y blanda de los cueros procesados.

El grado de neutralización varía para cada uno de los tipos de cuero a elaborar; para el caso, el cuero napa requiere un nivel de neutralización uniforme; mientras que el tipo Ríndbox se neutraliza más en el centro que en sus exteriores.

La fijación de los colorantes y recurtientes, es altamente favorecida por el tipo e intensidad de la neutralización, la que también influye en la consistencia del cuero.

Una vez ejecutada la operación anterior, se continua con el recurtido, del cual se diferencian dos tipos fundamentales (Bayer, 1980):

- Empeine de calzado plena flor y esmerilado de flor. En este tipo se pueden utilizar curtientes sintéticos, vegetales, a base de resina, o esporádicamente minerales; el recurtido puede, o no, efectuarse en el mismo baño del neutralizado; su duración oscila entre 45 y 60 minutos, para luego proseguir con la tintura, sección del proceso que se describirá posteriormente.

- Cuero napa para calzado, tapicería y confección. Se caracteriza primordialmente por tener blandura óptima y suficiente resistencia al desgarró (150 - 180 kg/cm²). Su recurtición es relativamente débil, aunque se recomienda el uso de altos % de curtientes ya que la superficie del cuero es considerablemente mayor con respecto a su peso, así mismo, el volumen de agua utilizado para el baño debe ser bastante grande para evitar el esfuerzo mecánico en los batanes; dentro de los factores que influyen en el recurtido se mencionan los siguientes:
 - a) ORDEN DE EMPLEO: Por regla general el producto que actúa inicialmente sobre la superficie del cuero influye decididamente en la determinación de las propiedades de dicha superficie; los productos que se añadan posteriormente, ya sean los mismos utilizados al principio u otros con funciones

similares, no modifican sensiblemente la superficie debido a que penetran en zonas más profundas.

- b) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA: Es altamente recomendable mantener el grado de temperatura seleccionado, ya que las oscilaciones de ésta pueden afectar la calidad del producto por el hecho de que las temperaturas bajas propician la penetración de los curtientes, mientras que las altas, fomentan la fijación superficial.
- c) INFLUENCIA DE LA LONGITUD DEL BAÑO: El trabajo en baño corto favorece notablemente la penetración profunda de los recurientes en el interior del cuero; mientras que, el empleo de baños largos tiende más a fijar los recurientes en la superficie provocando tensión en la flor. Los baños cortos exigen evaluar la capacidad de resistencia del cuero a fin de determinar si soportan el esfuerzo mecánico alto.
- d) INFLUENCIA DEL pH: El intervalo adecuado para la obtención de óptimos resultados, es aquel cuyos valores oscilan entre 3.5 y 5.5, debido a que la fijación es tanto más superficial y más fuerte en cuanto menor es el pH; valores mayores provocan soltura de la flor. Esta regla es válida tanto para los recurientes aniónicos como para los colorantes.
- e) INFLUENCIA EN EL TIEMPO DE RODADO: Aunque no se cuenta con datos sistemáticos, fruto de investigaciones científicas, la práctica demuestra que cuanto más se prolongue el trabajo mecánico de los batanes, la recuritación será más profunda y homogénea, aunque un tiempo de rodado muy largo puede causar soltura de flor.

El tiempo de rodado lo determinan dos factores condicionantes

consistentes en el ritmo de trabajo de cada tenería en particular y la capacidad mecánica de los batanes.

Finalizado lo concerniente a recurtido, se procede a continuación a describir brevemente el proceso que corresponde a tintura, etapa en la cual se administran los colorantes, en función del tipo de cuero que se procesa y conforme a los colores deseados; en general los colorantes utilizados se clasifican en catiónicos y anfónicos. Los primeros tienen la ventaja de poderse aplicar sin necesidad de haber practicado el proceso de curtido al cromo (cuero vegetal); mientras que los segundos, requieren incondicionalmente de tal proceso.

Dentro de los procedimientos que se siguen para el teñido de cueros los más conocidos son:

- a) Tintura en batanes, que constituye el método más utilizado en el país, debido a que puede teñirse tanto los tipos de cuero al cromo como de cuero vegetal, aunque este último en menor proporción.

La medición de la temperatura así como las revoluciones del batán deben ser considerados y cuidadosamente controlados ya que la temperatura no debe exceder de 45°C para el cuero vegetal y mantenerse constante entre 50-60°C para el cuero al cromo. En lo que al movimiento de batán respecta, deben mantenerse aproximadamente a 16 rpm para obtener resultados satisfactorios.

- b) Tintura en molineta, procedimiento menos utilizado que el anterior, destinado a cueros más sensibles, los que se introducen en tinas, cuyo baño se remueve por medio de paletas, las que posibilitan un teñido uniforme.

Existe una gama variada de métodos de teñido, pero los dos expuestos son los más utilizados por los teneros.

Para finalizar el proceso de recurtición se da paso al engrase, como última etapa de la fase acuosa en la fabricación del cuero, la cual es muy importante para dotar al producto de blandura, resistencia al desgarre, permeabilidad al agua, flexibilidad, etc. Básicamente esta fase consiste en rodear cada uno de los elementos fibrosos del cuero curtido con sustancias engrasantes que actúan como agentes de deslizamiento que evita el cuero duro de flor quebradiza.

Se sabe que existe una operación sustituta del engrasado, la cual se conoce como hidrofugación, cuya función consiste en reducir la permeabilidad y absorción del agua y opera a través de un pre-engrasado posterior a la curtición.

2.2.12. SECADO

Etapa que también incide en la calidad de cuero acabado, ya que el uso de temperaturas altas o al vacío originan cueros duros, razón que obliga a controlar un nivel de temperatura adecuada, de acuerdo al cuero que se está procesando. Las técnicas de secado más utilizadas son:

- a) El secado "pasting", que consume de 5-8 horas y es utilizado para cueros de flor corregida, nunca para cueros blandos, esta técnica favorece en un 5-10% el aumento de la superficie.
- b) Secado por vacío: proceso que requiere formas técnicas y mecánicas más complejas, que por acción del vacío, evaporan el agua contenida en el cuero en un tiempo de 1-6 min, dependiendo del grosor del mismo y de la blandura deseada. Es

recomendable utilizar este tipo de secado en cueros plena flor y blandos. Este tipo de secado aumenta la superficie en 2-4%.

- c) Secado con pinzado en húmedo : constituye una técnica bastante moderna y es usada preferiblemente para cueros blandos de tapicería y calzado; ya que el aumento de la superficie y las buenas propiedades que se logran del cuero así secado son halagadoras (figura 2.10).
- d) Secado por infra-rojo: Debido a su alto costo económico, por las lámparas de infrarrojo que se requieren no es utilizado.

2.2.13. ACABADO

Etapa final del proceso en que las técnicas utilizadas le confieren al cuero, protección contra daños mecánicos, contra la humedad, la suciedad, lo mismo que la actualización a la moda. El acabado permite homogenizar tinturas, encubrir defectos de flor y suavizar la superficie (figura 2.11) .

De acuerdo a Bayer (1980) existen tres tipos de acabados generalizados, los cuales se clasifican conforme a su poder cubriente, los productos empleados y los métodos de trabajo mecánico aplicado.

Los clasificados dentro del poder cubriente son:

- a) acabado anilina, acabado transparente que funciona con colorantes de anilina para igualar las tinturas a bombo;



FIGURA 2.10 : CUERO EN LA MAQUINA DE SECADO.. (Foto cortesía de la Tenería Salvadoreña, 1993)



FIGURA 2.11 : SECCION DE ACABADO DE CUEROS (Foto cortesía de la Tenería Salvadoreña, 1993).

- b) acabado tipo anilina, que actúa a través de pigmentos transparentes para disimular ligeros daños de flor;
- c) acabado cubriente, se utiliza para disimular fuertes defectos de flor o tinturas de bombos muy desiguales.

En esta etapa dentro de los productos empleados se citan los siguientes:

- a) acabados acuosos con caseína, da a la superficie un aspecto de "mil puntos";
- b) acabados acuosos con ligantes de polimerización (acabado de binders), forman una película (film) al planchar en caliente, por lo que es muy utilizado en el acabado de cueros con flor corregida;
- c) acabado nitrocelulósico, funciona a base de evaporación del solvente formando una película continua sobre el cuero;
- d) acabados combinados, comprenden dos tipos de combinación:
 - Acabados abrillantados con acabados a la plancha,
 - Acabados a la plancha con los acabados nitrocelulósicos.
- e) acabados de poliuretano, son los que se utilizan para la elaboración de charol.

Tomando en cuenta el método de trabajo mecánico utilizado se cuenta con:

- a) Acabado abrillantado, el cual es posible solamente con acabado puro caseínico y acabado nitrocelulósico;

- b) Acabado a la plancha, es la forma más usual para todo tipo de acabado de cueros.

Al finalizar el proceso de acabado, el cuero esta listo para su venta; en el apéndice B se detallan los diferentes tipos de cueros procesados.

CAPITULO III

APLICACIONES DE ENZIMAS EN LA CURTIEMBRE DE CUEROS.

Las enzimas, que constituyen la sustancia activa del proceso experimental de este proyecto, han sido usadas desde tiempos remotos en la curtiembre de cueros, aunque no se sabía específicamente que se trataba de éstas, se les utilizaba para procesar la piel y convertirla en cuero, mediante extrañas operaciones y tratamientos a base de infusiones acuosas fermentadas de excrementos de pájaros y otros animales en la etapa de macerado de cueros, lo que les permitía obtener cueros resistentes, flexibles y con buena flor; es de esperar que una operación tan rudimentaria, carente de criterios técnicos en su totalidad, con frecuencia generara frustraciones en el curtidor, debido al daño ocasionado en la piel; pero con el correr del tiempo, a través de la experiencia obtenida con base a ensayo y error, el método fue mejorándose (Rohm & Hass Co., 1940).

Las primeras acciones investigadoras tuvieron como objetivo sustituir la infusión de estiércol en la etapa específica del rendido; y fue al Dr. Otto Rohm (Rohm & Hass Co., 1940) al que se le confiere el mérito de haber resuelto tan desagradable problema, a través de la combinación de enzimas pancreáticas con sales descalcantes, y ofreció al mercado la primera purga sintética que la industria empleó con mucho éxito; de tal manera que en 1907 se legalizó la firma Rohm & Hass Co. como entidad comercial de fabricación y venta del producto enzimático denominado OROPON, esta situación incentivó la apertura de otros estudios tendientes a diversificar preparados enzimáticos para múltiples aplicaciones, lo cual constituye hasta hoy un basto campo de investigación.

La primera aplicación enzimática en el depilado de pieles a

nivel industrial, se realizó en Inglaterra, específicamente en la tenería de Liverpool, en febrero de 1985, cuando el director de producción de ésta, Reg Hankey, solicitó a la Confederación Británica del Cuero (B.C.L.) asesoría para la producción; la enzima utilizada fue la NUE 0.6 MPX de la compañía NOVO NORDISK de Dinamarca. La idea básica de aplicar un preparado enzimático en el pelambre era ahorrar el mayor tiempo posible, lo que resultó efectivo, ya que se economizaba el 50% del mismo en el área operativa con la subsecuente garantía de producir más en menor tiempo (KARDOS, 1992).

Con éstos resultados se sientan las bases para que el preparado enzimático NUE 0.6 MPX se empezara a utilizar en gran escala sin reportar problemas en diversas tenerías europeas, de los que además se concluye que "el uso de enzimas requiere mejor control a lo que normalmente se practica en las operaciones de tenería, ya que solamente se agrega una pequeña dosis y con ella consigue un drámatico efecto" (NOVO NORDISK, 1990).

3.1. ETAPAS DE LA CURTIEMBRE EN LAS QUE SE APLICAN ENZIMAS COMERCIALES.

La inquietud orientada a modificar la naturaleza del método tradicional en el procesamiento de pieles apoyó la utilización de enzimas, las que se aplican con el fin de degradar selectivamente los enlaces péptidos de las diversas proteínas no colagenasas, ya que el colágeno en si no sufre degradación si el tiempo de aplicación es el adecuado (ROHM & HASS, 1940).

Las etapas actuales en las que se utilizan enzimas en la elaboración de cueros son: el remojo, el depilado y el macerado,

que forman parte de la ribera, en El Salvador se aplican únicamente en la etapa de macerado de pieles (ver sección 3.1.3).

3.1.1. ETAPA DE REMOJO DE PIELES.

Esta etapa se ve altamente favorecida con la aplicación de enzimas proteolíticas, ya que accionan eficazmente la degradación de proteínas entre fibras, facilitando el fenómeno de absorción de agua, disminuyendo el tiempo de trabajo en esta etapa con el consiguiente incremento cualitativo en la piel hidratada (RICO PEÑA, 1990).

El cuadro 3.1 muestra preparados enzimáticos comerciales utilizados en esta etapa para la rehidratación de las pieles; puede observarse que de los tres preparados comerciales presentados el que posee un mayor uso industrial en los países europeos es la Alcalasa 1.5 T, ya que tiene la capacidad de remover proteínas solubles, proporciona mayor absorción de agua y reduce el tiempo de operación en las etapas de remojo y encalado.

3.1.2. ETAPA DE DEPILADO DE PIELES.

En el proceso de depilado la acción de sustancias químicas desintegran el pelo casi por completo, produciendo a la vez un hinchamiento de la piel y una abertura de la fibra, proceso que oscila entre 12 y 14 horas, además los residuos químicos constituyen una fuente de contaminación severa; factores que significan una desventaja del método tradicional.

En esta etapa las enzimas proteolíticas pueden aplicarse de dos maneras a saber:

CUADRO 3.1: PREPARADOS COMERCIALES UTILIZADOS EN LA ETAPA DE REMOJO DE PIELES.
(Información comercial de las casas distribuidoras de preparados enzimáticos, 1992).

PREPARADO COMERCIAL	UTILIZACION	DESCRIPCION	OBSERVACIONES
Alcalasa 1.5T NOVO NORDISK	Rehidrata las pieles secadas y saladas, contribuye a la remoción de la suciedad y exceso de sal proveniente del salado. Se remueve el ácido Hialurónico, albuminas, y globulinas, logrando una mayor absorción de agua y menor tiempo de duración de remojo y encalado.	Enzimas proteolíticas de origen bacteriano con una actividad declarada de 1.5 AU (Unidades Anson por Gramo), con una presentación granulada libre de polvo.	La temperatura recomendada es de 25° a 28°C. Debe evitarse contacto con los ojos, boca, mucosa, piel. No debe inhalarse.
Greasex NOVO NORDISK	Elimina las grasas hidrolizándolas, lo que facilita la remoción de los triglicéridos en esta etapa. Deja la piel con mejores condiciones para las siguientes etapas.	Es una lipasa, con una actividad declarada de 50 unidades Kilo de lipasa por milímetro. Su presentación es de forma líquida y de color café claro.	Debe manejarse con cuidado el valor de pH, ya que valores menores de 8 producen una sedimentación de ácidos grasos libres.
Tripsina pancreática NOVO NORDISK	Es una proteasa que actúa sobre las proteínas interfibrilares lo que influye en la preparación de cueros de fuentes grasosas.	El producto es de color amarillo fuerte, de forma granulada. Es soluble en agua. El % de disolución depende del pH con un máximo valor aceptable de pH=3.	Las enzimas pancreáticas pueden irritar la piel y los ojos, lo mismo que causar sensibilidad en la nariz cuando es inhalada.

a) ENZIMAS QUE TRABAJAN SIN SUSTANCIAS QUIMICAS.

Si durante esta etapa se utilizan enzimas proteolíticas en sustitución de los químicos acostumbrados, la función se cumple exitosamente, ya que las enzimas atacan a las proteínas de la base del pelo, abriendo la estructura de la fibra y eliminándolo entero. Esta técnica favorece considerablemente el aspecto ecológico, en tanto que no existen residuos químicos; pero tiene la desventaja de elevar considerablemente los costos del proceso y desmejorar la calidad del producto final, ya que no se logra el hinchamiento deseado para poder realizar el dividido; por lo tanto este método no ha tenido aceptación en la industria de tenerías.

b) ENZIMAS QUE TRABAJAN CON AYUDA DE SUSTANCIAS QUIMICAS.

La combinación de enzimas proteolíticas con las sustancias químicas empleadas rutinariamente, ofrecen una esperanza, no sólo en cuanto a la protección del medio ambiente porque disminuye la contaminación; sino, además, porque hay economía de tiempo y esfuerzo mecánico, también ofrece una textura de fibra más suelta que de hecho produce una superficie más suave.

Se sabe que los ensayos con enzimas proteolíticas practicados en la última década se procesan en baño húmedo, igual que el método tradicional; sin embargo, procedimientos enzimáticos modernos realizan el deplado en medio seco, a través de la aplicación del preparado enzimático en forma de polvo, sobre el lado carne de la piel rehidratada, cuya acción depiladora se logra en un lapso comprendido entre 18 y 24 horas, eliminando el pelo entero, subproducto utilizable en la fabricación de objetos como brochas y cepillos. Es necesario

hacer notar que el fenómeno de hinchamiento de la piel, condición necesaria para la absorción de curtientes, no lo efectúan las enzimas, por lo que siempre es necesario para lograr este propósito, el uso de químicos, aunque en cantidades menores que las tradicionales, por lo que este método ha tenido mejor aceptación.

El cuadro 3.2 presenta diferentes tipos de preparados comerciales para el depilado de pieles, que con el tiempo han sido mejorados, el primero en ser ensayado fue la NUE No. 1, luego se implementó el preparado denominado NUE 0.6 MPX el cual está siendo utilizado en escala industrial en Europa por sus excelentes ventajas (RODRIGUEZ, 1992).

3.1.3. ETAPA DE MACERADO DE PIELES.-

La aplicación de enzimas en la etapa de macerado es una práctica tradicional dentro del quehacer de tenerías, debido a su eficacia comprobada. Trabajan mediante la disolución de ciertos componentes proteínicos, que luego son eliminados a través de un lavado, dando lugar a una piel más flexible, relajada, con flor fina y elástica, capaz de absorber de mejor manera los productos de curtición. La clase de enzima que más se utiliza en el macerado es la de origen pancreático; sin embargo, enzimas de origen bacterial han demostrado producir mejores resultados, lo cual se evidencia en el cuadro 3.3, pero no se han encontrado datos que demuestren su utilización práctica, lo cual deja la inquietud para seguir investigando.

Los diferentes preparados comerciales que pueden utilizarse en esta etapa se muestran en el cuadro 3.4; estos preparados comerciales se han utilizado desde hace muchos años logrando con ello evitar la desagradable infusión de estiércol animal como se

CUADRO 3.2: PREPARADOS ENZIMATICOS COMERCIALES PARA LA ETAPA DE DEPILADO DE PIELES.
(Información recopilada de diferentes casas comerciales, 1992).

PREPARADO ENZIMATICO	UTILIZACION	DESCRIPCION	VENTAJAS
NUE 0.6 MPX NOVO NORDISK	Preparado comercial de apoyo al depilado químico con sustituciones parciales de cal y sulfuros.	Es una proteasa bacterial, cuya actividad es de 0.6 kilos por unidad de proteasa. Es totalmente soluble en agua, con una presentación de microcápsulas de color beige, estandarizada con sulfato de sodio molido.	Acelera el proceso de pelambre. Incrementa la abertura de la estructura fibrilar. Reduce los requerimientos de sulfuro arriba del 40%. Mayor resistencia al desgarro. Incremento del área superficial.
Greasex NOVO NORDISK	Es una lipasa y se utiliza preferentemente en la fase de apelanbrado.	Tiene una actividad declarada de 50 unidades kilo de lipasa por ml. Su presentación es en forma líquida, de color café claro.	Aumenta la resistencia al desgarro. Mejora notablemente la uniformidad. Reduce la cantidad de grasa remanente.
NUE No.1 NOVO NORDISK	Es utilizada en el depilado de pieles, siendo el primer preparado comercial utilizado en ésta etapa.	Es un polvo de color café y es también una enzima de apoyo al depilado químico.	

hacia en el pasado. Los preparados comerciales que más se utilizan en el mercado nacional son: la tripsina pancreática y las enzimas concentradas Curtex S.A.; a pesar que el primer producto comercial que la industria tenera mundial conoció con mucho éxito fue el Oropón (Curtex, sin fecha de publicación; ROHM & HASS, 1966).

CUADRO 3.3 : ACCION COMPARATIVA DE ENZIMAS BACTERIALES Y PANCREATICAS EN LA ETAPA DE MACERADO DE PIELES.
(JALCA, 1988).

	ENZIMA PANCREATICA	ENZIMA BACTERIAL
DEGRADACION DE LA ELASTINA (%)	0	95
ESPESOR DE LA FIBRA (mm)	0.48	0.38
RESISTENCIA AL DESGARRE (kg/mm ²)	3.1	4.0

CUADRO 3.4: PREPARADOS ENZIMATICOS COMERCIALES PARA LA ETAPÁ DEL MACERADO O RENDIDO DE CUEROS. (Información comercial de las casas comerciales distribuidoras de productos enzimáticos, 1992)

PREPARADO COMERCIAL ENZIMATICO	UTILIZACION	DESCRIPCION	VENTAJAS
Piraza 250 MO NOVO NORDISK	Es una proteasa bacterial empleada en el macerado del cuero.	Tiene una actividad declarada de 25000 LUV por gramo	Puede completamente reemplazar el uso de la tripsina pancreática.
Tripsina pancreática NOVO NORDISK	Su función principal es la degradación o modificación de proteínas en el rendido.	Es derivada del páncreas de porcino, hidroliza los lazos carboxílicos del lado de la arginina y lisina. Es soluble en agua.	Es soluble en agua.
Enzima takabate	Proporciona un mayor aflojamiento y peptización de la estructura fibrosa de la piel eliminando el hinchamiento alcalino	Es una proteasa selectiva en el rendido de cueros.	Facilita el escurrir del agua por compresión. Fluidez de la flora. Gran porozidad.
Enzimas concentradas de 30000 UK Curtex S.A.	Preparado comercial utilizado en el rendido para eliminar los restos epidérmicos mejorando la limpieza de la flor.	Presenta una elevada concentración, su presentación es en polvo exento de sales desecantes.	Pequeñas cantidades son requeridas para obtener un rendido deseado.
Oropon Romh & Mass	Es una proteasa con una mezcla de sales desecantes.	Fué el primer preparado comercial que la industria tenera conoció.	Es una mezcla cuidadosamente equilibrada; elimina proteínas degeneradas en una solución alcalina.

CAPITULO IV

ETAPA EXPERIMENTAL DE DEPILADO DE PIELES.

El objetivo principal de la presente etapa es encontrar una relación del preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX vrs. sulfuro y sulfhidrato de sodio que proporcione pieles depiladas con las características requeridas para su proceso de conversión a cuero, y que a la vez reduzca la presencia de sustancias químicas contaminantes en las aguas de desecho sin un incremento considerable en los costos de producción.

El proceso experimental fue efectuado en su totalidad dentro de las instalaciones de la Tenería Salvadoreña de la ciudad de San Salvador y en la mayoría de los ensayos se utilizaron pieles de ternero con un peso húmedo que varió entre 30 y 45 libras.

La experimentación se inició con el depilado de pieles mediante el proceso tradicional, para continuar, con una serie de ensayos aplicando el preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX, todos realizados con el objetivo inicial de evaluar y comparar calidad de pieles depiladas; de tal forma que el rango de aplicación del preparado enzimático recomendado por la compañía Novo Nordisk fuera un parámetro comparativo sobre la calidad del producto final. Este rango de operación recomendado para el uso de la enzima NUE 0.6 MPX está comprendido entre 0.15 - 0.4% en base a peso de piel húmeda (Sección 4.2).

Una vez probado el rango de aplicación recomendado, se decidió la realización de los análisis químicos de las aguas residuales del proceso de depilado. Estos fueron: Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), pH, sulfuros, sulfatos, sulfitos, cloruros y sólidos

totales. El análisis de nitrógeno, si bien de gran importancia en los análisis de aguas de desecho de tenería no se efectuó debido al alto costo de su realización; el análisis de grasa no se evaluó ya que cuantitativamente el porcentaje de ésta era inferior como contaminante en el pelambre en comparación con la etapa de descarnado de pieles (APHA, 17a Edición). La selección de los análisis realizados estuvo basada en las indicaciones que da el Manual para monitoriar aguas de desecho industriales, en el cual se encuentra un apartado especial para tenerías. En la sección 4.5 del análisis de resultados, se plantea la importancia de cada uno de los análisis seleccionados para la evaluación de aguas residuales de tenerías.

De acuerdo a los resultados de los análisis de aguas fue posible obtener un rango de operación más estrecho para realizar nuevas pruebas que serían la tercera serie efectuándose por triplicado y que permitieron tener un mejor criterio para recomendar la funcionabilidad del preparado comercial enzimático evaluado.

Los métodos utilizados para realizar el pelambre fueron los siguientes:

- Método tradicional de depilado y
- Método con aplicación del preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX.

Detallándose cada uno de estos en la sección 4.1.

4.1. METODO TRADICIONAL DE DEPILADO DE PIELES.

Las sustancias químicas que más se utilizan para efectuar el depilado de pieles son: Hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), sulfuro de sodio (Na_2S), sulfhidrato de sodio (NaHS) y agua; cuyos rangos de aplicación recomendados se presentan en el cuadro 4.1; es importante mencionar que las proporciones a utilizar varían de tenería en tenería y de lugar en lugar.

CUADRO 4.1: RANGOS DE APLICACION DE LAS SUSTANCIAS TRADICIONALMENTE EMPLEADAS PARA EL DEPILADO DE PIELES
(Gracias, 1991)

SUSTANCIA QUIMICA	RANGO DE APLICACION
Hidróxido de Calcio (Ca(OH)_2)	2.5% - 5%
Sulfuro de sodio (Na_2S)	2.0% - 4%
Sulfhidrato de Sodio (NaHS)	0.5% - 1%
Agua	200%

NOTA: Los porcentajes se aplican de acuerdo al peso húmedo de pieles a depilar.

Dentro de los rangos de aplicación, los porcentajes

considerados como base en el proceso tradicional particular de la tenería Salvadoreña y en este trabajo fueron: Hidróxido de calcio 4%, sulfuro de sodio 2.5%, sulfhidrato de sodio 0.5% y agua 200%, todos en base a peso húmedo de pieles a depilar.

El procedimiento de depilado de pieles que usualmente se utiliza es el siguiente²:

- Depositar la cantidad de agua indicada de acuerdo al peso de las pieles húmedas.
- Introducir las pieles, el sulfuro y el sulfhidrato de sodio (en 50% del total a utilizar) al batán de trabajo.
- Rodar el batán por media hora
- Introducir el 50% restante del sulfuro de sodio, sulfhidrato de sodio y todo el hidróxido de calcio.
- Batanear por media hora
- Pasado este tiempo de movimiento, el batán se deja reposar por 6 horas, para luego ponerlo nuevamente en movimiento por otra media hora para dejarlo finalmente en reposo otras 6 horas ó hasta que el depilado concluye.
- El proceso de pelambre dura aproximadamente 14 horas.
- La piel así depilada pasa a la siguiente etapa que es el descarnado de pieles.

4.2. METODO APLICADO UTILIZANDO EL PREPARADO COMERCIAL NUE 0.6 MPX

La compañía NOVO NORDISK distribuidora del preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX recomienda el rango de aplicación de la

² El proceso descrito es básicamente el que se realiza en la Tenería Salvadoreña, para otras curtiembres pueden haber variaciones.

misma entre 0.15 y 0.4%, tomados con respecto a peso húmedo de pieles a depilar, su empleo dentro del pelambre involucra una sustitución parcial con el sulfuro y sulfhidrato de sodio tradicionalmente utilizadas; por ejemplo, si se emplean 0.15% de la enzima NUE 0.6 MPX se debe aplicar solo el 85% de las sales de azufre; tomando como base el 100% de los porcentajes establecidos en el método tradicional; de esta manera se trabaja con aplicación del preparado comercial en mención para el proceso de depilado.

El porcentaje de Hidróxido de calcio se fijó en un valor de 3% en base a peso de piel húmeda a depilar, con el objetivo de garantizar un pH= 12 que es el adecuado para que se dé el depilado químico y la enzima trabaje en condiciones favorables a ella; se partió de una proporción inicial de cal hidratada igual a 4%, que es aplicada en el método tradicional.

El procedimiento seguido fue:

- Definir los porcentajes de variación para todas las sustancias a utilizar.
- Pesar las pieles a depilar.
- Tomando como base el dato anterior determinar las cantidades exactas de sustancias químicas, agua y NUE 0.6 MPX a utilizar. (ver ejemplo posterior).
- Introducir la cantidad de agua indicada, luego adicionar las pieles a depilar y agregar todo el sulfuro y sulfhidrato de sodio.
- Dar movimiento al batán por media hora.
- Adicionar toda la cal.
- Batanear por media hora.
- Agregar la enzima NUE 0.6 MPX.
- Batanear nuevamente por media hora.
- Dejar reposar por una hora y batanear cinco minutos al

concluir aquella, realizar este mecanismo de trabajo durante cada hora hasta que el pelambre haya concluido. Se estimó un tiempo promedio de depilado de 6 horas.

- La piel depilada pasa a la siguiente etapa.

EJEMPLO DE DEMOSTRACION EN LA REALIZACION DE LOS CALCULOS PARA LOS ENSAYOS

Prueba # 1 : Aplicación de 0.25% del preparado comercial enzimático.

Porcentajes seleccionados para esta prueba

- Hidróxido de calcio 3%
- Sulfuro de sodio 1.87% 75% de sales de azufre
- Sulfhidrato de sodio. 0.375%
- Enzima NUE 0.6 MPX 0.25%
- Agua 200%

Peso de la piel a depilar: 35 libras

Cantidad de sustancias a utilizar en base al peso anterior

- Hidróxido de Calcio (3%) = 476.7 gr.
- Sulfuro de sodio (1.87%) = 297.1 gr.
- Sulfhidrato de sodio (0.375%) = 59.6 gr.
- Enzima NUE 0.6 MPX (0.25%) = 39.72 gr.
- Agua (200%) = 70 libras.

De esta manera se realizaron todos los cálculos para los diferentes ensayos establecidos.

4.3. ANALISIS CUALITATIVO DE LA PIEL DEPILADA

La evaluación técnica de las pieles depiladas procedentes de

cada uno de los ensayos estuvo a cargo de un selecto grupo de personas conocedoras del proceso en la Tenería Salvadoreña, cuya experiencia respaldó los criterios que se tomaron en cuenta para realizar la evaluación y que se describen a continuación:

- a) CORTE Y OBSERVACION A TRASLUZ: Su realización involucra un corte transversal de la piel ya depilada y se observa si el pelo ha sido completamente eliminado, o si sólo ha habido rasurado superficial.
- b) HINCHAMIENTO DE LA PIEL: Además de la eliminación del pelo puede asegurarse que el depilado está completo cuando la piel ha conseguido el hinchamiento apropiado para continuar con el proceso.
- c) LINEA DE CAL: Realizado el corte se observa el hinchamiento o grosor de la piel y en el centro del mismo la formación de una línea de cal, lo que indica un buen encalado.
- d) DAR HIERRO A MANO: Cuando el pelo ha quedado adherido a la piel ya depilada, se elimina por medios mecánicos y es lo que se conoce como dar hierro. Si al hacerlo el pelo es fácilmente desprendible puede decirse que el depilado es bueno, aunque esta prueba sola no es soporte suficiente para asegurar el éxito del mismo.

La evaluación de estas pruebas se realizó a través de una encuesta (Apéndice C, sección C.1) de aceptación con la que se obtuvieron resultados confiables de los técnicos evaluadores. La información de las encuestas se evaluó por medio de la escala hedónica, al igual que los resultados de las mismas (Apéndice C, sección C.2) para su posterior análisis estadístico, que también se muestra en el mismo apéndice (sección C.3).

4.4. REALIZACION DE LA PRIMERA SERIE DE ENSAYOS DE DEPILADO DE PIELES.

La primera fase de esta experiencia consistió en una serie de ensayos de depilado de pieles utilizando los métodos explicados en los numerales 4.1 y 4.2, la variación de porcentajes del preparado comercial NUE 0.6 MPX se efectuó dentro del rango recomendado por la compañía NOVO NORDISK; aunque es necesario aclarar que la sustitución de los sulfuros y sulfhidrato de sodio no se realizó de acuerdo con a las indicaciones de Novo Nordisk, en su lugar se aplicaron reducciones al azar. Ejemplo si se colocan 0.15% de enzima NUE 0.6 MPX la literatura recomienda adicionar 85% de sales de sulfuro y sulfhidrato de sodio, sin embargo en este caso se colocaron 0.25% de NUE 0.6 MPX y 60% de sulfuro y sulfhidrato de sodio en lugar de 75%; todo esto con el propósito de buscar una reducción en la dosificación de las sales de azufre en un rango de aplicación de enzima que aún proporcione cueros de buena calidad.

Los objetivos planteados para esta serie preliminar de pruebas fueron:

- Conocer la operatividad de la enzima NUE 0.6 MPX;
- Verificar el rango de aplicación de la enzima NUE 0.6 MPX recomendado por la casa distribuidora;
- Familiarizarse con el proceso de depilado de pieles, y
- Realizar una comparación cualitativa entre las pieles depiladas utilizando el método tradicional y el nuevo método con aplicación de la enzima.

Los diferentes ensayos realizados se resumen en el cuadro 4.2, y sientan las bases del análisis cualitativo efectuado a todas las pieles depiladas.

CUADRO 4.2 : ENSAYOS PRELIMINARES DE DEPILADO DE PIELES UTILIZANDO COMBINACIONES ENZIMA-SALES DE SULFURO Y SULFHI-DRATO DE SODIO Y UNA PROPORCION CONSTANTE DE HIDROXI-DO DE CALCIO DE 3%.

%SALES AZUFRE	% NUE 0.6 MPX	%SALES AZUFRE	% NUE 0.6 MPX	
85	0.15	60	0.17	
			0.25	
75	0.17 0.22		0.28	
			0.35	
			0.40	
70	0.17 0.20		55	0.25
			50	0.30
0.35				
0.37				
0.40				
65	0.33			

Los resultados de estas pruebas indican que todas las combinaciones seleccionadas proporcionaron pieles depiladas de muy buena calidad, según puede observarse en el cuadro 4.2 el rango de variación del preparado enzimático NUE 0.6 MPX oscila entre 0.15 y 0.4%, las mayores variaciones de enzima se realizaron manteniendo constantes las proporciones de sulfuro y sulfhidrato de sodio en 50% y 60%; la variación se realizó al azar debido a que cada prueba ofrecía la oportunidad de reducir el sulfuro y sulfhirato de sodio proporcionando pieles de buena calidad, situación que es corroborada con el análisis estadístico que se presenta en el apéndice C, cuya interpretación se da en la sección 4.6, por lo que, se decidió realizar los ensayos en los que a sus aguas de desecho se les efectuó los correspondientes análisis químicos, para un rango de trabajo de la enzima NUE 0.6 MPX entre 0.15% - 0.4%, mientras que

el de sales de azufre oscila entre 2.5% - 1% para el sulfuro de sodio y 0.5% - 0.2% de sulfhidrato de sodio.

4.5. REALIZACION DE LA SEGUNDA SERIE DE ENSAYOS Y ANALISIS DE LAS AGUAS DE DESECHO.

Esta serie se inicia, también, con el método tradicional, que es el que sirve de base en los análisis de las aguas de desecho para saber si existe o no reducción en la contaminación; se continua luego, con el nuevo método de aplicación de enzimas. Las diferentes proporciones de químicos y enzima utilizados en esta serie se presentan en el cuadro 4.3.

De acuerdo al cuadro 4.3 puede observarse que las mayores variaciones de enzima se aplicaron en un rango de 0.20% - 0.30%, con una proporción constante de sulfuro y sulfhidrato de sodio del 50%.

El depilado resultante de cada una de las pieles trabajadas en esta sección fue sometido a una evaluación técnica cualitativa igual a la detallada en la sección 4.3. y aplicada en la primera serie de ensayos; ésta fue realizada por los mismos expertos, y los resultados se tabulan también en el apéndice C, sección C.2.

4.5.1. ANALISIS DE LAS AGUAS DE DESECHO PROCEDENTES DE LOS DIFERENTES ENSAYOS DE DEPILADO DE PIELES.

La determinación analítica precisa de los elementos y sustancias químicas presentes en las aguas residuales es de vital importancia ya que solamente de esta manera se puede conocer la concentración exacta de contaminantes, su evaluación con respecto a las normas para aguas residuales (determinar que tanto se sujeta

CUADRO 4.3: VARIACION DE SULFURO DE SODIO (Na_2S), SULFHIDRATO DE SODIO (NaHS) Y ENZIMA NUE 0.6 MPX EMPLEADAS EN LOS DIFERENTES ENSAYOS CON 3% DE HIDROXIDO DE CALCIO CONSTANTE.

% DE VARIACION DE SALES DE AZUFRE.	% Na_2S	% NaHS	% ENZIMA APLICADA
100	2.5	0.5	0
85	2.12	0.425	0.15
65	1.63	0.325	0.22
			0.30
			0.35
70	1.75	0.35	0.25
60	1.5	0.30	0.30
			0.35
			0.40
57.2	1.43	0.285	0.33
50	1.25	0.25	0.20
			0.25
			0.30
			0.36
			0.37
			0.38
			0.40
			0.25
40	1.0	0.20	0.30
			0

a ellas) y si se encuentra dentro de los límites establecidos por los mismos). Con lo que se plantea la base para los procesos de tratamiento de aguas de desecho con el fin de reducir la contaminación a los ríos (Segura,1991).

Simultáneamente al análisis cualitativo de las pieles depiladas, se realizaron las diferentes pruebas químicas a sus respectivas aguas de desecho, cuyos resultados se presentan en el cuadro 4.4.

Los análisis realizados incluyen pH, cloruros, Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), sulfuros (S^{2-}), sulfitos (SO_3^{2-}), sulfatos (SO_4^{2-}) y sólidos totales cuya selección se basó principalmente en el contenido de sustancias químicas tradicionalmente utilizadas en el pelambre. La descripción de las marchas utilizadas se detallan en el apéndice D.

Evaluando los resultados de los diferentes análisis mostrados en el cuadro 4.4 se tiene:

- a) pH : La variación de este parámetro depende del porcentaje de hidróxido de calcio empleado, el cual se fijó en 3% para todos los ensayos de aplicación de la NUE 0.6 MPX, como se explicó en la sección 4.2 dando un valor de pH = 12. De acuerdo a las especificaciones de las normas establecidas para desechos industriales, el valor del pH debe ser mayor que 6 y menor que 9 (Apéndice A), por lo que el pH=12 esta completamente fuera de norma.
- b) Cloruros : Como era de esperar, la presencia del preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX no altera la lectura de cloruros, la variación en cantidad se ve afectada principalmente por el cloruro de sodio residual procedente de la etapa de salado de pieles.

- c) DBO : Este valor indica la cantidad de oxígeno en miligramos que se necesita para degradar la materia orgánica presente en un litro de agua de desecho. De acuerdo a los resultados del cuadro 4.4 puede determinarse que el valor más alto pertenece al proceso tradicional (4,500 ppm), mientras que los ensayos en los que se utilizó el preparado comercial enzimático el rango de DBO osciló entre (2,700 - 3,900) ppm , valores que todavía se encuentran sobre los 1,000 mg/lt que señala la norma como límite máximo.

Se observa de los resultados, que se da una apreciable disminución del DBO al aplicar entre 50% y 60% de sales de sulfuro y sulfhidrato de sodio y entre 0.3% y 0.4% del preparado comercial NUE 0.6 MPX. No resulta posible precisar si existe influencia de la dosis aplicada de enzima con relación a la disminución del DBO y tampoco se pueden aplicar criterios estadísticos debido a la falta de repetitividad de pruebas en cantidad suficiente para tal análisis.

- d) Sulfuros : La variación en cantidad de los sulfuros presentes en las aguas de desecho del depilado de pieles se debe básicamente a dos causas muy importantes; la primera, a la variación de los porcentajes de sales aplicadas en los ensayos realizados y la segunda a la reacción de éstos con el oxígeno para dar sulfitos y sulfatos, por lo que su valor es cambiante con el tiempo. De acuerdo a este parámetro el valor más alto le correspondió al proceso tradicional (2,541.7 ppm), observándose una disminución considerable al aplicar entre 50% y 60% de sales de azufre y 0.35% y 0.40% de NUE 0.6 MPX (cuyos valores oscilan entre 400 y 1,200 ppm).
- e) Sulfitos : La presencia de sulfitos en el agua de desecho es inestable ya que rápidamente, en contacto con oxígeno, pasan

a sulfatos aunque, el principal factor influyente en las variaciones de cantidad lo constituyen los diferentes porcentajes utilizados en el proceso, y como puede observarse en el cuadro 4.4 el rango de variación osciló entre 300 y 400 ppm de SO_4^{2-} ; obteniéndose los valores mínimos al aplicar entre 0.3% y 0.4% de enzima no pudiéndose medir con respecto a las sales utilizadas en el pelambre.

- f) Sulfatos : Es la presentación más oxidada de los sulfuros, su valor también es inestable puesto que aumentan con el tiempo, es decir, los sulfuros y sulfitos se oxidan y pasan a ser sulfatos, por lo que analizar este parámetro por separado no se obtiene información válida, entonces debe ser considerado en conjunto con los sulfuros y sulfitos para que tenga validez.
- g) Sólidos Totales : Representan la cantidad de materia sólida suspendida y disuelta que posee la muestra. En el cuadro 4.4 se observa que los ensayos donde no se aplican enzima o su proporción es baja los valores de sólidos totales son mayores (superiores a 28,000 ppm) mientras que cuando sí, se aplican enzimas, los sólidos oscilan en un promedio de 25,000 ppm que comparándolos con el límite exigido en la norma (menor a 500 ppm) los valores se encuentran totalmente fuera de dicha norma. De acuerdo a este parámetro se tiene que el rango donde es menor la cantidad de sólidos es al aplicar entre 50% y 65% de sales y 0.30% y 0.40% de enzima (sin incluir la proporción del preparado comercial enzimático de 0.35%), esto puede deberse también a que como el preparado comercial es una proteasa, degrada las proteínas, por lo que los sólidos tienden a disminuir su presencia ante el uso de la enzima.

Revisando todos los rangos seleccionados por cada uno de los parámetros, se encuentra donde puede estar la mejor relación

enzima-sales de azufre:

De acuerdo a esto se determina que son:

- Sales de azufre: 50% y 60% de sulfuro y sulfhidrato de sodio.
- Enzima: 0.30% y 0.40% de preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX.

4.6. EVALUACION ESTADISTICA DE RESULTADOS.

Las conclusiones directas obtenidas del jurado evaluador con respecto a la calidad de depilado de pieles utilizando la NUE 0.6 MPX fue en lo general muy satisfactoria, ya que la mayoría de respuestas osciló entre muy bueno a excelente (apéndice C, sección C.2, cuadros C.1 y C.4), lo que en definitiva es corroborado con el análisis estadístico, en el que al aplicar el análisis de varianza se observa el siguiente comportamiento (resultados obtenidos de los análisis de varianza contenidos en el mismo apéndice):

PRIMERA SERIE DE ENSAYOS.

Con 60% de sales de azufre: $F_c = 0.6176$ y $F_t (95\%) = 3.06$

$F_c < F_t \therefore$ No existe diferencia estadística significativa en la calidad de las pieles depiladas aplicando 60% de sales de azufre con 0.17%, 0.25%, 0.28%, 0.35%, y 0.40% de enzima NUE 0.6 MPX.

Con 50% de sales de azufre: $F_c = 1$ y $F_t (95\%) = 3.49$

$F_c < F_t \therefore$ Tampoco existe diferencia estadística significativa en la calidad de las pieles depiladas aplicando 50% de sales de azufre con 0.30%, 0.35%, 0.37% y 0.40% de enzima NUE 0.6 MPX.

SEGUNDA SERIE DE ENSAYOS.

Con 60% de sales de azufre: $F_c = 0.57$ y $F_t (95\%) = 3.24$

$F_c < F_t$ ∴ No hay diferencia estadística significativa en la calidad de las pieles resultantes del depilado utilizando 60% de sales de azufre con 0.30%, 0.35% y 0.40% de NUE 0.6 MPX.

Con 50% de sales de azufre: $F_c = 0.6$ y $F_t (95\%) = 2.21$

$F_c < F_t$ ∴ No existe diferencia estadística significativa en la calidad de las pieles depiladas aplicando 50% de sales de azufre con 0.20%, 0.25%, 0.30%, 0.36%, 0.37%, 0.38% y 0.40%.

De esta manera se comprueba que no existe diferencia estadística en la calidad de las pieles depiladas obtenidas en las distintas pruebas efectuadas con aplicación del preparado enzimático y diferentes dosis de sales de azufre (en menores cantidades que las aplicadas en el método tradicional)

4.7. TERCERA SERIE DE PRUEBAS DE DEPILADO DE PIELES.

De los resultados estudiados en la primera y segunda serie de ensayos, se determinó, para esta etapa, la realización de nuevas pruebas de depilado de pieles, cuyos análisis de las aguas de desecho se efectuaron por triplicado para mayor confiabilidad de los mismos.

Los criterios que sirvieron de base para seleccionar el nuevo rango de pruebas fueron:

- a) Buen depilado de piel
- b) Buen resultado con menos sustancias químicas
- c) Mayor reducción en la contaminación

d) Menor incremento en el costo de producción

Los ensayos seleccionados se presentan en el cuadro 4.5; para su realización se determinó fijar el porcentaje de sales en 50% (de sulfuro y sulfhidrato de sodio), tal como se concluyó al final de la sección 4.5, ya que además del resultado favorable en la calidad del depilado de pieles, se obtiene reducción en el valor de los parámetros de contaminación evaluados (cuadro 4.4), se reduce a la mitad la cantidad de sustancias químicas que se emplean tradicionalmente y proporciona al final un cuero acabado de excelentes condiciones. La variación de la cantidad de preparado enzimático utilizado flúctua entre 0.25% y 0.4%; se incluyó en esta serie el análisis para 0.25% de enzima para estudiar la posibilidad de acción enzimática en las aguas residuales a un nivel menor que el seleccionado en la sección 4.5 (0.30% de NUE 0.6 MPX). También es importante destacar la inclusión en estos ensayos del proceso tradicional, ya que es el que sirve de base para determinar si es ó no ventaja la utilización del preparado comercial enzimático en el proceso de pelambre. Los resultados de los distintos análisis de las aguas de desecho se resumen en los cuadros 4.6 y 4.7.

CUADRO 4.5: PORCENTAJES DE SALES DE AZUFRE Y ENZIMA NUE 0.6 MPX SELECCIONADOS PARA EL ANALISIS FINAL POR TRIPLICADO

ENSAYO	% DE SALES	% DE ENZIMA
1	100	0.0
2	50	0.25
3	50	0.30
4	50	0.40

De acuerdo a los datos presentados en los cuadros 4.6 y 4.7. se analizan las aguas de desecho para cada uno de los ensayos realizados, nótese que en esta serie fue posible promediar por tener diferentes datos de la misma muestra de agua.

ENSAYO 1: PROCESO TRADICIONAL

Contiene los valores de los parámetros de contaminación más elevados, llamando principalmente la atención la demanda bioquímica de oxígeno y los sólidos totales cuyos datos se encuentran muy por arriba de las normas establecidas; los sulfuros y sulfatos, también presentan los valores más altos en comparación con los demás ensayos, esto es porque el proceso tradicional tiene el doble de sales de sulfuro y sulfhidrato de sodio. Al observar los datos particulares de cada uno de los parámetros por separado, puede observarse que en los sulfuros y en los sólidos, los tres valores reportados son bastante cercanos, no así en los sulfatos, que tienen grandes variaciones entre ellos, es porque los sulfuros y los sulfitos en contacto con el oxígeno se oxidan y se convierten en sulfatos; el análisis para pH y sulfitos sólo se realizó una vez.

ENSAYO 2: APLICANDO 0.25% DE ENZIMA NUE 0.6 MPX Y 50% DE SALES DE SULFURO Y SULFHIDRATO DE SODIO.

Los datos de este ensayo presentan una considerable disminución con respecto a los del proceso tradicional, lo que significa que la aplicación enzimática si afecta los resultados de contaminación de las aguas residuales procedentes del depilado de pieles. En los valores del DBD (cuadro 4.7.), se observa gran proximidad entre ellos, lo mismo con los sólidos disueltos, no así, con los

CUADRO 4.6 : RESULTADO DE LOS ANALISIS DE LAS AGUAS DE DESECHO DE LOS DIFERENTES ENSAYOS CORRESPONDIENTES A LA TERCERA SERIE.

ENSAYO	pH	SULFUROS PPM	SULFITOS PPM	SULFATOS PPM	SOLIDOS TOTALES PPM	SOLIDOS DISUELTO PPM	SOLIDOS SUSPEN- DIDOS ppm
1	14	2,635	440	1,846	48,478	35,729	12,749
		2,536		1,718	48,665	36,286	12,379
		2,245		2,894	49,251	34,509	14,742
\bar{X}	14	2,472	440	2,153	48,798	35,508	13,998
2	12	974	451	1,294	34,848	31,097	3,751
		1,182		1,672	34,056	30,763	3,293
		1,090		1,861	33,988	30,540	3,448
\bar{X}	12	1,082	451	1,609	34,297	30,800	3,497
3	12	1,480	385	2,016	27,466	24,528	2,938
		1,256		1,610	26,930	24,266	2,664
		1,107		1,762	27,797	24,931	2,366
\bar{X}	12	1,181	385	1,796	27,231	24,575	2,656
4	12	533	382	1,575	23,975	21,461	2,514
		604		1,829	23,588	22,006	1,582
		780		1,432	23,636	21,849	1,787
\bar{X}	12	639	382	1,612	23,733	21,772	1,961

\bar{X} = PROMEDIO ARITMETICO.

CUADRO 4.7: DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO DE LAS AGUAS DE DESECHO DE LOS ENSAYOS CORRESPONDIENTES A LA TERCERA SERIE.

ENSAYO	% Na ₂ S y %NaHS	% NUE 0.6 MPX	DBO (ppm)
1	100	0.0	15,600 16,093 15,600
\bar{x}			15,764
2	50	0.25	10,800 10,200 10,200
\bar{x}			10,400
3	50	0.30	7,200 7,200 7,200
\bar{x}			7,200
4	50	0.40	1,140 960 1,080
\bar{x}			1,060

sulfuros, sulfatos, sólidos totales y sólidos suspendidos, cuya variación es más visible, por lo que se considera que el principal factor que modifica los resultados es la diferencia entre el tiempo de toma de muestra y realización del análisis.

ENSAYO 3: APLICANDO 0.30% DE ENZIMA NUE 0.6 MPX Y 50% DE SALES DE SULFURO Y SULFHIDRATO DE SODIO.

En esta serie de datos específicamente para los sulfuros y sulfatos medidos, puede observarse una diferencia numérica en los valores, la cual se debe principalmente a que estos en contacto con el oxígeno del aire se oxidan rápidamente reportándose variación de acuerdo al tiempo de realización del análisis. Para los valores de sólidos totales, sólidos disueltos y sólidos suspendidos puede observarse que las variaciones en las pruebas no presentan variación significativa para las 3 pruebas de cada parámetro realizado. En los valores del DBO medidos (cuadro 4.7) se observa que los valores por triplicado fueron idénticos por lo que su promedio se mantuvo en el mismo valor; lo que indica que la aplicación enzimática reduce los valores de DBO de las aguas de desecho con un 0.30% de enzima NUE 0.6 MPX aplicado.

ENSAYO 4: APLICANDO 0.40% DE ENZIMA Y 50% DE SALES DE SULFURO Y SULFHIDRATO DE SODIO.

En estos ensayos se confirma que la aplicación del preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX en los valores del DBO presentados en el cuadro 4.7, constatan la reducción inminente de los valores en los que se aplicó la NUE 0.6 MPX comparados con los del proceso tradicional. Para los valores obtenidos de sulfuros puede observarse una disminución en la lectura de los mismos, al igual que en los sulfitos y sulfatos, para los sólidos totales y sólidos disueltos los datos oscilan en valores muy cercanos unos de otros y para los sólidos suspendidos se observa una disminución considerable del promedio igual a 1,961 ppm comparada con el promedio de datos igual a 13,290 del proceso tradicional.

Lo que asegura que la utilización del preparado comercial enzimático es una alternativa que disminuye la carga de contaminantes presentes en las aguas de desecho de la etapa específica del pelambre del proceso tradicional.

Es importante destacar que los valores de DBO para la tercera serie son bastante diferentes a los de la segunda serie, esto se debe a la modificación de las siguientes variables:

- a) Edad del animal: en la primera y segunda serie se mantuvo constante esta característica en pieles de ternera, mientras que en la última serie se trataron animales adultos lo que incrementa grasa, pelos más largos, etc, que al final influyó para incrementar los valores de DBO.
- b) Lugar de origen del animal: las variaciones difieren a causa de las diferencias de clima, ambiente, alimentación, etc; en las primeras series de ensayos se trataron pieles de un lugar específico, mientras que las de la última serie fueron de diferentes procedencias, por lo que se considera una influencia fuerte en las variaciones del DBO.
- c) Peso de las pieles: está directamente relacionado con la edad del animal, si el animal es adulto pesa más que las pieles jóvenes especialmente de ternero, lo que involucró en la última serie incremento de esta característica en los ensayos de depilado.

De acuerdo al análisis de datos efectuados se puede concluir que la presencia de la enzima NUE 0.6 MPX influye directamente en la reducción de la contaminación, cualesquiera que sean los valores dados dependiendo de las características evaluadas y las variables

manejadas.

4.7.1. ANALISIS ESTADISTICO DE LA TERCERA SERIE DE DATOS

Consiste en el resultado de las respuestas del jurado que tuvo a su cargo la evaluación de la calidad de las pieles depiladas (resultados mostrados en el apéndice C), en base al análisis de varianza ANOVA mostrada en el mismo apéndice, observándose lo siguiente:

Con 50% de sulfuro y sulfhidrato de sodio:

$$F_c = 1.08 \quad \text{y} \quad F_t(95\%) = 3.81$$

$F_t < F_c$ ∴ por lo tanto no existe diferencia estadística significativa en la calidad de las pieles depiladas utilizando 50% de sales de azufre y 0.25, 0.30 y 0.40% del preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX.

OBSERVACIONES

- 1.- Las etapas en las que se utilizan preparados comerciales enzimáticos en la elaboración de cueros son: el remojo, el depilado y el macerado, pero en las tenerías de El Salvador se aplican, única y exclusivamente en la etapa del macerado de pieles.
- 2.- El preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX utilizado en la parte experimental es un producto a base de una proteasa bacteriana de la compañía NOVO NORDISK de Dinamarca, siendo un preparado comercial de apoyo al depilado químico que realiza sustituciones parciales de hidróxido de calcio, sulfuro y sulfhidrato de sodio, específicamente para ser usado en la etapa de pelambre, ya que trabaja en un medio netamente alcalino (pH=8 a pH=12).
- 3.- En la etapa de depilado de pieles es importante mencionar que en la primera y segunda serie de ensayos se procesaron pieles de ternera de peso entre 30 lbs y 45 lbs en base a su peso húmedo.
- 4.- Una de las ventajas de la aplicación del preparado comercial enzimático utilizado, es la reducción considerable del tiempo de operación del batán de depilado, con un tiempo aproximado de 6 horas, en comparación con el tiempo de operación de los batanes tradicionales que es de 14 horas; proporcionando pieles depiladas de buena calidad.

- 5.- Al comparar los resultados de los análisis de las aguas de desecho entre la segunda y tercera serie se observa un incremento en los valores obtenidos en esta última, específicamente para los parámetros medidos de DBO, sólidos totales, sólidos disueltos y sólidos suspendidos; esto se debió a que se procesaron pieles de diferentes lugares de procedencia y diferente peso, en su mayoría animales adultos lo que incrementó: grasa, pelos más largos y poros más cerrados.
- 6.- La presencia de cloruros no se ve afectada con la incorporación de enzimas al proceso, ya que las variaciones dependen de la cantidad de sal remanente que pueda tener la piel a tratar y del tipo de agua que se este utilizando para el proceso.
- 7.- Las tenerías o curtiembres son industrias altamente contaminantes por el tipo de desecho orgánico e inorgánico que producen, el cual es vertido directamente a los ríos inmediatos, según datos obtenidos de los diferentes análisis realizados a las aguas de desecho tanto del proceso tradicional como del proceso con aplicación de enzimas, puede observarse que la aplicación del preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX es una alternativa para minimizar el grave daño ecológico de El Salvador.
- 8.- Existen diversos factores externos que inciden en la variación de resultados por repeticiones de pruebas de los parámetros evaluados como contaminantes en las aguas de desecho, y entre estos se encontraron como los más importantes: la edad del animal, su procedencia y el peso del mismo.

CONCLUSIONES

- 1.- El uso del preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX en el depilado de pieles proporciona una gran ventaja al proceso de curtiembre, ya que, como lo demuestra la etapa experimental del presente proyecto de graduación, se promueve reducción en la contaminación de sus aguas de desecho, mantiene la calidad final del cuero y reduce el tiempo de duración del pelambre de 14 hr tradicionales a 6 hr como promedio, lo que significa menor deterioro del equipo de trabajo y obtención de producciones aceleradas sin sacrificar la calidad del producto terminado.

- 2.- Se verificó que la aplicación del preparado enzimático NUE 0.6 MPX disminuye la presencia de sustancias contaminantes en las aguas de desecho procedentes del pelambre, aunque esta disminución no es la suficiente para ajustar esas aguas a las normas establecidas para desechos industriales, por lo que se determina que para mayor efectividad del proceso de descontaminación debe incorporarse un sistema de tratamiento de desechos.

- 3.- Demostrado que el preparado enzimático NUE 0.6 MPX contribuye positivamente con la ecología, su aplicación en el depilado de pieles se presenta como una alternativa de reducción al problema de la contaminación industrial causada por las tenerías.

- 4.- El preparado enzimático funciona bien en todas las proporciones aplicadas (de 0.15% a 0.4% con respecto a peso de pieles

húmedas), pero tomando en cuenta el conjunto de características evaluadas se determinó, en la segunda serie, que los rangos de sustitución recomendados para el depilado de pieles de 30 lbs de peso son: 0.30%-0.40% de enzima NUE 0.6 MPX y entre 50% - 60% sales de azufre; aunque, aplicar el menor porcentaje de sales (50%) recomendado, proporcionó muy buenos resultados de pieles depiladas y reducción de contaminación.

- 5.- Conforme se aumenta la proporción del preparado comercial enzimático NUE 0.6 MPX en la etapa de pelambre, los resultados de los parámetros medidos que fueron: DBO, sulfitos, sulfatos, sólidos totales, sólidos suspendidos y sólidos disueltos se ven reducidos, disminuyendo en parte la contaminación del agua de desecho que es vértida al río inmediato a la tenería.
- 6.- La calidad de las pieles depiladas con enzimas proteolíticas cumple con los requisitos exigidos para su procesamiento, situación corroborada por el análisis estadístico cualitativo efectuado para tal fin y según los criterios de los técnicos evaluadores de la calidad de las pieles de los diferentes ensayos realizados.
- 7.- Con respecto a la calidad de la piel ya depilada, el análisis estadístico cualitativo, corrobora que no existe diferencia estadística significativa entre las pieles de las diferentes pruebas realizadas, tanto en el método tradicional, como en el método con aplicación del preparado enzimático NUE 0.6 MPX; por lo que es importante mencionar que para los ensayos de la segunda serie de depilado de pieles, se utilizó homogéneamente pieles de ternera de 30 libras, por lo que para este tipo de piel y peso, se recomienda una reducción del 50% de sales de sulfuro y sulfhidrato de sodio y una aplicación de 0.30% de

enzima; para un peso superior a 30 lbs de piel a depilar, podría darse una variación significativa en la dosificación de las cantidades de químicos y enzima a utilizar, ya que estos se calculan en base a piel húmeda; teniendo a la vez posiblemente un exceso de grasa y dureza de los tejidos por lo que puede necesitarse un incremento en la proporción del preparado enzimático y las sales de azufre respectivamente.

RECOMENDACIONES

- 1.- Motivar la elaboración y planteamientos de trabajos de investigación encausados a solventar o minimizar problemas de contaminación de la industria nacional, sobre todo en la rama de Ingeniería Química, de tal forma que se aporten alternativas de solución a esta situación, propiciando además la relación Universidad-Industria en beneficio de ambos.
- 2.- Los preparados a base de enzimas deben ser utilizados y manejados siguiendo completamente las recomendaciones de la casa distribuidora, ya que el uso inadecuado de estos, puede causar daño físico, tanto a las personas que se encuentran en contacto directo con el preparado enzimático, así, como el producto final a procesar.
- 3.- En El Salvador, la elaboración de cueros es considerada un arte más que una técnica, y por ello, sería conveniente hacer del conocimiento de otras tenerías, el desarrollo del presente trabajo para que se tenga la opción de conocer un preparado comercial enzimático, específico del pelambre, que mejore tanto la calidad del cuero acabado como la disminución de la contaminación en las aguas de desecho.
- 4.- Que el estudio de contaminación para las fábricas teneras, se efectúe en cada una de las etapas de proceso por separado, ya que los desechos contaminantes son particulares y característicos para cada etapa, por lo que no debe realizarse directamente de manera general, para mejor confiabilidad de resultados y mejores alternativas de solución.

- 5.- Implementar programas diversos, cuyo objetivo común sea la protección al medio ambiente, situación que beneficia a todos, especialmente a los seres humanos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- 1.- ALLEN, R. (1991), Entrevista personal con el asesor técnico de la Tenería Salvadoreña. Mes de septiembre, San Salvador, El Salvador.
- 2.- APHA, American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17a. Edición.
- 3.- BAYER (1980), Libro Curtir-Teñir y Acabar, Alemania, 4a edición.
- 4.- CAÑAS, C.G. (1990), Reconversión Equivale a Reducir la Contaminación. Artículo del Centro Salvadoreño de Tecnología Apropiada CESTA, publicado en TRIBUNA ECOLOGICA, el Jueves 2 de Agosto de 1990. Diario El Mundo, San Salvador, El Salvador.
- 5.- CASTILLO SAMAYOA, F.M. (1986), Fundamentos de Bioquímica. Primera Edición, San Salvador, El Salvador.
- 6.- CIBA GEIGY (1990), Información sobre uso de enzimas en el depilado de pieles. Mes de Octubre, San Salvador, El Salvador.
- 7.- CIBA GEIGY (1991), Sección colorantes. Información técnica de estructura y composición de la piel en los animales, mes de Diciembre, San Salvador, El Salvador.
- 8.- CURTEX S.A. (sin fecha de publicación), Enzimas concentradas de 30,000 U.K. Información técnica, Barcelona, España.

- 9.- DIVISION MARSHALL (sin fecha de publicación), Ingredientes para la industria. Uso de la enzima Takabate para la maceración del cuero. Información técnica, Costa Rica.
- 10.- FLORES, M. (1991), Entrevista personal con el jefe de producción de la Tenería Salvadoreña. Mes de Febrero, San Salvador, El Salvador.
- 11.- GARDER, E.- GREY D.J. (1976), Anatomía. Editores Salvat. 2a. edición, Inglaterra.
- 12.- GODFREY, T and J REICHELT, (1983). Leather in Industrial Enzymology: The Application of Enzymes in Industry, The Nature Press, NY, USA.
- 13.- GRACIAS, H. DE J. (1991), Información proporcionada en entrevista personal por el jefe de producción de la Tenería Salvadoreña. Mes de Diciembre, San Salvador, El Salvador.
- 14.- HAMILTON, H. A. (1992), Entrevista personal con el gerente técnico para Latinoamérica de NOVO NORDISK Bioindustrial. Mes de Diciembre, San Salvador, El Salvador.
- 15.- JALCA, (1988), Enzymes in the Tannery. British Leather Confederation (BCL). King United, Vol. 83.
- 16.- JAGUETTZ, (1973), Manual de Bioquímica Médica. Editorial Interamericana. Barcelona, España.
- 17.- JRBRESSELIEVRE, (Sin fecha conocida), Tratamientos de Desechos Industriales. Información sobre bibliografía ignorada.

- 18.- KARDOS, G.K, (1992), Entrevista personal con el consultor canadiense de Westmount Towers para tenerías. Mes de Enero, San Salvador, El Salvador.
- 19.- MAG (1990). Panfleto educativo del Ministerio de Agricultura y Ganadería, mes de Julio, San Salvador, El Salvador.
- 20.- MIPLAN (1989), Folleto sobre Estadística y Censo. Mes de Julio, San Salvador, El Salvador.
- 21.- NASSON, A. (1970), Biología General. Editorial Limusa. España.
- 22.- NOVO NORDISK, (1990), Liverpool Tanning Lives Again. Revista trimestral. Dinamarca, mes de septiembre.
- 23.- NOVO NORDISK, (1989), Enzimas, Campos de Aplicación Bioindustrial Group, Bagsvaerd, Dinamarca.
- 24.- NOVO NORDISK, (1986), Enzimas de NOVO en Tenerías. Información Técnica. Dinamarca.
- 25.- NOVO NORDISK, (1986), Preparados Comerciales Enzimáticos Aplicados en Curtiembres. Catálogo Comercial. Dinamarca, mes de Diciembre.
- 26.- NUILA, J.R, (1992), Entrevista personal con el superintendente de la Tenería Salvadoreña. Mes de Febrero, San Salvador, El Salvador.
- 27.- RICO PEÑA, D.C.(1990), Enzimas sus aplicaciones industriales y su cinética de reacción. Apuntes de la Cátedra "Enzimología Aplicada" Escuela de Ingeniería Química, Unlversidad de El Salvador.

- 28.- ROBBINS, S, (1975), Patología Estructural y Funcional. Editorial Interamericana, 1a. edición.
- 29.- RODRIGUEZ, J.L. (1991), Entrevista personal con el jefe de la sección de colorantes de la empresa CIBA GEIGY. Mes de Agosto, San Salvador, El Salvador.
- 30.- ROHM & HAAS Co, (1940), Revista técnica Oropon. Washington Square, Philadelphia. USA, mes de agosto.
- 31.- ROHM & HASS Co, (1966), El Uso de Concentrados Enzimáticos en el Oropón. Boletín Técnico. Filadelfia, Pensilvania, USA, mes de Junio.
- 32.- SANDOVAL, R, (1991), Entrevista personal con el dueño de la Tenería El Búfalo de Santa Ana, El Salvador. Mes Mayo.
- 33.- SEGURA, V.M. (1991), Entrevista personal con el catedrático de la asignatura Química Analítica de la Universidad de El Salvador. Mes de Agosto.
- 34.- SEGURA, V.M. (1992), Entrevista personal con el catedrático de la asignatura Control de Calidad de la Universidad de El Salvador. Mes de Septiembre.
- 35.- WILSON, J.A. (1941). Modern Practice in leather manufacture. Reinhold Publishing Corporation, USA.

APENDICES

APENDICE A

CUADRO A.1: CARACTERISTICAS Y CANTIDAD APROXIMADA DE RESIDUOS PROCEDENTES DE VARIAS ETAPAS DE ELABORACION DE CUEROS. (JRBRESSELIEVRE, sin fecha conocida).

RESIDUOS	Galones por 100 lb de cuero	Sólidos totales ppm	Sólidos cuspensidos ppm	DBO ppm
Rehidratado*	80	12,000	1,200	600
Pelambre*	40	27,000	10,000	2,400
Lavado*	50	10,500	3,500	1,000
Dar hierro	25	2,500	1,500	400
Lavado	40	2,000	1,200	20
Descarnado	35	3,500	2,600	800
Desencalado	200	1,600	450	700
Rendido	30	300	150	25
Piquelado	210	400	100	3
Curtido*	50	27,000	1,500	10,000
Desencalado*	40	30,000	1,200	2,000

NOTA: El asterisco que tienen algunas palabras denotan carga intermitentes, las otras son continuas.

Al analizar los datos del cuadro A.1, se determina que la cantidad de sustancias contaminantes que desecha cada una de las etapas mencionadas es considerable pero resaltan de manera especial, el depilado, el desencalado y curtido al cromo, sobre todo en los sólidos totales, suspendidos y demanda bioquímica de oxígeno; estos resultados dan una idea de la complejidad del problema de contaminación ya que destacan el riesgo de destrucción.

CUADRO A.2: INDUSTRIAS SALVADOREÑAS QUE MAS CONTAMINAN CON SUS AGUAS DE DESECHO (Cañas,1990).

INDUSTRIA	CARGA (Población equivalente)	
Beneficios de Café	2,000,000	Hab.
Ingenios Azucareros	1,600,000	Hab.
Beneficios de Henequén	695,000	Hab.
Destilerías de Alcohol	194,000	Hab.
Curtiembres	86,000	Hab.
Industria Láctea	24,200	Hab.
Industria Textil	23,000	Hab.
Mataderos	18,500	Hab.
Industria Papelera	11,400	Hab.
TOTAL DE POBLACION	4,500,000	Hab.

De acuerdo al cuadro A.2, el dato que resalta en gran manera es el total de la carga contaminante de las industrias analizadas, el cual representa un equivalente de 4,500,000 habitantes, población estimada como la de El Salvador completo en esa época (MIPLAN, 1989). De ese total alarmante, interesa en el presente proyecto la contaminación generada por las tenerías, la cual asciende a un equivalente de 86,000 habitantes, situación que las deja en la posición intermedia de la referida tabla, pero no por ello dejan de ser menos importantes que las que ocupan los primeros lugares.

Otro estudio particular de contaminación se realizó en 1986, cuando se estableció en el anteproyecto del Reglamento sobre calidad y control de vertidos de aguas residuales industriales, las normas que deben satisfacer las industrias salvadoreñas; para ello se efectuó el análisis de muestras de aguas procedentes de desechos de varias industrias húmedas. En el cuadro A.3 se presenta el estudio específico de tenerías y su comparación con las normas fijadas.

CUADRO A.3: RESULTADO Y COMPARACION DE ANALISIS DE AGUAS RESIDUALES, PROCEDENTES DE TENERIAS. ESTUDIO REALIZADO EN 1986. (Cañas, 1990).

PARAMETRO	UNIDADES	CANTIDAD	NORMA
pH	--	5.8	Mayor de 6 y menor de 9
Temperatura	°C	27.0	No superior a 5°C de la temperatura del lugar y no mayor de 35°C.
Oxígeno disuelto	mg/lt	0.9	Debe ser mayor que 5 mg/lt
Demanda Bioquímica de oxígeno	mg/lt	1,500.0	Inferior a 1,000 mg/lt
Sólidos totales	mg/lt	5,932.0	Inferior a 500 mg/lt
Olor		Fétido	Ausente

Si se comparan los resultados con las normas, es fácil observar que el pH, el oxígeno disuelto (O.D.), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), los sólidos totales y el olor se encuentran fuera de los límites establecidos como permisibles. La DBO y el OD se ven alterados grandemente por las sustancias orgánicas presentes en las aguas de desecho; mientras que el olor, los sólidos (totales, disueltos y suspendidos) y el pH se ven aumentados ante la presencia residual de la cal y los sulfuros utilizados comúnmente en el depilado del proceso tradicional.

APENDICE B
TIPOS DE CUERO (BAYER, 1980)

- CUERO ASA: cuero de vacuno o porcino destinado a la elaboración de artículos de protección en el trabajo (zapatos, guantes y manoplas).
- BOXCALF: procesado en piel de ternera, curtido al cromo, propio para empeine por su flexibilidad característica.
- CUERO DE CONFECCION: cuero plena flor de estructura delgada, blanda, adaptable, procesada a partir de cuero curtido al cromo.
- CHAROL: Cuero vacuno, ternera y cabra cubiertos con lacas de poliuretano para diversos usos.
- CHEVREAU: Se procesa a partir de piel de cabra curtida al cromo, es blando, adaptable y de poro fino, utilizado para empeines de lujo en zapatos femeninos.
- CHEVRETTE: Es una imitación del anterior, elaborado a partir de piel de oveja o piel de cabra que no reúne las condiciones para elaborar Chevreau.
- CUERO FINO: utilizado en marroquinería y elaborado a partir de piel de oveja y de cabra con curtición sintético vegetal o combinada.
- FORRO: cuero delgado para el interior del calzado, procesado a través de curtición sintético vegetal o combinado.
- GAMUZA: se fabrica especialmente con piel de oveja y conejo y se curte al aceite.

- HUNTING: ver velour

- CUERO CRISPADO: se obtiene básicamente del cuello vacuno y piel de ternera y se caracteriza por la evidencia del tejido flor. Se emplea para calzado y bolsas de mano.

- CUERO PARA CINTAS DE SOMBRERO: se fabrica a partir de piel pequeña con curtición sintético vegetal.

- CUERO " MASTBOX ": similar al boxcalf, fabricado a partir de piel de ternera.

- CUERO NAPA: cuero especialmente blando y delgado de gran aceptación comercial.

- CUERO NUBUC: cuero de ternera o vacuno de flor corregida curtida al cromo, con apariencia de terciopelo.

- CUERO PARA PLANTILLA: elaborado con el aserrín del rebajado, se utiliza para elaborar la parte interior del calzado.

- CUEROS DE REPTIL: piel de serpiente, lagarto o cocodrilo, garrobo e iguana, curtido al cromo o sintético de gran valor comercial.

- RINDBOX: cuero vacuno curtido al cromo, propio para empeine.

- SERRAJE: se obtiene del proceso de dividido del cuero vacuno, a partir de la capa central o inferior. Se emplea en la fabricación de calzado de bajo costo.

- CUERO SILLERO: cuero vacuno plena flor de consistencia recia utilizado en la elaboración de arreos de montar.

- CUERO SOFTY: posee consistencia blanda especial para empeine de calzado.
- SKIVERS("Flores"): cuero frágil propio para encuadernación se obtiene a partir del dividido delgado de flor de piel de oveja y de cerdo.
- SUELA: variedad de cuero utilizado en la parte baja del calzado, se elabora a partir del cuero curtido vegetal o curtición vegetal.
- CUERO PARA TAPICERIA: cuero vacuno delgado de amplia superficie, curtido al cromo.
- CUERO TECNICO: cuero de mucha resistencia destinado a trabajos técnicos como para maquinaria textil, cuya curtición y piel a procesar se selecciona conforme a exigencias de la demanda.
- CUERO DE VAQUETA: cuero vacuno delgado de gran superficie, plena flor o corregida, de curtición vegetal o combinada, designado a la fabricación de muebles, maletas y monturas.
- VAQUETILLA: cuero vacuno grande resistente, curtido al vegetal propio para diseño de artículos militares, monturas, correas y arreos.
- CUERO VELOUR: se obtiene a partir de piel de cabra, ternera o vacuno, con curtición al cromo y lijado por el lado carne. Se utiliza en calzado y confección.
- CUERO WATERPROOF: se destina a confección de calzado deportivo y militar, de consistencia gruesa y fuertemente engrasado.

APENDICE C

EVALUACION ESTADISTICA DE RESULTADOS EN CALIDAD DE DEPILADO DE
PIELES

C.1. :	Encuesta de calidad del depilado de pieles.....	91
C.2. :	Respuestas de aceptabilidad de las pieles depiladas.....	92
C.3. :	Evaluación estadística cualita- tiva.....	105
C.3.1 :	Evaluación por escala hedónica.....	106
C.3.2 :	Valores críticos de f , para un nivel del 5% de confianza.....	108

C.1. ENCUESTA DE CALIDAD DE DEPILADO DE PIELES APLICANDO ENZIMAS.

INDICACIONES: El presente test tiene como objetivo evaluar la calidad de depilado efectuado en esta prueba, se le pide que sea práctico en su evaluación y conteste con la mayor sinceridad posible, si tiene comentarios extras se le agradecerá escribirlos al final de la encuesta (o comunicarlo a las encuestadoras).

Gracias por su colaboración.

- Necesita la piel que se le dé hierro a mano: si _____ no _____
- Como es el desprendimiento del pelo:
 - a)Excelente _____ b)Muy Bueno _____ c)Bastante aceptable _____
 - d)regular _____ e)Necesita más tiempo de depilado _____
 - f)Inaceptable _____ g)Completamente inaceptable _____
- Como se ve el hinchamiento de la piel:
 - a)Excelente _____ b)Muy Bueno _____ c)Bastante aceptable _____
 - d)Aceptable _____ e)Regular _____ f)Malo _____ g)No sirve _____
- Sobre la línea de cal:
 - a)Excelente _____ b)Muy Bueno _____ c)Bastante aceptable _____
 - d)Regular _____ d)No tiene _____
- La evaluación a trasluz indica:
 - a)Eliminación del pelo desde la raíz _____
 - b)Eliminó casi todo el pelo de raíz _____
 - c)Existen varios pelos cortados _____
 - d)Se observan muchas raíces _____
- En si como evalua el depilado de la piel.
 - a)Excelente _____ b)Muy bueno _____ c)Bueno _____ d)Regular _____
 - e)Malo _____ f)No sirve _____

C.2. RESPUESTAS DE ACEPTABILIDAD DE LAS PIELES DEPILADAS

En este apartado se incluyen todas las respuestas de aceptabilidad proporcionadas por el Jurado evaluador, tanto de la primera, segunda y tercera serie, cuya evaluación se detalla en la sección 4.4 del capítulo IV, así mismo incluye los resultados del proceso estadístico para estas resultados.

Donde:

- V : Representa el valor numérico correspondiente a cada respuesta de la escala hedónica.
- Px : Frecuencia, número de veces que se obtuvo cada respuesta de la escala hedónica para cada ensayo.
- VFx : Es el valor numérico multiplicado por su correspondiente ensayo.
- V²Px : Es el valor numérico elevado al cuadrado y multiplicado por la correspondiente frecuencia.

CUADRO C.1 : RESPUESTAS DE LA ACEPTABILIDAD DEL DEPILADO DE PIELES UTILIZANDO DIFERENTES COMBINACIONES ENZIMA-SALES DE AZUFRE (PRIMERA SERIE)

% SALES	85			75			70			65									
	8.15			8.15			8.28			8.17			8.20			8.33			
ESCALA HEDONICA	U	F	UP	UF	F	VF	UF	F	UF	UF									
EXCELENTE	+2	3	6	12	2	4	8	3	6	12	1	2	4	2	4	8	2	4	8
ACEPTABLE	+1	1	1	1	2	2	2	1	1	1	3	3	3	2	2	2	2	2	2
SIN COMENTARIOS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
INACEPTABLE	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
COMPLETAMENTE INACEPTABLE	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SUMATORIA		4	7	13	4	6	10	4	7	13	4	5	7	4	6	10	4	6	10

CUADRO C.1 : RESPUESTAS DE LA ACEPTABILIDAD DEL DEPILADO DE PIELES UTILIZANDO DIFERENTES COMBINACIONES ENZIMA-SALES DE AZÚCAR (CONTINUACION).

½ SALES		60												55						
N ENZIMAS	V	0.17			0.23			0.26			0.35			0.40			0.25			
		F	VF	UZF																
ESCALA HEDONICA	V																			
EXCELENTE	+2	1	2	4	3	6	12	2	4	8	3	6	12	2	4	8	2	4	8	
ACEPTABLE	+1	3	3	3	4	1	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	2	2	2	
SIN COMENTARIOS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
INACEPTABLE	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
COMPLETAMENTE INACEPTABLE	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
SUMATORIA		4	5	7	4	7	13	4	6	18	4	7	13	4	6	18	4	6	18	

CUADRO C.1 : RESPUESTAS DE LA ACEPTABILIDAD DEL DEPILADO DE PIELES UTILIZANDO DIFERENTES COMBINACIONES ENZIMA-SALES DE AZUFRE (CONTINUACION).

% SALES	50												
	0.35				0.35				0.37				0.45
% ENZIMAS	U	F	UF	U ² F	F	UF	U ² F	F	UF	U ² F	F	UF	U ² F
ESCALA HEDONICA	0	4	9	15	4	8	16	3	6	12	4	8	16
EXCELENTE	+2	4	9	15	4	8	16	3	6	12	4	8	16
ACEPTABLE	+1	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0
SIN COMENTARIOS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
INACEPTABLE	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
COMPLETAMENTE INACEPTABLE	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SUMATORIA		4	9	15	4	8	16	4	7	13	4	8	16

ANALISIS ESTADISTICO

El análisis estadístico realizado es representativo del análisis de varianza de las respuestas sobre calidad de depilado de pieles con el proceso aplicando la NUE 0.6 MPX con 50% y 60% de sales de Azufre respectivamente; se realiza solamente con dichos porcentajes ya que son los que más utilización del preparado enzimático poseen; además por considerarse que para la demostración estadística es representativo.

En el apéndice C3 se explica claramente el proceso de obtención de la ANOVA.

CUADRO C.2: ANALISIS DE VARIANZA DE LAS RESPUESTAS SOBRE CALIDAD DE DEPILADO DE PIELES CON 60% DE SALES DE AZUFRE Y 0.17%, 0.25%, 0.28%, 0.35% Y 0.40% DE ENZIMA NUE 0.6 MPX.

Origen varianza	df	varianza media	V	Fc	Ft(95%)
Total	19	4.95			
Ensayo	4	0.7	0.175	0.6176	3.06
Error	15	4.25	0.2833		

$F_c < F_t (95\%) \Rightarrow$ No existe diferencia estadística significativa en la calidad de las pieles al aplicar 60% de sales de azufre y diferentes niveles de aplicación de la enzima.

CUADRO C.3 : ANALISIS DE VARIANZA CON 50% DE SALES Y 0.30%,
0.35%, 0.37% Y 0-.40% DE ENZIMA NUE 0.6 MPX.

ORIGEN DE LA VARIANZA	DF	VARIANZA MEDIA	VARIANZA	Fc	Ft(95%)
Total	15	0.9375			
Ensayo	3	0.1875	0.0625	1	3.49
Error	12	0.75	0.0625		

$F_c < F_t (95\%) \Rightarrow$ No existe diferencia estadística en la calidad de pieles depiladas con 50% de sales y diferentes cantidades niveles de aplicación de enzimas.

CUADRO C-4 : RESPUESTAS DE LAS PRUEBAS DE ACEPTABILIDAD DE LA CALIDAD DEL PROCESO DE DEPILADO CON EL METODO TRADICIONAL Y CON EL NUEVO METODO APLICANDO ENZIMAS. SEGUNDA SERIE DE ENSAYOS.

% SALES	100		95		70		65		57.2					
	F	UF	F	UF	F	UF	F	UF	F	UF				
% ENZIMAS	0.0		0.15		0.25		0.22		0.30		0.33			
ESCALA HEDONICA	U	F	U2F	F	UF	U2F	F	UF	U2F	F	UF	U2F		
EXCELENTE	+2	9	16	1	2	4	2	4	8	0	0	4	8	
MUY BUENO	+1	0	0	3	3	2	2	2	2	4	1	4	2	2
REGULAR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MALO	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO SIUVE	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SUMATORIA		9	16	4	5	7	4	6	10	4	4	4	4	6

CUADRO C.4 : RESPUESTAS DE LAS PRUEBAS DE ACEPTABILIDAD DE LA CALIDAD DEL PROCESO DE DEPIILADO CON EL METODO TRADICIONAL Y CON EL NUEVO METODO APLICANDO ENZIMAS. SEGUNDA SERIE DE ENSAYOS (CONTINUACION)

%	SALES		68											
			2.35			2.32			2.35			2.42		
ENZIMAS			F	UF	U=F									
ESCALA HEDONICA	U	F	UF	U=F	F	UF	U=F	F	UF	U=F	F	UF	U=F	
EXCELENTE	+2	2	4	6	1	2	4	2	4	6	3	6	12	
MUY BUENO	+1	2	2	2	3	3	2	2	2	2	1	1	1	
REGULAR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
HALO	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
NO SIRVE	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
SUMATORIA		4	6	12	4	5	7	4	6	12	4	7	13	

CUADRO 0.4 : RESPUESTAS DE LAS PRUEBAS DE ACEPTABILIDAD DE LA CALIDAD DEL PROCESO DE DEPIILADO CON EL METODO TRADICIONAL Y CON EL NUEVO METODO APLICANDO ENZIMAS. SEGUNDA SERIE DE ENSAYOS (CONTINUACION)

% SALES	50																		
	0.25			0.38			0.36			0.37			0.38			0.42			
ESCALA HEDONICA	U	F	UF	UF	UF														
EXCELENTE	+2	4	8	16	4	8	16	3	6	12	2	4	8	3	6	12	3	6	12
MUY BUENO	+1	0	0	0	0	0	0	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1
REGULAR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HALO	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO SIRVE	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SUMATORIA		4	8	16	4	8	16	4	7	13	4	6	10	4	7	13	4	7	13

CUADRO C.4 : RESPUESTAS DE LAS PRUEBAS DE ACEPTABILIDAD DE LA CALIDAD DEL PROCESO DE DEPILADO CON EL METODO TRADICIONAL Y CON EL NUEVO METODO APLICANDO ENZIMAS. SEGUNDA SERIE DE ENSAYOS (CONTINUACION)

% SALES		55											
		0.20			0.25			0.30			0.40		
% ENZIMAS													
ESCALA HEDONICA	0	F	UF	U ² F									
EXCELENTE	+2	3	6	12	2	4	8	3	6	12	2	4	8
MUY BUENO	+1	1	1	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2
REGULAR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HALO	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO SIRVE	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SUMATORIA		4	7	13	4	6	10	4	7	13	4	6	10

CUADRO C.5 : ANALISIS DE VARIANZA SOBRE CALIDAD DE DEPILADO
 UTILIZANDO 60% DE SULFURO Y SULFHIDRATO DE SODIO Y
 0.30%, 0.35% Y 0.40% DE ENZIMA NUE 0.6 MPX.

ANALISIS DE VARIANZA	DF	VARIANZA MEDIA	VARIANZA	Fc	Ft
Total	15	4			
Ensayo	3	0.5	0.167	0.57	3.24
Error	12	3.5	0.292		

$F_c < F_t \Rightarrow$ No existe diferencia significativa en la calidad de las pieles depiladas con estas formulaciones.

CUADRO C.6 : ANOVA PARA 50% DE SALES Y 0.20%, 0.25%, 0.30%, 0.36%,
 0.37%, 0.38%, 0.40%

ORIGEN DE VARIANZA	DF	VARIANZA MEDIA	VARIANZA	Fc	Ft(95%)
Total	39	7.975			
Ensayo	9	1.225	0.1361	0.6	2.21
Error	30	6.75	0.225		

$F_c < F_t \Rightarrow$ No hay diferencia en la calidad de las pieles depiladas utilizando estas formulaciones.

CUADRO C.7 : RESPUESTAS DE LA ACEPTABILIDAD DEL DEPILADO DE PIELS PARA LA TERCERA SERIE.

% SALES		100			50								
% ENZIMAS		0.0			0.25			0.30			0.40		
ESCALA HEDONICA	U	F	UF	U ² F	F	UF	U ² F	F	UF	U ² F	F	UF	U ² F
EXCELENTE	+2	4	8	16	3	6	12	3	6	12	4	8	16
MUY BUENO	+1	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0
REGULAR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MALO	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO SIRVE	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SUMATORIA		4	8	16	4	7	13	4	7	13	4	8	16

CUADRO C.8 ANOVA PARA 50% Y 0.25%, 0.30% Y 0.40% DE NUE 0.6 MPX.

ORIGEN DE LA VARIANZA	DF	VARIANZA MEDIA	VARIANZA	Fc	Ft(95%)
Total	15	1.75			
Ensayo	2	0.25	0.125	1.08	3.81
Error	13	1.5	0.115		

$F_c < F_t \Rightarrow$ No hay diferencia en la calidad de las pieles depiladas utilizando estas formulaciones.

Las conclusiones y comparaciones estadísticas de todos los cuadros anteriores se detallan en la sección 4.6.

C.3. EVALUACION ESTADISTICA CUALITATIVA.

- C.3.1 : Evaluación por escala Hedónica, ejemplo de cálculos estadísticos

- C.3.2 : Valores críticos de f , para un nivel del 5% de confianza.

C.3.1 EVALUACION POR ESCALA HEDONICA

EJEMPLO DE CALCULOS ESTADISTICOS: Evaluación de la calidad de depilado de pieles utilizando enzimas.

n : Total de respuestas proporcionadas por el jurado.

$$n = F_1 + F_2 + F_3 + \dots + F_{20}$$

$$n = 4 + 4 + 4 + \dots + 4 = 80$$

$\sum x$: Suma total de valores numéricos. Esta dada por:

$$\sum x = VF_1 + VF_2 + VF_3 + \dots + VF_{20}$$

$$\sum x = 8 + 5 + 6 + \dots + 6 = 128$$

$\sum x^2$: Suma total de cuadrados. Está dada por:

$$\sum x^2 = VF_1^2 + VF_2^2 + VF_3^2 + \dots + VF_{20}^2$$

$$\sum x^2 = 16 + 7 + 10 + \dots + 10 = 224$$

F_c : Factor de corrección para la suma total de cuadrados que es una cantidad igual a la suma total de cuadrados ($\sum x^2$) si no existieran variaciones en las respuestas. Está dado por:

$$F_c = \sum x^2 / n = (128)^2 / 80 = 204.8$$

Grados de libertad total = el total de respuestas (n) menos 1.

$$= 80 - 1 = 79$$

Grados de libertad de los ensayos = número de ensayos menos 1

$$= 20 - 1 = 19$$

Grados de libertad del error = grados de libertad totales menos los grados de libertad de los ensayos.

$$= 79 - 19 = 60$$

Cálculo de las Varianzas medias

$$\text{Varianza media total} = \sigma_x^2 - \bar{\sigma}_x^2/n = 224 - 204.8 = 19.2$$

$$\begin{aligned} \text{Varianza media de ensayos} &= (\sigma_{x_1})^2/n_1 + (\sigma_{x_2})^2/n_2 + (\sigma_{x_3})^2/n_3 + \dots + \\ &\quad (\sigma_{x_{20}})^2/n_{20} - Fc \\ &= (8)^2/4 + (5)^2/4 + (6)^2/4 + \dots + (6)^2/4 \\ &= 5.2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Varianza media del error} &= \text{Varianza total menos varianza de los ensayos} \\ &= 19.2 - 5.2 = 14 \end{aligned}$$

Cálculo de Varianza

$$\begin{aligned} \text{Varianza de ensayos} &= \text{Varianza media de ensayos dividida entre los grados de libertad de los ensayos.} \\ &= 5.2 / 19 = 0.274 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Varianza del error} &= \text{Varianza media del error dividida entre los grados de libertad del error.} \\ &= 14 / 60 = 0.2333 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{RADIO DE VARIANZA} &= \text{Varianza de los ensayos dividida entre la varianza del error.} \\ &= 0.274 / 0.2333 = 1.17445 \end{aligned}$$

Tabla 4 (continuación). Puntos porcentuales 5% de la distribución F
Tabla de $F_{0.05;v_1, v_2}$

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	234.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.32	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.38	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.55	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.54	2.47	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.75
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.58	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

Ejemplo: $P[F > F_{0.05; 9, 15}] = P[F > 2.59] = 0.05$.

$F_{0.95; v_1, v_2} = 1/F_{0.05; v_2, v_1}$ Ejemplo: $F_{0.95; 9, 15} = 1/F_{0.05; 15, 9} = 1/3.01 = 0.332$.

APENDICE D
MARCHAS A SEGUIR PARA EL ANALISIS DE AGUAS DE DESECHO
PROCEDENTES DE LA ETAPA DE DEPILADO DE PIELES.

Las marchas que se describirán a continuación pertenecen a los " Métodos Estandard para la examinación de aguas y aguas residuales " (manual APHA) y son las correspondientes a: Demanda Bioquímica de oxígeno, pH, cloruros, sólidos totales, disueltos y suspendidos, sulfatos y sulfitos.

D.1- DETERMINACION DE CLORUROS

El análisis es volumétrico y el objetivo de evaluar Cl^- en las aguas de desecho del depilado persigue determinar salinidad en la misma. El método a seguir es el Argentométrico.

I- Material y equipo a utilizar:

- matraces erlemeyers de 250 ml
- bureta graduada de 100 ml
- pipetas graduadas de 10 y 1 ml
- embudos de filtración
- potenciómetro

II- Reactivos y soluciones:

- Solución indicadora de cromato de potasio
- Solución valorada de nitrato de plata 0.0141 M
- Solución standar de cloruro de sodio 0.0141 M
- Suspensión de hidróxido de aluminio (solución para clarificar la muestra)
- Solución de ácido sulfúrico 1 N

- Peróxido de Hidrógeno H_2O_2 al 30%
- Indicador de fenolftaleína

III- Procedimiento:

- Colectar la muestra a analizar, ya sea en recipientes de vidrio o polietileno, mantenerla refrigerada si su determinación no será inmediata, por ningún motivo debe exceder de 7 días para su análisis.
- Tomar 200 ml de muestra o una alícuota diluida a 200 ml y adicionar 6 ml de la suspensión de hidróxido de aluminio, mezclar bien, dejar asentarse y luego filtrar. Repetir este proceso hasta que la muestra esté bien clarificada.
- Adicionar 2 ml de peróxido de hidrógeno y agitar durante un minuto.
- Tomar 100 ml de esta muestra ya tratada y llevarla a un pH entre 7 y 10 con la solución de ácido sulfúrico 1N y la ayuda del potenciómetro
- Adicionar 1 ml del indicador de cromato de potasio (observar que la muestra toma una coloración amarillo verdosa)
- Titular con la solución de nitrato de plata hasta el vire de amarillo a rojo ladrillo.

IV- Cálculos:

$$\text{ppm } Cl^- = V_1 \times N \times Eq \times 1000 / V_3$$

donde:

V_1 : Volúmen de la solución de nitrato de plata gastado (ml)

V_3 : Volúmen tomado de muestra (ml)

N : Normalidad de la solución de nitrato de plata

Eq : Equivalente químico del cloro = 35.45

1000 : factor de conversión.

D.2- DETERMINACION DE SULFITOS

Este análisis debe hacerse inmediatamente se recolecta la muestra, debe tomarse en recipientes especiales para evitar la reacción con el oxígeno y la consiguiente transformación a sulfatos, si la muestra es llevada al laboratorio, el análisis debe hacerse al ser recibida.

I- Material y equipo a utilizar:

- matraces erlenmeyers de 250 ml.
- pipeta graduada de 10 ml.
- buretas graduadas de 50 ml.
- pipeta graduada de 25 ml

II- Reactivos y soluciones:

- solución indicadora de fenolftaleína
- solución de ácido sulfúrico al 4%
- solución de almidón
- solución de Ioduro de Iodato

III- Procedimiento:

- En un erlenmeyer tomar 25 ml de muestra a analizar
- adicionar unas gotas de indicador de fenolftaleína
- Neutralizar con ácido sulfúrico, adicionar de dos a tres gotas en exceso
- Adicionar 5 gotas de solución de almidón
- Titular con Ioduro de Iodato.

IV- Cálculos:

$$\text{ppm SO}_4^{2-} = V_1 \times N \times \text{Eq} \times 1000 / V_2$$

dónde:

V1 : volumen gastado del titulante ioduro de iodato

N : Normalidad de la solución de ioduro de iodato

Eq : Equivalente de los sulfitos

V2 : Volumen tomado de muestra

D.3.- DETERMINACION DE SULFATOS

El método para determinar sulfatos (SO_4^{2-}) empleado es el turbidimétrico, por lo que se hace necesario que la muestra de agua a analizar esté completamente clarificada.

I- Material y equipo utilizado

- Agitador magnético
- Erlenmeyer de 250 ml
- Spectronic-20, utilizado a 420 nm.
- Cronómetro o reloj
- Cuchara medidora con capacidad de 0.2 - 0.3 ml.

II- Reactivos químicos

- Solución buffer A: disolver 30 gramos de cloruro de magnesio, 5 gramos de acetato de sodio, 1 gramo de nitrato de potasio y 20 ml de ácido acético al 99%, en 500 ml de agua destilada y aforar a un litro.
- Cloruro de bario(cristales)
- Solución de sulfato standar

III- Procedimiento

- Tomar 100 ml de muestra o una alícuota diluida de 100 ml, adicionar 20 ml de solución buffer A y mezcle con el agitador, adicionar una cucharada de cristales de cloruro de bario agitando 1 minuto a velocidad constante.
- Después que el período de agitación ha finalizado vacie la solución dentro de las celdas de absorción del espectrofotómetro y mida la turbidez en 5 minutos.
- Una vez tomada la lectura se efectúan los cálculos.

IV- Cálculos

$$\text{mg SO}^{-2}_{\mu}/\text{l} = \text{mg SO}^{-2}_{\mu} \times 1000 / \text{ml de muestra.}$$

D.4.- DETERMINACION DE pH

La determinación del pH en aguas de desecho es muy importante ya que la alteración de éste, en el ecosistema causa la muerte de peces y puede esterilizar una corriente natural.

I- Material y equipo utilizado

- Potenciómetro

II- Reactivos

- agua destilada
- solución patrón de pH = 7

III- Procedimiento

- Calibrar el potenciómetro con la solución patrón

- Lavar los electrodos con agua destilada y limpiarlos con papel suave
- Introducir los electrodos a la muestra para leer pH

D.5.- DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO (D.B.O)

Este parámetro mide el oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en presencia de microorganismos capaces de efectuar la oxidación. El método utilizado en el presente trabajo de graduación es el método de dilución.

I- Material y equipo utilizado

- Bureta graduada de 100 ml
- Probeta de 100 ml
- Pipetas de Mohr de 10 ml
- Erlenmeyer de 250 ml
- Frascos Winkler de 300 ml
- Beakers de 600 ml
- Garrafa de 20 litros
- Fuente de aireación

II- Reactivos y soluciones

- Agua destilada excenta de CO_2
- Soluciones de nutrientes: solución buffer de fosfatos, solución de sulfato de magnesio, solución de cloruro de calcio, solución de cloruro férrico.
- Solución de sulfato manganoso
- Solución de alcalí yoduro azida
- Acido sulfúrico concentrado
- Solución indicadora de almidón
- Solución valorada de tiosulfato de sodio 0.025 N.

- Solución valorada de blyodato de potasio
- Solución preservadora de fluoruro de potasio

III- Procedimiento

Es de suma importancia que la muestra se analice tan pronto llegue al laboratorio para obtener datos confiables.

- Preparación del volumen del agua de dilución (agua destilada más nutrientes).Esta depende del número de muestras a tratar y del número de diluciones seleccionado para cada muestra, se recomienda un mínimo de tres diluciones; por cada muestra se requieren dos frascos winkler lo cual debe ser considerado, de esta manera se calcula el volumen de dilución y se prepara en la garrafa de 20 litros. Adicionar 1 ml de cada una de las soluciones de nutrientes por cada litro de agua destilada; proceder a airear el agua por un tiempo aproximado de una hora.
- Toma de la muestra: agitar homogeneamente la muestra y en un beaker tomar 500 ml.
- Neutralizar con ácido sulfúrico 1N hasta un pH = 7
- Seleccionar las diluciones a realizar, medir los mililitros y transferirlos a los frascos winkler (las diluciones que generalmente se realizan son 0.1%, 0.3%, 0.6%, 0.8% y 1%) ; recordar que cada dilución seleccionada requiere de dos frascos winkler y en cada uno de ellos debe colocarse el mismo volumen de muestra.
- Aforar cuidadosamente con el agua de dilución evitando la formación de burbujas de aire
- Llevar uno de los frascos de cada dilución a la incubadora por un período de 5 días a 20°C. Mientras que al otro se procede a fijarle el oxígeno disuelto inicial.
- Determinar el oxígeno disuelto:

- a) adicionar al frasco winkler que contiene la muestra 2 ml de sulfato manganeso, asegurandose que la punta de la pipeta penetre en el agua.
 - b) adicionar 2 ml de alcalí-ioduro-azida del mismo modo que en el literal anterior; notará la formación de un precipitado café lo que demuestra la presencia de oxígeno.
 - c) tapar el frasco winkler evitando la formación de burbujas de aire y agitar el frasco varias veces
 - d) dejar sedimentar el precipitado color café por aproximadamente 2 minutos y adicionar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado agitando hasta total dilución del precipitado.
 - e) titular de inmediato con la solución de tiosulfato de sodio 0.025 N usando solución de almidón como indicador; para realizar esto tomar 100 ml del frasco winkler en un erlenmeyer de 250 ml adicionar el tiosulfato hasta un color amarillo paja, agregar luego unas gotas de solución de almidón (vire a color azul), continuar titulado con tiosulfato hasta la primera desaparición del color azul formado, anotar el volumen del titulante formado.
- Transcurridos los 5 días de incubación a 20°C, determinar el oxígeno disuelto a las muestras cultivadas

IV- Cálculos

Concentración de oxígeno disuelto:

$$\text{ppm (O.D)} = V_1 \times 2.03$$

donde:

V₁ = volumen de tiosulfato de sodio en ml.

Concentración de D.B.O:

$$\text{ppm (DBO)}_5 = (\text{OD})_1 - (\text{OD})_5 / P$$

donde:

- (OD)₁ : ppm de oxígeno disuelto inicial
 (OD)₅ : ppm de oxígeno disuelto al 5o día
 P : % de dilución expresado en decimales.

D.6.- SÓLIDOS : TOTALES, SUSPENDIDOS Y DISUELTOS.

El método para determinar los sólidos en todas sus formas lo constituye el análisis gravimétrico.

- SÓLIDOS TOTALES:

Los sólidos totales representan la totalidad de material suspendido y disuelto que contiene el agua y se determina, evaporando y secando la muestra.

I- Procedimiento:

- En una cápsula de porcelana de peso constante (p₁), colocar 50 ml de muestra y llevarlos a evaporación total en la estufa a una temperatura de 105°C.
- Con el agua evaporada completamente enfriar la cápsula en el desecador por un tiempo aproximado de 1 hora y pesar nuevamente (P₂).

II- Cálculos

Las ppm de sólidos totales se calculan con la siguiente fórmula:

$$\text{ppm (ST)} = (P_2 - P_1) 10^6 / V_1$$

donde:

P_1 : Peso de la cápsula de porcelana en condiciones de peso constante, en gr.

P_2 : Peso de la cápsula de porcelana después de la evaporación, en gr.

V_1 : Volúmen de muestra, en ml.

- SOLIDOS SUSPENDIDOS:

Es la materia que puede ser retenida a través de un disco de fibra de vidrio después de una filtración y posteriormente secada a 105°C.

I- Procedimiento:

- Filtrar 50 ml de muestra a través de un crisol Gooch de peso constante y equipado con un disco de fibra de vidrio (P_1), de preferencia filtrar al vacío.
- Secar el crisol en la estufa durante una hora a 105°C. Luego enfriarlo y pesar (P_2).

II- Cálculos:

$$\text{ppm (SST)} = (P_2 - P_1) 10^6 / V_1$$

donde:

P_1 : Peso del crisol gooch vacío en gr.

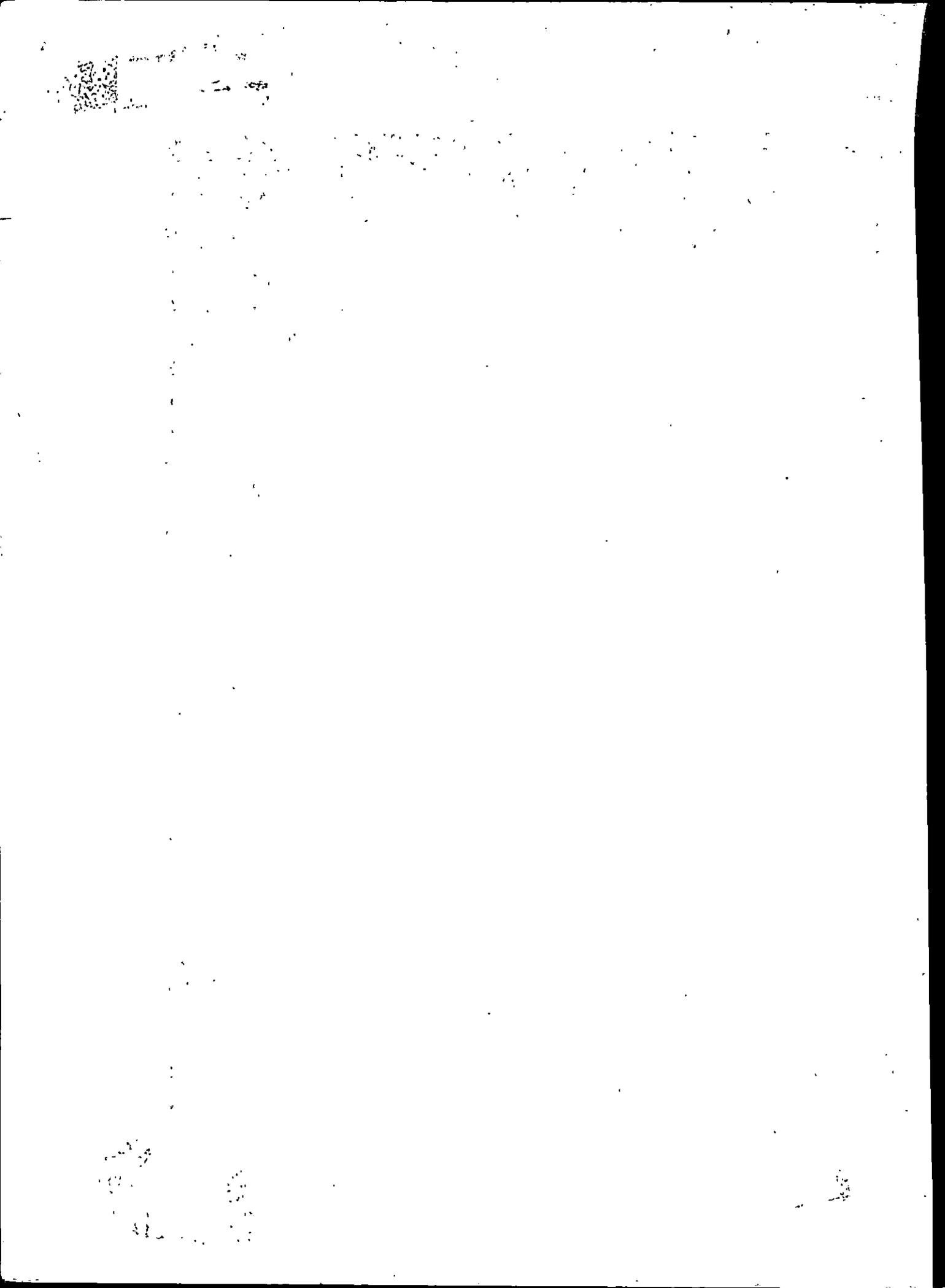
P_2 : Peso del crisol con residuo en gr

V_1 : Volúmen de muestra para filtración, en ml.

- SÓLIDOS DISUELTOS:

Los sólidos disueltos se obtienen por la diferencia entre los sólidos totales y los sólidos suspendidos totales

$$\text{ppm (SDT)} = \text{ppm (ST)} - \text{ppm (SST)}.$$



CUADRO C.4 : RESPUESTAS DE LAS PRUEBAS DE ACEPTABILIDAD DE LA CALIDAD DEL PROCESO DE DEPILADO CON EL METODO TRADICIONAL Y CON EL NUEVO METODO APLICANDO ENZIMAS. SEGUNDA SERIE DE ENSAYOS (CONTINUACION)

% SALES		50											
% ENZIMAS		0.20			0.25			0.30			0.40		
ESCALA HEDONICA	U	F	UF	U ² F									
EXCELENTE	+2	6	6	12	2	4	8	3	6	12	2	4	8
MUY BUENO	+1	1	1	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2
REGULAR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HALO	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO SIRVE	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SUMATORIA		4	7	13	4	6	10	4	7	13	4	6	13

CUADRO C.5 : ANALISIS DE VARIANZA SOBRE CALIDAD DE DEPILADO
UTILIZANDO 60% DE SULFURO Y SULFHIDRATO DE SODIO Y
0.30%, 0.35% Y 0.40% DE ENZIMA NUE 0.6 MPX.

ANALISIS DE VARIANZA	DF	VARIANZA MEDIA	VARIANZA	Fc	Ft
Total	15	4			
Ensayo	3	0.5	0.167	0.57	3.24
Error	12	3.5	0.292		

$F_c < F_t \Rightarrow$ No existe diferencia significativa en la calidad de las pieles depiladas con estas formulaciones.

CUADRO C.6 : ANOVA PARA 50% DE SALES Y 0.20%, 0.25%, 0.30%, 0.36%,
0.37%, 0.38%, 0.40%

ORIGEN DE VARIANZA	DF	VARIANZA MEDIA	VARIANZA	Fc	Ft(95%)
Total	39	7.975			
Ensayo	9	1.225	0.1361	0.6	2.21
Error	30	6.75	0.225		

$F_c < F_t \Rightarrow$ No hay diferencia en la calidad de las pieles depiladas utilizando estas formulaciones.

CUADRO C.7 : RESPUESTAS DE LA ACEPTABILIDAD DEL DEPILADO DE PIELES PARA LA TERCERA SERIE.

% SALES		100			50									
% ENZIMAS		0.0			0.25			0.50			0.40			
ESCALA HEDONICA		U	F	UF	U ² F									
EXCELENTE		+2	4	0	16	0	6	12	0	6	12	4	0	16
MUY BUENO		+1	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0
REGULAR		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MALO		-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO SIRVE		-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SUMATORIA			4	0	16	4	7	13	4	7	13	4	0	16

CUADRO C.8 ANOVA PARA 50% Y 0.25%, 0.30% Y 0.40% DE NUE 0.6 MPX.

ORIGEN DE LA VARIANZA	DF	VARIANZA MEDIA	VARIANZA	Fc	Ft(95%)
Total	15	1.75			
Ensayo	2	0.25	0.125	1.08	3.81
Error	13	1.5	0.115		

$F_c < F_t \Rightarrow$ No hay diferencia en la calidad de las pieles depiladas utilizando estas formulaciones.

Las conclusiones y comparaciones estadísticas de todos los cuadros anteriores se detallan en la sección 4.6.

C.3. EVALUACION ESTADISTICA CUALITATIVA.

C.3.1 : Evaluación por escala Hedónica, ejemplo de cálculos estadísticos

C.3.2 : Valores críticos de f , para un nivel del 5% de confianza.

C.3.1 EVALUACION POR ESCALA HEDONICA

EJEMPLO DE CALCULOS ESTADISTICOS: Evaluación de la calidad de depilado de pieles utilizando enzimas.

n : Total de respuestas proporcionadas por el jurado.

$$n = F_1 + F_2 + F_3 + \dots + F_{20}$$

$$n = 4 + 4 + 4 + \dots + 4 = 80$$

σ_x : Suma total de valores numéricos. Esta dada por:

$$\sigma_x = VF_1 + VF_2 + VF_3 + \dots + VF_{20}$$

$$\sigma_x = 8 + 5 + 6 + \dots + 6 = 128$$

σ_x^2 : Suma total de cuadrados. Está dada por:

$$\sigma_x^2 = VF_1^2 + VF_2^2 + VF_3^2 + \dots + VF_{20}^2$$

$$\sigma_x^2 = 16 + 7 + 10 + \dots + 10 = 224$$

F_c : Factor de corrección para la suma total de cuadrados que es una cantidad igual a la suma total de cuadrados (σ_x^2) si no existieran variaciones en las respuestas. Está dado por:

$$F_c = \sigma_x^2/n = (128)^2 / 80 = 204.8$$

Grados de libertad total = el total de respuestas (n) menos 1.

$$= 80 - 1 = 79$$

Grados de libertad de los ensayos = número de ensayos menos 1

$$= 20 - 1 = 19$$

Grados de libertad del error = grados de libertad totales menos los grados de libertad de los ensayos.

$$= 79 - 19 = 60$$

Cálculo de las Varianzas medias

$$\text{Varianza media total} = \sigma_x^2 - \bar{\sigma}_x^2/n = 224 - 204.8 = 19.2$$

$$\begin{aligned} \text{Varianza media de ensayos} &= (\bar{\sigma}_{x_1})^2/n_1 + (\bar{\sigma}_{x_2})^2/n_2 + (\bar{\sigma}_{x_3})^2/n_3 + \dots + \\ &\quad (\bar{\sigma}_{x_{20}})^2/n_{20} - Fc \\ &= (8)^2/4 + (5)^2/4 + (6)^2/4 + \dots + (6)^2/4 \\ &= 5.2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Varianza media del error} &= \text{Varianza total menos varianza de los ensayos} \\ &= 19.2 - 5.2 = 14 \end{aligned}$$

Cálculo de Varianza

$$\begin{aligned} \text{Varianza de ensayos} &= \text{Varianza media de ensayos dividida entre los grados de libertad de los ensayos.} \\ &= 5.2 / 19 = 0.274 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Varianza del error} &= \text{Varianza media del error dividida entre los grados de libertad del error.} \\ &= 14 / 60 = 0.2333 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{RADIO DE VARIANZA} &= \text{Varianza de los ensayos dividida entre la varianza del error.} \\ &= 0.274 / 0.2333 = 1.17445 \end{aligned}$$

Tabla 4 (continuación). Puntos porcentuales 5% de la distribución F
Tabla de $F_{0.05; \nu_1, \nu_2}$

$\nu_2 \backslash \nu_1$	Grados de libertad del numerador (ν_1)																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞	
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3	
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50	
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53	
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63	
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36	
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67	
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23	
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93	
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71	
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54	
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40	
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30	
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21	
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13	
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07	
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01	
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96	
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92	
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88	
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84	
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81	
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78	
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76	
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73	
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71	
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69	
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67	
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.23	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65	
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64	
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62	
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51	
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39	
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.49	1.43	1.35	1.25	
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.82	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00	

$F_{0.95; \nu_1, \nu_2} = 1/F_{0.05; \nu_2, \nu_1}$ Ejemplo: $P\{F > F_{0.05; 9, 15} = P\{F > 2.59\} = 0.05$.
Ejemplo: $F_{0.95; 9, 15} = 1/F_{0.05; 15, 9} = 1/3.01 = 0.332$.

APENDICE D
MARCHAS A SEGUIR PARA EL ANALISIS DE AGUAS DE DESECHO
PROCEDENTES DE LA ETAPA DE DEPILADO DE PIELES.

Las marchas que se describirán a continuación pertenecen a los " Métodos Estandar para la examinación de aguas y aguas residuales " (manual APHA) y son las correspondientes a: Demanda Bioquímica de oxígeno, pH, cloruros, sólidos totales, disueltos y suspendidos, sulfatos y sulfitos.

D.1- DETERMINACION DE CLORUROS

El análisis es volumétrico y el objetivo de evaluar Cl^- en las aguas de desecho del depilado persigue determinar salinidad en la misma. El método a seguir es el Argentométrico.

I- Material y equipo a utilizar:

- matraces erlemeyers de 250 ml
- bureta graduada de 100 ml
- pipetas graduadas de 10 y 1 ml
- embudos de filtración
- potenciómetro

II- Reactivos y soluciones:

- Solución indicadora de cromato de potasio
- Solución valorada de nitrato de plata 0.0141 M
- Solución standar de cloruro de sodio 0.0141 M
- Suspensión de hidróxido de aluminio (solución para clarificar la muestra)
- Solución de ácido sulfúrico 1 N

- Peróxido de Hidrógeno H_2O_2 al 30%
- Indicador de fenolftaleína

III- Procedimiento:

- Colectar la muestra a analizar, ya sea en recipientes de vidrio o polietileno, mantenerla refrigerada si su determinación no será inmediata, por ningún motivo debe exceder de 7 días para su análisis.
- Tomar 200 ml de muestra o una alícuota diluida a 200 ml y adicionar 6 ml de la suspensión de hidróxido de aluminio, mezclar bien, dejar asentarse y luego filtrar. Repetir este proceso hasta que la muestra esté bien clarificada.
- Adicionar 2 ml de peróxido de hidrógeno y agitar durante un minuto.
- Tomar 100 ml de esta muestra ya tratada y llevarla a un pH entre 7 y 10 con la solución de ácido sulfúrico 1N y la ayuda del potenciómetro
- Adicionar 1 ml del indicador de cromato de potasio (observar que la muestra toma una coloración amarillo verdosa)
- Titular con la solución de nitrato de plata hasta el vire de amarillo a rojo ladrillo.

IV- Cálculos:

$$\text{ppm } Cl^- = V_1 \times N \times Eq \times 1000 / V_3$$

donde:

V_1 : Volúmen de la solución de nitrato de plata gastado (ml)

V_3 : Volúmen tomado de muestra (ml)

N : Normalidad de la solución de nitrato de plata

Eq : Equivalente químico del cloro = 35.45

1000 : factor de conversión.

D.2- DETERMINACION DE SULFITOS

Este análisis debe hacerse inmediatamente se recolecta la muestra, debe tomarse en recipientes especiales para evitar la reacción con el oxígeno y la consiguiente transformación a sulfatos, si la muestra es llevada al laboratorio, el análisis debe hacerse al ser recibida.

I- Material y equipo a utilizar:

- matraces erlenmeyers de 250 ml.
- pipeta graduada de 10 ml.
- buretas graduadas de 50 ml.
- pipeta graduada de 25 ml

II- Reactivos y soluciones:

- solución indicadora de fenolftaleína
- solución de ácido sulfúrico al 4%
- solución de almidón
- solución de Ioduro de Iodato

III- Procedimiento:

- En un erlenmeyer tomar 25 ml de muestra a analizar
- adicionar unas gotas de indicador de fenolftaleína
- Neutralizar con ácido sulfúrico, adicionar de dos a tres gotas en exceso
- Adicionar 5 gotas de solución de almidón
- Titular con Ioduro de Iodato.

IV- Cálculos:

$$\text{ppm SO}_4^{2-} = V1 \times N \times Eq \times 1000 / V2$$

dónde:

V1 : volumen gastado del titulante ioduro de iodato

N : Normalidad de la solución de ioduro de iodato

Eq : Equivalente de los sulfitos

V2 : Volumen tomado de muestra

D.3.- DETERMINACION DE SULFATOS

El método para determinar sulfatos (SO_4^{2-}) empleado es el turbidimétrico, por lo que se hace necesario que la muestra de agua a analizar esté completamente clarificada.

I- Material y equipo utilizado

- Agitador magnético
- Erlenmeyer de 250 ml
- Spectronic-20, utilizado a 420 nm.
- Cronómetro o reloj
- Cuchara medidora con capacidad de 0.2 - 0.3 ml.

II- Reactivos químicos

- Solución buffer A: disolver 30 gramos de cloruro de magnesio, 5 gramos de acetato de sodio, 1 gramo de nitrato de potasio y 20 ml de ácido acético al 99%, en 500 ml de agua destilada y aforar a un litro.
- Cloruro de bario(cristales)
- Solución de sulfato standar

III- Procedimiento

- Tomar 100 ml de muestra o una alícuota diluida de 100 ml, adicionar 20 ml de solución buffer A y mezcle con el agitador, adicionar una cucharada de cristales de cloruro de bario agitando 1 minuto a velocidad constante.
- Después que el período de agitación ha finalizado vacie la solución dentro de las celdas de absorción del espectrofotómetro y mida la turbidez en 5 minutos.
- Una vez tomada la lectura se efectúan los cálculos.

IV- Cálculos

$$\text{mg SO}^{-2}_4/\text{l} = \text{mg SO}^{-2}_4 \times 1000 / \text{ml de muestra.}$$

D.4.- DETERMINACION DE pH

La determinación del pH en aguas de desecho es muy importante ya que la alteración de éste, en el ecosistema causa la muerte de peces y puede esterilizar una corriente natural.

I- Material y equipo utilizado

- Potenciómetro

II- Reactivos

- agua destilada
- solución patrón de pH = 7

III- Procedimiento

- Calibrar el potenciómetro con la solución patrón

- Lavar los electrodos con agua destilada y limpiarlos con papel suave
- Introducir los electrodos a la muestra para leer pH

D.5.- DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO (D.B.O)

Este parámetro mide el oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en presencia de microorganismos capaces de efectuar la oxidación. El método utilizado en el presente trabajo de graduación es el método de dilución.

I- Material y equipo utilizado

- Bureta graduada de 100 ml
- Probeta de 100 ml
- Pipetas de Mohr de 10 ml
- Erlenmeyer de 250 ml
- Frascos Winkler de 300 ml
- Beakers de 600 ml
- Garrafa de 20 litros
- Fuente de aireación

II- Reactivos y soluciones

- Agua destilada excenta de CO_2
- Soluciones de nutrientes: solución buffer de fosfatos, solución de sulfato de magnesio, solución de cloruro de calcio, solución de cloruro férrico.
- Solución de sulfato manganoso
- Solución de alcalí yoduro azida
- Acido sulfúrico concentrado
- Solución indicadora de almidón
- Solución valorada de tiosulfato de sodio 0.025 N.

- Solución valorada de biyodato de potasio
- Solución preservadora de fluoruro de potasio

III- Procedimiento

Es de suma importancia que la muestra se analice tan pronto llegue al laboratorio para obtener datos confiables.

- Preparación del volumen del agua de dilución (agua destilada más nutrientes).Esta depende del número de muestras a tratar y del número de diluciones seleccionado para cada muestra, se recomienda un mínimo de tres diluciones; por cada muestra se requieren dos frascos winkler lo cual debe ser considerado, de esta manera se calcula el volumen de dilución y se prepara en la garrafa de 20 litros. Adicionar 1 ml de cada una de las soluciones de nutrientes por cada litro de agua destilada; proceder a airear el agua por un tiempo aproximado de una hora.
- Toma de la muestra: agitar homogéneamente la muestra y en un beaker tomar 500 ml.
- Neutralizar con ácido sulfúrico 1N hasta un pH = 7
- Seleccionar las diluciones a realizar, medir los mililitros y transferirlos a los frascos winkler (las diluciones que generalmente se realizan son 0.1%, 0.3%, 0.6%, 0.8% y 1%) ; recordar que cada dilución seleccionada requiere de dos frascos winkler y en cada uno de ellos debe colocarse el mismo volumen de muestra.
- Aforar cuidadosamente con el agua de dilución evitando la formación de burbujas de aire
- Llevar uno de los frascos de cada dilución a la incubadora por un período de 5 días a 20°C. Mientras que al otro se procede a fijarle el oxígeno disuelto inicial.
- Determinar el oxígeno disuelto:

- a) adicionar al frasco winkler que contiene la muestra 2 ml de sulfato manganoso, asegurandose que la punta de la pipeta penetre en el agua.
 - b) adicionar 2 ml de alcalí-ioduro-azida del mismo modo que en el literal anterior; notará la formación de un precipitado café lo que demuestra la presencia de oxígeno.
 - c) tapar el frasco winkler evitando la formación de burbujas de aire y agitar el frasco varias veces
 - d) dejar sedimentar el precipitado color café por aproximadamente 2 minutos y adicionar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado agitando hasta total dilución del precipitado.
 - e) titular de inmediato con la solución de tiosulfato de sodio 0.025 N usando solución de almidón como indicador; para realizar esto tomar 100 ml del frasco winkler en un erlenmeyer de 250 ml adicionar el tiosulfato hasta un color amarillo paja, agregar luego unas gotas de solución de almidón (vire a color azul), continuar titulado con tiosulfato hasta la primera desaparición del color azul formado, anotar el volumen del titulante formado.
- Transcurridos los 5 días de incubación a 20°C, determinar el oxígeno disuelto a las muestras cultivadas

IV- Cálculos

Concentración de oxígeno disuelto:

$$\text{ppm (O.D)} = V_1 \times 2.03$$

donde:

V_1 = volumen de tiosulfato de sodio en ml.

Concentración de D.B.O:

$$\text{ppm (DBO)}_5 = (\text{OD})_1 - (\text{OD})_5 / P$$

donde:

- (OD)₁ : ppm de oxígeno disuelto inicial
 (OD)₅ : ppm de oxígeno disuelto al 5o día
 P : % de dilución expresado en decimales.

D.6.- SOLIDOS : TOTALES, SUSPENDIDOS Y DISUELTOS.

El método para determinar los sólidos en todas sus formas lo constituye el análisis gravimétrico:

- SOLIDOS TOTALES:

Los sólidos totales representan la totalidad de material suspendido y disuelto que contiene el agua y se determina, evaporando y secando la muestra.

I- Procedimiento:

- En una cápsula de porcelana de peso constante (p₁), colocar 50 ml de muestra y llevarlos a evaporación total en la estufa a una temperatura de 105°C.
- Con el agua evaporada completamente enfriar la cápsula en el desecador por un tiempo aproximado de 1 hora y pesar nuevamente (P₂).

II- Cálculos

Las ppm de sólidos totales se calculan con la siguiente fórmula:

$$\text{ppm (ST)} = (P_2 - P_1) 10^6 / V_1$$

donde:

P_1 : Peso de la cápsula de porcelana en condiciones de peso constante, en gr.

P_2 : Peso de la cápsula de porcelana después de la evaporación, en gr.

V_1 : Volúmen de muestra, en ml.

- SOLIDOS SUSPENDIDOS:

Es la materia que puede ser retenida a través de un disco de fibra de vidrio después de una filtración y posteriormente secada a 105°C.

I- Procedimiento:

- Filtrar 50 ml de muestra a través de un crisol Gooch de peso constante y equipado con un disco de fibra de vidrio (P_1), de preferencia filtrar al vacío.
- Secar el crisol en la estufa durante una hora a 105°C. Luego enfriarlo y pesar (P_2).

II- Cálculos:

$$\text{ppm (SST)} = (P_2 - P_1) 10^6 / V_1$$

donde:

P_1 : Peso del crisol gooch vacío en gr.

P_2 : Peso del crisol con residuo en gr

V_1 : Volúmen de muestra para filtración, en ml.

- SÓLIDOS DISUELTOS:

Los sólidos disueltos se obtienen por la diferencia entre los sólidos totales y los sólidos suspendidos totales

$$\text{ppm (SDT)} = \text{ppm (ST)} - \text{ppm (SST)}.$$

