

870118

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**PROCESO FISICOQUIMICO Y ANALISIS DE PROPIEDADES
OBTENIDAS MEDIANTE EL CURTIDO MINERAL,
VEGETAL Y SINTETICO.**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

ROBERTO TREVIÑO GARCIA

ASESOR: I.Q. ZEFERINO ISMAEL RAMIREZ BECERRA

GUADALAJARA, JAL., 1990.



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	
CAPÍTULO I	
HISTOLOGÍA DE LA PIEL	1 - 2
CAPÍTULO II	
GENERALIDADES DEL PROCESO DE CURTIDO	3 - 8
CAPÍTULO III	
CURTIENTES MINERALES, VEGETALES Y SINTÉTICOS	9 - 17
CAPÍTULO IV	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	18 - 28
CAPÍTULO V	
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	29 - 49
CAPÍTULO VI	
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	50 - 55
RESUMEN	56 - 57
CONCLUSIONES	58 - 59
BIBLIOGRAFÍA	60
APÉNDICE I: MAQUINARIA QUE SE UTILIZA.	61 - 65
APÉNDICE II: MÉTODOS ESTADÍSTICOS.	66 - 69

INTRODUCCIÓN

La industria de la curtiduría en México es una industria muy importante y que día con día está en constante desarrollo, debido a la demanda tan grande de su producto, el cuero, en todas sus presentaciones como es conocido, desde calzado hasta vestido, sin omitir lo artesanal.

Tomando en cuenta que la moda es un factor muy importante, la industria curtidora tiene que manejarlo sacando nuevos tipos de productos que los fabricantes de artículos demanden, además de optimizar sus procesos para una mejor comercialización y aprovechamiento de materias primas.

Para esto se realizan estudios constantemente, tanto aquí como en los países aportadores de tecnología en este campo, con el fin de tener una mejor calidad y rendimiento en la manufactura de cueros.

Actualmente en las tenerías se utilizan las sales de cromo como curtiente principal en la fabricación de cueros para empeine y vestimenta, empleando conjuntamente con éstas los curtientes sintéticos, pero solamente como auxiliares, ya sea para facilitar la penetración y dispersión de las sales de cromo, para dar efectos de blanqueo o como rellenos para el cuero simplemente.

Los curtientes vegetales son empleados principalmente para la fabricación de suelas para calzado y también de baquetas para uso artesanal, ya sea en cinturones, huaraches y equipales; en algunas ocasiones se realizan curtimientos mixtos con sales de cromo, pero solamente en casos especiales.

En la curtición vegetal también son usados los curtientes sintéticos como auxiliares para facilitar difusión del curtiente, dar efectos de blanqueo y una distribución uniforme de el material curtiente en toda la piel.

Los curtientes sintéticos son usados por sí solos, únicamente en el caso de la manufactura de pieles exóticas (reptiles) en las que se necesita una apariencia muy natural de el cuero.

En este trabajo de tesis se tiene como objetivo utilizar cada tipo de curtiente: mineral, vegetal y sintético por sí solo sin combinación o ayuda de éstos entre sí, sobre cuero de res; para hacer una comparación de cada curtido y los efectos que causan en dicho material.

Esto se hará con el fin de probar hasta qué grado es factible la curtición sintética, basado en las propiedades conferidas al cuero y comparándolas con las proporcionadas por los minerales y los vegetales.

La calidad de los cueros se compara mediante pruebas físicas aplicadas a cada cuero con curtido mineral, vegetal o sintético; analizando los resultados con los métodos estadísticos de Análisis de Varianza y la prueba de Duncan, para tener una interpretación confiable de dichos resultados y concluir en base a éstos.

CAPÍTULO I. HISTOLOGÍA DE LA PIEL

La piel está constituida por diferentes elementos como son glándulas, tejido fibroso, tejido celular, venas, arterias, etcétera.

Todo esto, dividido en tres capas principales, que son la epidermis, la dermis y la endodermis. (figura I - 1).

La epidermis es la parte exterior de la piel; es una delgada película que constituye aproximadamente el 1% del espesor total de la piel.

La dermis, es la parte más importante de la piel, puesto que es la que sirve para la obtención del cuero, ésta a su vez se divide en dos capas: capa de flor (superior), formada por fibras muy finas y la carnaza o capa reticular, formada por un entretejido en todas direcciones de haces de fibras. Esta capa constituye el 85% del espesor total de la piel.

La última parte es la endodermis que está formada por fibras horizontales en las cuáles en ocasiones queda pegada carne y grasa que se tienen que eliminar en el proceso. Constituye aproximadamente el 15% del espesor total de la piel.

Una piel de res tiene una composición química aproximada de:

65% H₂O

33% Sustancias protéicas

0.5% Sustancias minerales

2.0% Sustancias grasas

De las proteínas, la principal es el colágeno, que constituye el 98% de dichas proteínas. Este colágeno es lo que forma las fibras y éstas a su vez el tejido fibroso de la piel, siendo ésta la que sufre una estabilidad por medio del producto curtiente, transformándose en cuero.

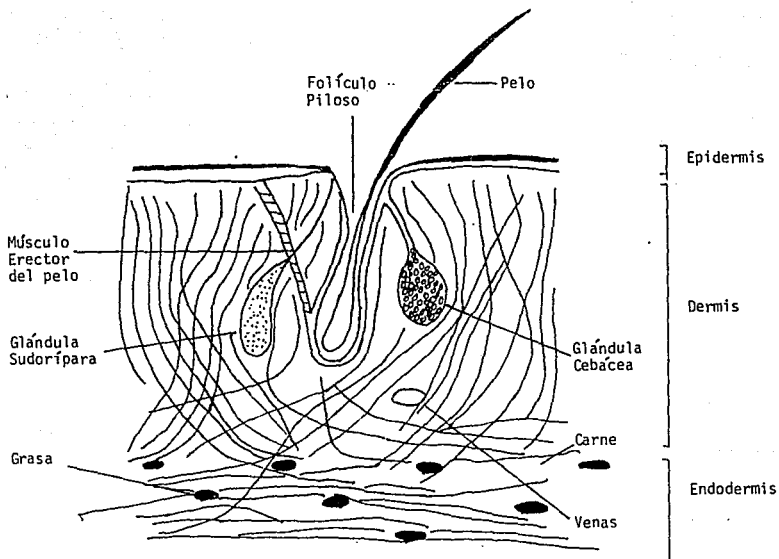


Fig. I-1

CAPÍTULO II. GENERALIDADES DEL PROCESO DE CURTIDO

La curtición o el efecto del curtido en una piel es hacer de ésta una materia imputrefacible, estable que no se degrade con el paso del tiempo, ni en las condiciones de temperatura y humedad. Esto es transformar la piel en cuero, o sea curtir la piel.

Esto se logra mediante un proceso que involucra operaciones físicas y químicas; el cual se divide en cuatro etapas principales:

1. Conservación de la piel en bruto.
2. Preparación de la piel para el curtido o "Riviera".
3. Curtición de la piel.
4. Terminado del cuero.

1. Conservación de la Piel en Bruto.

El tratamiento de las pieles comienza con la conservación de la piel en bruto para evitar su degradación, manteniéndola en el mejor estado posible desde el desuello hasta que comience su trabajo en la tenería.

La conservación se puede hacer por: refrigeración, y por deshidratación; y esta última por secado y por salado.

La deshidratación es el método más usado por su bajo costo y buenos resultados.

2. Preparación de la Piel para el Curtido.

Riviera.

En esta etapa es cuando comienza el proceso en la tenería.

Como se mencionó anteriormente, la dermis es la parte de la piel susceptible para transformarla en cuero, mediante el efecto de los agentes - curtientes, por lo tanto se tiene que eliminar todo lo demás en la piel, - desde suciedad, hasta la carne y grasa que quedan pegadas en la endodermis, pasando por los demás elementos como el pelo, proteínas solubles, sangre , etcétera.

A este trabajo se le denomina rivierra y comprende: remojo, apelmbrado, descarnado, dividido, desescalado, rendido y piquelado.

a). Remojo

Es la primera operación en el trabajo de rivierra y tiene como finalidad la devolución de la piel al estado de hinchamiento natural (rehidratación) y eliminación de suciedades, sustancias protéicas solubles y - agentes de conservación.

Se realiza con abundante agua y existen agentes para acelerar el remojo y detener la acción bacteriana como humectantes y bactericidas.

Tiene una duración de 8 a 36 horas, dependiendo de la piel, temperatura y agentes auxiliares utilizados en el proceso.

b). Apelambrado

La piel debidamente tratada en el remojo, pasa a la operación del apelambrado depilado, la cual tiene como finalidad eliminar la epidermis con el pelo y producir un aflojamiento de la estructura fibrosa del colágeno; también se produce una saponificación parcial de las grasas naturales de la piel y una hidrólisis del colágeno.

Existen varios métodos para producir el aflojamiento del pelo y los efectos antes mencionados, pero generalmente se utiliza el pelambre de sulfuros y cal, debido a la escasa resistencia de las proteínas de la epidermis y el pelo frente a estos productos.

La piel en el estado después de esta operación se le llama piel en tripa.

c). Desencalado

También llamado neutralización, tiene como fin eliminar de la piel en tripa la cal incorporada mecánicamente, absorbida por capilaridad y combinada por acción química durante el pelambre, que ha causado el hinchamiento.

Una parte de esta cal se puede eliminar por lavado, pero para eliminarla toda se utilizan agentes desencalantes; por lo general éstos son ácidos orgánicos y sales ácidas amoníacas (sulfato y cloruro de amonio), que al neutralizar los productos alcalinos dan sustancias solubles que se eli-

minen fácilmente por lavado.

d). Rendido

El rendido es un proceso en donde se elimina de la piel los componentes protéicos no susceptibles de curtición, y se deja una flor limpia y plena; o sea el efecto del rendido es lograr por medio de enzimas un aflojamiento y ligera peptización de la estructura del colágeno, al mismo tiempo que se produce una limpieza de la piel de restos de epidermis, pelo, grasa, degradación del músculo erector del pelo y de la elástina.

Los rindientes más usados son de enzimas pancreáticas de pescado o de borrego.

e). Piquelado

Las pieles en tripa procedentes del desencalado y rendido se someten al tratamiento de piquelado que consiste en acidular la piel a un PH adecuado para el curtido, incorporando una cantidad adecuada de sal para impedir un hinchamiento (hidrólisis del colágeno)

El piquelado puede considerarse desde varios puntos de vista, como complemento del desencalado e interrupción definitiva del efecto enzimático del rendido, como fase preparatoria para la curtición mineral y como procedimiento de conservación, ya que en este estado la piel puede durar hasta un año sin alteración alguna.

Los ácidos usados en el piquelado son el sulfúrico, clorhídrico y fórmico y la sal más usada es el cloruro de sodio.

3. Curtición de la Piel

Las pieles procedentes del proceso de riviera tienen ciertas propiedades que las hace un material no utilizable, porque en este estado, las pieles todavía son susceptibles al ataque de los microorganismos en húmedo y al secarse se presenta una adherencia de las fibras entre sí, produciéndose un material corneo de muy mal aspecto. Esto tiene que ser modificado para poder aprovechar las cualidades de la piel.

Esta modificación de la piel para dar un producto (el cuero), es denominada curtición, la cual consiste en el tratamiento de la piel en tripa - con un agente curtiente: el cual se combina irreversiblemente proporcionando estabilidad.

Los agentes curtientes son de varios tipos, como son los curtientes - minerales, curtientes vegetales y curtientes sintéticos, los cuales se analizarán viendo el efecto que causan en el cuero de res.

4. Terminado del Cuero

El cuero procedente de la curtición no representa todavía un artículo comercial 100%, ya que existe un sinnúmero de artículos a los cuales puede ser destinado, por lo cual se somete a un acabado en húmedo y luego en seco. En el acabado en húmedo se le da al cuero suavidad, resistencia, pleni

tud y color, por medio de agentes especiales para cada propiedad. En el acabado en seco se da color y brillo que cuenta mucho en aspecto comercial del producto.

En general el acabado del cuero es ennoblecer el producto obtenido en la curtición.

CAPÍTULO III. CURTIENTES MINERALES, VEGETALES Y SINTÉTICOS

En la curtición, la estructura fibrosa de la piel recibe propiedades nuevas y modificadas, debido a la acción de ciertas sustancias que transformarán la piel en cuero y éstas son las llamadas curtientes.

Dependiendo de la naturaleza de los curtientes, existen tres tipos: principalmente los curtientes minerales, que como su nombre lo indica son productos inorgánicos de dicha naturaleza, los curtientes vegetales ya sea en corteza, hojas o frutos y los curtientes sintéticos, orgánicos también pero preparados industrialmente.

La propiedad más importante de los curtientes es la de reticular la estructura de las fibras de colágeno, mediante combinaciones múltiples.

A continuación se describe cada curtiente por separado:

a). Curtientes Minerales

Existen varios materiales minerales con propiedades curtientes - como son: las sales de cromo, hierro y circonio, los polifosfatos y la sílice. Los cuales han sido utilizados para la curtición en mayor o menor grado, siendo las sales de cromo el curtiente más utilizado desde su descubrimiento.

La curtición con sales de cromo significó el paso de una fabricación artesanal a una fabricación industrial en la manufactura de cueros; esto fue en el año de 1893, cuando se patentó un procedimiento de curtición con sales básicas de cromo.

Los compuestos de cromo que se encuentran en el mercado son los cromatos y bicromatos alcalinos, que son compuestos de cromo hexavalente; estos compuestos de cromo hexavalente carecen de poder curtiente y para que puedan ser de utilidad en las tenerfas es necesario reducirlos a sales de cromo trivalente. Esta reducción es la reacción que se hace para la preparación de las sales básicas de cromo, que es el producto curtiente que se encuentra en el mercado y mediante el cual se realizan las curticiones de cueros al cromo actualmente, por lo cual se harán las pruebas de curtid^o mineral con este proceso de curtición con sales básicas de cromo.

Las sales básicas de cromo se preparan como se mencionó anteriormente por la reducción de bicromato sódico o potásico en presencia de ácido, por lo general sulfúrico y usando como reductor glucosa, obteniéndose sulfato básico de cromo. La basicidad resultante de la sal de cromo depende de la cantidad de ácido usado en la reacción.

Existe una gran cantidad de factores que influyen en la preparación de las sales básicas de cromo, produciendo productos con ligeras diferencias estructurales y reactivas, por lo cual se tiene que tener un control de calidad en su producción. Actualmente en la industria curtidora no se tienen ya los problemas de la fabricación de los licores curtientes de sales básicas de cromo, puesto que se encuentran en el mercado comercialmen-

te sales básicas de cromo de 33% y 42% de basicidad en polvo y en solución, pudiéndolas utilizar el curtidor obteniendo los mismos resultados en sus - curtidos.

La reacción curtiente tiene lugar en las cadenas laterales de aminoácidos del colágeno; en los grupos carboxílicos que están ordenados en forma de acumulaciones a lo largo de la cadena molecular del colágeno en determinados puntos, siempre a igual altura en moléculas vecinas paralelas. Por tanto, están de tal modo ordenados, que por cada complejo se puede establecer la unión en forma fuerte. La estructura de la piel queda reticulada, curtida y con ello estabilizada.

En sí es la reacción de los grupos carboxílicos de ácido glutámico y del ácido aspártico con el complejo de cromo; siendo ésta, extraordinariamente estable.

En este trabajo se utilizan sales de cromo de 33% de basicidad siguiendo el proceso usual de curtición al cromo, el cual se verá más adelante en el desarrollo experimental.

b). Curtientes Vegetales

Los productos curtientes vegetales, son los taninos naturales - procedentes de los vegetales y se encuentran en la corteza, hojas o frutos y se pueden emplear directamente o en forma de extractos concentrados, que es lo más práctico y que actualmente se utiliza en la industria.

Bajo el término de taninos se denomina de forma colectiva un conjunto de compuestos de elevada complejidad ampliamente distribuidos en el reino vegetal, de características comunes, entre las que destaca la capacidad de convertir la piel de los animales en cuero.

Químicamente las caracteriza su contenido en funciones fenólicas; son solubles en agua en mayor o menor grado, e insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos; dan soluciones de carácter coloidal y no son cristalizables.

Actualmente los taninos que se encuentran en el mercado para las tenu rías son el quebracho y la mimosa en forma de extractos concentrados, trabajándose con buenos resultados, por lo cual se utilizarán éstos para las pruebas de curtido vegetal.

El comportamiento fisicoquímico de los taninos, ya sean condensados o hidrolizables en solución acuosa, es el de una polidispersión que abarca - desde moléculas verdaderamente disueltas, a una disolución coloidal y a - partículas más gruesas capaces de sedimentación.

A continuación se habla de los dos extractos tánicos que se utilizan en las pruebas de curtido vegetal.

Extracto de Quebracho:

Se prepara del duramen del árbol de quebracho, natural de la Amé rica del Sur, principalmente en Argentina y Paraguay.

Los taninos que se extraen de dicha madera, son parcialmente solubles en agua fría, pero fácilmente solubles en agua caliente. Esta sustancia - tánica es la materia prima para preparar el extracto soluble en frío. Este extracto se prepara por la sulfitación de dichos taninos, obteniéndose un extracto de quebracho sulfitado soluble en frío, que es lo más comercial - actualmente.

El quebracho soluble en frío penetra en la piel rápidamente y curte - uniformemente proporcionando un gran rendimiento de cuero con un grano fino y lleno, quedando bien curtidas inclusive hasta las faldas.

El extracto de quebracho se puede obtener en forma sólida, triturado, o atomizado; ésta última es la mejor presentación y más usada por su fácil manejo.

Extracto de Mimosa:

Este extracto se prepara de la corteza de un árbol llamado acacia mernsii, que se cultiva extensamente en el África y Brasil principalmente.

Una de sus características es su estabilidad, ya que es muy resistente a la oxidación y a la acción microbiciada por largo tiempo.

El tanino de mimosa penetra en la piel rápidamente, por lo que se utiliza en muchas ocasiones como base para sistemas de curtido acelerado en tambor.

Al igual que el quebracho se puede utilizar sólo o en mezcla, ya que tiene una gran capacidad para adaptarse a otros productos para muchos fines.

El extracto de mimosa se encuentra en el mercado en forma sólida o atomizado.

Para conseguir la curtición es necesario hacer entrar la solución curtierte al interior de la piel, de forma que la penetre en todo su espesor y tener el colágeno y el tanino en las condiciones en que reaccionan para poder fijar el curtierte sobre el colágeno. En síntesis, la curtición vegetal consta de dos etapas principales: la difusión y la fijación del tanino.

El primer fenómeno, el de difusión, es en el cual el tanino penetra entre las fibras por los canalículos existentes, propagándose a través de la superficie de la flor y de la cerne de la piel, para que el agua libre entre las fibras sea expulsada y su lugar sea ocupado por el licor curtierte.

Existen varios factores que influyen en la difusión como son: el movimiento mecánico, concentración del licor curtierte y la temperatura.

Esta etapa es muy importante, ya que una buena difusión es condición-necesaria para lograr la fijación correcta del tanino.

El segundo paso: la fijación del tanino sobre el colágeno, no puede definirse de una sola manera, ni con una relación estequiométrica, ya que

no existe una forma única de fijación, puesto que ésta abarca desde el tanino simplemente incorporado por secarse la solución que impregna la piel en el momento de pasar a la operación de secado; y que por lo tanto, será un tanino lavable con facilidad, hasta el tanino que ha conseguido difundir por entre las protofibrillas y llegar hasta la estructura fina del colágeno para reaccionar con las moléculas de éste y formar uniones transversales entre ellas.

En general se puede decir que primero el curtiente tiene que atravesar la estructura fina de la piel antes de envolver la fibra para completar la curtición.

c). Curtientes Sintéticos

Se denominan curtientes sintéticos o taninos sintéticos a una serie de compuestos, originariamente cuerpos aromáticos sulfonados que son usados en la curtición como auxiliares de ésta o en curticiones mixtas.

Generalmente se les llaman sintanes a estos productos, ya que el nombre de taninos sintéticos sólo concuerda con el efecto que producen, porque en lo que a estructura se refiere no hay nada que justifique esa denominación. El nombre de sintanes es muy conocido y explícito para distinguir en cualquier idioma estos productos.

Los sintanes comerciales son compuestos formados por un núcleo aromático que soporta una o varias funciones fenol; a veces un fenol clorado, - solubilizado por la incorporación de grupos sulfónicos o semejantes y con

seguida la magnitud molecular conveniente mediante la condensación o polimerización uniendo los núcleos aromáticos entre sí por grupos metileno procedentes del formol u otros aldehidos, o por función sulfona principalmente.

En la práctica un sintan se prepara de una función fenol procedente del fenol y cresol, función ácido sulfúrico como solubilizante, con formol como agente de condensación.

En general, los derivados policíclicos se comportan mejor que los monocíclicos; el tamaño molecular mejora el poder curtiente, pero hasta cierto límite, a partir del cual, por impedimento estereo para penetrar en la piel, dicho poder decrece, por lo que se debe buscar la magnitud molecular adecuada para que la longitud de la molécula obtenida permita la formación de uniones transversales entre las cadenas del colágeno.

Actualmente existen un gran número de sintanes de diferentes compañías pero en general hay dos tipos de estos productos sintéticos: los que se combinan con el colágeno por su carácter ácido, son los más antiguos y se denominan sintanes auxiliares; los más modernos son fabricados para tener una máxima fijación y óptimas condiciones de afinidad, los cuales se probarán utilizándolos como único curtiente, en lo que se denomina curtido sintético. Estos productos sintéticos son denominados sintanes de sustitución o remplazamiento.

Para este trabajo se escogió un producto sintético de la compañía Ciba Geygy, recomendado por ser el mejor sintan con que cuenta dicha compa

ña, y con el cual compite en el mercado con las diferentes casas que fabrican productos químicos para tenerías, por sus buenas propiedades curtientes.

Este producto es el Irgatán - LV, marca registrada de Ciba Geigy, que es un sintán de sustitución del tipo noftalénico, el cual es utilizado en la recurtición de cueros al cromo para su blanqueo. También se utiliza en el curtido venetal para acelerar la curtición, aumentando la suavidad y - confiriendo un color claro y uniforme al cuero.

El Irgatán - LV tiene las siguientes características:

Conc: 96%

PH (10 g/l): 3,1 aprox.

Aspecto: Polvo claro

Soluble en agua en relación: 1,3

Materia curtiente: 61 - 64%

Materia no curtiente: 32 - 35%

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizaron una serie de pruebas de curtido mineral, vegetal y sintético; este último, probando diferentes porcentajes de curtiente para encontrar si es factible el curtido sintético y luego determinar el porcentaje óptimo de dicho curtido. Todas estas pruebas se realizaron en cuero de res. El tratamiento previo y posterior al curtido fue el mismo para todas las pruebas: la manera en que se determinó la calidad del cuero curtido, fue por medio de ensayos físicos, tracción perpendicular y paralela, elongación perpendicular y paralela, ruptura de flor y flexiones.

La factibilidad y optimización del curtido sintético se determinó aplicando un Análisis de Varianza y el método Duncan a los resultados obtenidos en cada ensayo, para sacar conclusiones de dicho curtido.

El proceso con el cual se trabajó para hacer los curtidos fue el que se trabaja actualmente en las tenerías obteniéndose resultados satisfactorios.

Las pruebas se realizaron en el laboratorio de control de calidad de una tenería, a excepción de las operaciones en las cuales no se cuenta con maquinaria en el laboratorio y se realizaron con la máquina industrial de la planta. (Toda la maquinaria y equipo utilizado se muestra en el apéndice I.)

PLAN DE TRABAJO

Hay que determinar el número de pruebas a realizar y la forma en que se harán.

Para obtener resultados confiables en el análisis se necesita un mímo de tres pruebas de cada curtido; se realizaron cinco pruebas para poder obtener con mayor seguridad los resultados. Así que se realizarán cinco pruebas de curtido mineral, cinco pruebas de curtido vegetal y cinco pruebas con cada diferente porcentaje de curtiente sintético, primeramente para encontrar la factibilidad de éste, y luego para optimizar dicho porcentaje. Como se mencionó anteriormente el porcentaje de los curtientes mineral y vegetal, será el utilizado en los procesos actualmente.

Ya realizados los curtidos se procede a las pruebas físicas de los cueros, los resultados se acomodan en tablas pero con diferente ensayo; luego se procede al tratamiento de los resultados por medio de análisis estadístico en el cual se utilizará el Análisis de Varianza y la prueba de Duncan, para después concluir en base a lo obtenido en dichos análisis.

(Apéndice II).

Proceso Físicoquímico:

Se parte de pieles de res de 20 kilos de promedio (ternera) en muy buen estado de conservación.

Se parten por mitad de culata a cuello obteniendo dos lados que servirán para dos pruebas independientes; se procesarán veinticinco cueros, o sea cincuenta lados para tener material necesario para las diferentes pruebas de curtido.

Remojo:

Equipo: Tambor giratorio (apéndice I).

Baño: 400% H₂O

Productos Químicos: 1 g/l bactericida

0.5 g/l humectante

Tiempo: 24 horas

Depilado:

Equipo: Tambor giratorio

Baño: 300% H₂O

Productos Químicos: 2.5% sulfuro de sodio

3.0% calhydra

Tiempo: 24 horas

Descarnar:

La piel procedente del depilado pasa a la operación de descarnar, previo lavado en tambor con agua, en donde mecánicamente es eliminada la carne y grasa que queda pegada a la piel cuando ha sido desollada.

Equipo: Máquina de descarnar (apéndice I).

Dividir:

La piel de res originalmente es muy gruesa, aproximadamente 3.5-4 mm y en este espesor no es aprovechable para obtener cueros para uso comercial, por lo cual se tiene que dividir en dos capas: la flor, capa superior, y la carnaza capa inferior. Esta operación se realiza mecánicamente en la máquina de dividir (apéndice I), obteniéndose dos capas que se procesan por separado. Aquí se utilizó para las pruebas de curtido solamente la capa de flor dividiéndola a un espesor de 2 mm, que es el adecuado para este fin.

En este estado, a la piel se le llama piel en tripa, la cual se pesó: para obtener el peso de piel en tripa y que fue la que se utilizó como base para los procesos subsiguientes.

Desencalado:

Equipo: Tambor giratorio.

Baño: 300% H₂O T.A.
Productos químicos: 0.5% Sulfato amonio
Tiempo: 45 minutos

Rendido:

Equipo: Tambor giratorio
Baño: 60% H₂O a 38°C
Productos químicos: 0.2% Enzimas (20,000 u.e.)
Tiempo: 30 minutos

Piquelado:

Equipo: Tambor giratorio
Baño: 80% H₂O T.A.
Productos químicos: 9% NaCl conc. baño 7-8Be'
0.8% H₂SO₄ PH 2.5
Tiempo: 90 minutos

Hasta este proceso se tratan las pieles en común, luego se ennumeraron para enseguida ir realizando las pruebas de los diferentes curtidos.

Solamente es necesario ajustar el PH dependiendo del curtido; en el caso del mineral no, ya que se trabaja a un PH de 2.5, pero para el curtido - vegetal y sintético se necesita ajustar a un PH de 5.

Pruebas de Curtido Mineral.

Equipo: Tambor giratorio (laboratorio)
Baño: 50% de baño de piquelado
Productos químicos: 10% sulfato básico de cromo
1.5% bicarbonato de sodio
Tiempo: 240 minutos y reposo 24 horas.

Pruebas de Curtido Vegetal:

Ajuste de PH a 5

Equipo: Tambor giratorio (laboratorio)
Baño: 300% H₂O
Productos químicos: 3.5% cloruro de sodio
2.5% bórax
Tiempo: 45 minutos.

Curtición:

Baño: 75% H₂O
Productos químicos: 20% extracto de mimosa
20% extracto de quebracho
Tiempo: 240 minutos reposo 24 horas.

Pruebas de Curtido Sintético:

Ajuste de PH a 5 (igual que curtido vegetal)
Curtición
Baño: 100% H₂O

Productos químicos: X% de curtiente sintético

Tiempo: 180 minutos reposo 24 horas,

El porcentaje de curtiente sintético fue la variable a probar, Se empezó con un valor intermedio para ver la factibilidad de este curtido y luego se probó con varios porcentajes para encontrar el óptimo.

Después de tener los cueros curtidos se siguió un procedimiento común para la etapa final del proceso, como se indica a continuación.

Igualado del Cuero:

Equipo: Máquina industrial especial para esta operación (apéndice I). Consiste en rebajar el espesor del cuero, quedando éste uniformemente a través de toda el área, el cual depende de el producto que se tenga y al que se quiera llegar, en nuestro caso se igualan a un espesor de 1.1 mm. Se toma el peso del cuero igualado, ya que será el que se toma como base para las siguientes operaciones.

Engrase:

Equipo: Tambor giratorio (laboratorio)

Baño: 100% H₂O 40°C

Productos químicos: 10% aceite sulfonado

0.5% aceite crudo

Tiempo: 45 minutos reposo durante la noche.

Secado:

Se secaron grapados a temperatura ambiente. (apéndice 1).

Los cueros secos están listos para proceder a las pruebas físicas.

Ensayos Físicos:

Para determinar la calidad de los cueros curtidos, se realizan en la industria, varios ensayos físicos y químicos, que dan una medida para comparar las propiedades de dichos cueros curtidos, con los estándares de calidad establecidos por la Unión Internacional de las Asociaciones de Químicos del Cuero. De esta manera se procede a realizar una serie de pruebas como son las siguientes: Tracción, Elongación, Ruptura de Flor y Flexiones, de las cuales se obtendrán resultados para poder comparar la factibilidad y optimización del curtido sintético, tomando en cuenta dichos estándares internacionales.

Estos ensayos físicos tienen varios pasos a seguir para su realización.

1. Zona de Muestreo

Para poder probar y analizar la calidad de un cuero, es necesario primero definir la zona del cuero, de donde se deben de hacer dichas pruebas y análisis, es decir la zona de muestreo más apropiada.

La zona de muestreo es, especialmente para el cuero, muy importante; ya que su estructura en las diferentes partes del mismo cuero, varía mucho.

Es importante tomar estas muestras siempre de la misma zona para tener datos comparativos de cuero a cuero, puesto que la estructura de una misma zona, especialmente en la zona que se presenta a continuación en la figura IV-1, puede considerarse lo suficientemente semejante en todos los cueros, además se considera la mejor parte.

2. Acondicionamiento

Debido a que el cuero en diferentes condiciones de humedad cambia sus propiedades, deben hacerse las pruebas bajo las mismas condiciones; y se recomienda un acondicionamiento de por lo menos ocho horas en una atmósfera con 65% de humedad relativa y 20°C de temperatura.

3. Corte de Probetas

Se corta dependiendo de la prueba a realizar, en cada caso se muestra en el apéndice I el equipo utilizado y la forma de la probeta con sus dimensiones.

Pruebas:

A). Resistencia al montado en la horma (Ruptura de Flor)

Esta prueba demuestra la falta de elasticidad en el flor, que es necesaria para el montado. El rompimiento de la flor viene cuando el estiramiento que se le da al cuero durante el montado es mayor que el que aguanta la flor.

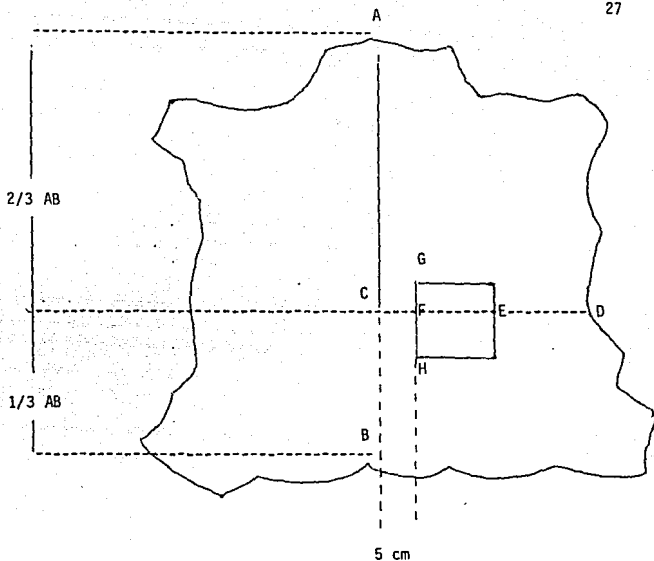


Fig. IV - 1
Zona de Muestreo

Determinación de la zona de muestreo.

1. Se mide las distancias A-B, se divide entre tres y se marca como C al tercio inferior.
2. Se mide la distancia C-D y se marca su punto medio. $CD = E$.
3. En ese mismo eje C-D se marca un punto a 5 cm de C hacia D punto F y se obtiene la distancia EF la cual será la distancia de el lado de un cuadrado que este dividido por el centro en el punto EF que será la zona de muestreo. $GH = EF$.

El aparato que produce este efecto de montado es el lastómetro (apéndice I).

Especificación: 20 kg / cm² mínimo.

B). Resistencia a la Tracción

Esta prueba es especialmente importante para cortes, indica la fuerza necesaria para romper una probeta de 2 cm de ancho en un aparato de tracción llamado Tensómetro (apéndice I).

Especificación: 100 kg/cm² mínimo 150 kg/cm² óptimo.

C). Porcentaje de Elongación

Esta prueba se realiza en el aparato para la tracción (tensómetro) simultáneamente e indica el porcentaje de elongación que tiene el cuero, y es muy importante, porque tan malo es tener un cuero con poco porcentaje de elongación como con exceso de elongación.

Especificación: 15% min., 30% max.

D). Resistencia a la Flexión Repetida

Esta prueba reproduce las flexiones producidas al cuero durante el uso, o al caminar; cada paso representa una flexión, representada en el flexómetro. (apéndice I)

Especificación: 50,000 flexiones en seco, mínimo.

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección, se muestran los resultados obtenidos en el serie de pruebas realizadas con los diferentes curtientes, las cuales fueron las siguientes: cinco pruebas con 10% de curtiente mineral (sulfato básico de cromo de 33% de basicidad), cinco pruebas con 40% de curtiente vegetal (20% extracto de quebracho, 20% extracto de mimosa). Cinco pruebas con cada uno de los siguientes porcentajes de curtiente sintético: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40. (Sintán naftalénico).

Los resultados se muestran en tablas. La primera para cada prueba, es la de factibilidad del curtido sintético, la cual es realizada con las pruebas de curtido mineral, curtido vegetal y un porcentaje intermedio de curtiente sintético entre el rango que se desea estudiar (5 - 40%),

Enseguida se ve el tratamiento de datos realizado para cada prueba,

Después viene la tabla de resultados del curtido sintético con los diferentes porcentajes de curtiente que se utilizaron en las pruebas; solamente que no aparece el de la prueba de 5% ya que en todas las pruebas que se hicieron con este porcentaje no se logro tener un cuero curtido y por lo cual no se pudo hacer ninguna evaluación de ensayos físicos. También se ve el tratamiento de datos de dichos resultados.

Al final se hace la observación correspondiente al tratamiento de datos, para con base a esto y a la experiencia de la experimentación, llegar a obtener una conclusión final al respecto.

PRUEBA: RUPTURA DE FLOR

Unidades: kg/cm^2 Especificaciones: 20 kg/cm^2

Curtiente	1	2	3	4	5
Mineral	26.0	26.0	26.5	29.0	32.0
Vegetal	22.0	22.0	26.5	26.5	27.0
Sintetico (25%)	13.5	19.0	19.5	22.0	24.0

	Ti.	Yi.
Mineral	139.5	27.9
Vegetal	124.0	24.8
Sintetico	98.0	19.6
Tot.	361.5	Y.. 24.1

$$C = \frac{(361.1)^2}{(3)(5)} = 8712.15$$

$$SCTot = 9004.25 - 8712.15 = 292.10$$

$$SCT = \frac{44440.25}{5} - 8712.15 = 175.90$$

$$SCE = 292.10 - 175.90 = 116.20$$

$$F = \frac{(175.90) / 2}{(116.20) / 12} = 9.08$$

$$F(0.05) = 3.89 \text{ Tablas}$$

F calculada > F tablas. Sí hay diferencia significativa.

Se realiza otra vez la prueba de factibilidad con un porcentaje de curtiembre de 30%.

Sintético 20.5 21.5 23.5 27.0 29.5
(30%)

F calculada = 1.97

F tablas > F calculada. No hay diferencia significativa.

Factibilidad: (+)

Pruebas

Curtiente	1	2	3	4	5
Sint. 10%	6.0	13.0	16.0	16.0	16.5
Sint. 15%	13.0	14.0	15.0	15.5	18.0
Sint. 20%	15.0	15.5	16.0	17.0	18.0
Sint. 25%	13.5	19.0	19.5	22.0	24.0
Sint. 30%	20.5	21.5	23.5	27.0	29.5
Sint. 35%	10.0	10.5	13.0	14.0	14.5
Sint. 40%	6.4	7.0	7.5	7.5	10.0

	Ti.	Yi.
Sint. 10%	67.5	13.5
Sint. 15%	75.5	15.1
Sint. 20%	81.5	16.3
Sint. 25%	98.0	19.6
Sint. 30%	122.0	24.4
Sint. 35%	62.0	12.4
Sint. 40%	-38.5	7.7
Tot.	545.0	Y.. 15.57

$$C = \frac{(545)^2}{(7)(5)} = 8486.42$$

$$SCTot = 9584.50 - 8486.42 = 1098.08$$

$$SCT = \frac{46713}{5} - 8486.42 = 856.18$$

$$SCE = 1098.08 - 856.18 = 241.90$$

$$F = \frac{(856.18) / 6}{(241.90) / 28} = 16.51$$

$$F(0.05) = 2.45$$

F calculada > F tablas

Prueba de Duncan

Sint. 40% - 7.7

Sint. 35% - 12.4

Sint. 10% - 13.5

Sint. 15% - 15.1

Sint. 20% - 16.3

Sint. 25% - 19.6

Sint. 30% - 24.4

$$R_p = r_p * \sqrt{\frac{SCE / k (n-1)}{n}} = r_p + \sqrt{\frac{110.7 / 7 (5 - 1)}{5}}$$

$$R_p = r_p + (0.7907)$$

P	2	3	4	5	6	7
r_p^+	2.898	3.045	3.140	3.208	3.258	3.298
R_p	2.291	2.408	2.483	2.536	2.576	2.608

$$R_7 : Y_{30} - Y_{40} = 16.7$$

$$R_6 : Y_{30} - Y_{35} = 12.0$$

$$Y_{25} - Y_{40} = 11.9$$

$$R_5 : Y_{30} - Y_{10} = 10.9$$

$$Y_{25} - Y_{35} = 7.2$$

$$Y_{20} - Y_{40} = 8.6$$

$$R_4 : Y_{30} - Y_{15} = 9.3$$

$$Y_{25} - Y_{10} = 6.1$$

$$Y_{20} - Y_{35} = 3.9$$

$$Y_{15} - Y_{40} = 7.4$$

$$R_3 : Y_{30} - Y_{20} = 8.1$$

$$Y_{25} - Y_{15} = 4.5$$

$$Y_{20} - Y_{10} = 2.8$$

$$Y_{15} - Y_{35} = 2.1$$

$$Y_{10} - Y_{40} = 5.8$$

$$R_2 : Y_{30} - Y_{25} = 4.8$$

$$Y_{25} - Y_{20} = 3.3$$

$$Y_{20} - Y_{15} = 1.2$$

$$Y_{15} - Y_{10} = 1.6$$

$$Y_{10} - Y_{35} = 1.1$$

$$Y_{35} - Y_{40} = 4.7$$

PRUEBA: TRACCIÓN PERPENDICULAR

Unidades: kg/cm^2 Especificaciones: 150 kg/cm^2

Curtiente	1	2	3	4	5
Mineral	131.0	134.0	145.0	150.0	154.0
Vegetal	125.0	125.0	144.0	150.0	155.0
Sintético (25%)	136.1	147.2	152.2	155.5	167.7

	Ti.	Yi.
Mineral	714.0	142.8
Vegetal	699.0	139.8
Sintético	758.7	151.7
Tot.	2171.7	Y... 144.8

$$C = \frac{(2171.7)^2}{(3)(5)} = 314418.73$$

$$SCT_{\text{Tot}} = 316528.43 - 314418.73 = 2109.7$$

$$SCT = \frac{1574022.70}{5} - 314418.73 = 385.81$$

$$SCE = 2109.70 - 385.81 = 1723.89$$

$$F = \frac{(385.81) / 2}{(1723.89) / 12} = 1.34$$

$$F(0.05) = 3.89 \text{ Tablas}$$

F tablas $>$ F calculada. No hay diferencia significativa.

Factibilidad: (+)

Pruebas

Curtiente	1	2	3	4	5
Sint. 10%	111.1	111.1	138.9	140.0	155.5
Sint. 15%	127.8	133.3	140.5	140.5	150.0
Sint. 20%	120.5	125.3	155.5	160.0	163.7
Sint. 25%	136.1	147.2	152.2	155.5	167.7
Sint. 30%	142.2	155.5	177.7	177.7	196.1
Sint. 35%	111.1	113.3	133.3	158.3	162.0
Sint. 40%	100.0	105.6	111.1	115.9	138.9

Ti. Yi.

Sint. 10%	656.6	131.3
Sint. 15%	692.1	138.4
Sint. 20%	725.0	145.0
Sint. 25%	758.7	151.7
Sint. 30%	849.2	169.8
Sint. 35%	678.0	135.6
Sint. 40%	571.5	114.3
Tot.	4931.1	Y.. 140.9

$$C = \frac{(4931.1)^2}{(7)(5)} = 694735.63$$

$$SCTot = 712783.17 - 694735.63 = 18047.54$$

$$SCT = \frac{3518813.55}{5} - 694735.63 = 9027.08$$

$$SCE = 18047.54 - 9027.08 = 9020.46$$

$$F = \frac{(9027.08) / 6}{(9020.46) / 28} = 4.67$$

$$F(0.05) = 2.45$$

F calculada $>$ F tablas. Sí hay diferencia significativa con respecto al diferente porcentaje de curtiembre sintético.

Prueba de Duncan

Para probar cuál porcentaje da mayor eficiencia.

$$\text{Sint. } 40\% - 114.3$$

$$\text{Sint. } 10\% - 131.3$$

$$\text{Sint. } 35\% - 135.6$$

$$\text{Sint. } 15\% - 138.4$$

$$\text{Sint. } 20\% - 145.0$$

$$\text{Sint. } 25\% - 151.7$$

$$\text{Sint. } 30\% - 169.8$$

$$R_p = r_p^+ \cdot \sqrt{\frac{\text{SCE} / K (n-1)}{n}} = r_p^+ \cdot \sqrt{\frac{9027.08 / 7 (5-1)}{5}}$$

$$R_p = r_p^+(8.0299)$$

P	2	3	4	5	6	7
r_p^+	2.898	3.045	3.140	3.208	3.258	3.298
R_p	23.270	24.451	25.214	25.760	26.161	26.410

$$R_7 : Y_{30} - Y_{40} = 55.5$$

$$R_6 : Y_{30} - Y_{10} = 38.5$$

$$Y_{25} - Y_{40} = 37.4$$

$$R_5 : Y_{30} - Y_{35} = 34.2$$

$$Y_{25} - Y_{10} = 20.4$$

$$Y_{20} - Y_{40} = 30.7$$

$$R_4 : Y_{30} - Y_{15} = 31.4$$

$$Y_{25} - Y_{35} = 16.1$$

$$Y_{20} - Y_{10} = 13.7$$

$$Y_{15} - Y_{40} = 24.1$$

$$R_3 : Y_{30} - Y_{20} = 24.8$$

$$Y_{25} - Y_{15} = 13.3$$

$$Y_{20} - Y_{35} = 9.4$$

$$Y_{15} - Y_{10} = 7.1$$

$$Y_{35} - Y_{40} = 21.3$$

$$R_2 : Y_{30} - Y_{25} = 18.1$$

$$Y_{25} - Y_{20} = 6.7$$

$$Y_{20} - Y_{15} = 6.6$$

$$Y_{15} - Y_{35} = 2.8$$

$$Y_{35} - Y_{10} = 4.3$$

$$Y_{10} - Y_{40} = 17.0$$

PRUEBA: TRACCIÓN PAPALELO

Unidades: kg/cm^2 Especificaciones: $150 \text{ kg}/\text{cm}^2$

Curtiente	1	2	3	4	5
Mineral	172.2	186.3	204.5	220.1	231.1
Vegetal	138.8	187.8	212.5	216.7	226.7
Sintético (30%)	144.4	183.3	192.2	219.4	222.2

Tl.

Yi.

Mineral	1014.2	202.8
Vegetal	982.5	196.5
Sintético	961.5	192.3
Tot. =	2958.2	Y.. = 197.2

$$C = \frac{(2958.2)^2}{15} = 583396.43$$

$$SCTot = 594974.6 - 583396.48 = 11578.1$$

$$SCT = \frac{2918390.1}{5} - 583396.48 = 281.55$$

$$SCE = 11578.12 - 281.55 = 11296.57$$

$$F = \frac{(281.55) / 2}{(11296.57) / 12} = 0.15$$

$$F(0.05) = 3.89 \text{ Tablas}$$

F tablas > F calculada. No hay diferencia significativa.

Factibilidad: (+)

Pruebas

Curtiente	1	2	3	4	5
Sint. 10%	118.8	133.3	138.9	200.0	211.1
Sint. 15%	107.8	110.0	133.3	166.7	182.2
Sint. 20%	88.9	96.7	120.5	188.8	188.8
Sint. 25%	141.1	144.4	154.7	166.6	166.6
Sint. 30%	144.4	183.3	192.2	219.4	222.2
Sint. 35%	116.7	127.8	155.5	167.8	178.9
Sint. 40%	116.7	116.7	133.3	134.4	144.4

	Ti.	Yi
Sint. 10%	802.1	160.4
Sint. 15%	700.0	140.0
Sint. 20%	683.7	136.7
Sint. 25%	773.4	154.7
Sint. 30%	961.5	192.3
Sint. 35%	746.7	149.3
Sint. 40%	645.5	129.1
Tot. -	5312.9	Y.. - 151.8

$$C = \frac{(5312.9)^2}{35} = 806483.04$$

$$SCTot = 848598.93 - 806483.04 = 42115.89$$

$$SCT = \frac{4097671.1}{5} - 806483.04 = 13051.17$$

$$SCE = 42115.89 - 13051.17 = 29064.72$$

$$F = \frac{(13051.17) / 6}{(29064.72) / 28} = 2.09$$

$$F(0.05) = 2.45$$

$F_{\text{tablas}} > F_{\text{calculada}}$. No son significativamente diferentes. Por lo tanto el óptimo será el mínimo porcentaje que cumpla con el nivel de calidad requerido.

PRUEBA: ELONGACIÓN PERPENDICULAR

Unidades: Porcentaje de elongación

Especificaciones: mín 15% - max 30%

Curtiente	1	2	3	4	5
Mineral	15.0	17.0	20.0	24.5	25.0
Vegetal	16.0	16.0	16.5	16.5	20.0
Sintético (30%)	15.0	15.5	16.5	18.5	19.5

	Ti.	Yi.
Mineral	101.5	20.3
Vegetal	85.0	17.0
Sintético	85.0	17.0
Tot.	271,5	Y.. 18,1

$$C = \frac{(271.5)^2}{15} = 4914.15$$

$$SCTot = 5055.75 - 4914.15 = 141.6$$

$$SCT = \frac{24752.25}{5} - 4914.15 = 36.3$$

$$SCE = 141.6 - 36.3 = 105.3$$

$$F = \frac{36.3 / 2}{105.3 / 12} = 2.07$$

$F(0,05) = 3.99$ Tablas

$F_{tablas} > F_{calculada}$. No hay diferencia significativa.

Factibilidad: (+)

Pruebas

Curtiente	1	2	3	4	5
Sint. 10%	11.0	11.0	12.0	13.0	14.0
Sint. 15%	10.5	12.0	13.0	14.0	14.0
Sint. 20%	13.0	13.0	14.5	15.0	16.5
Sint. 25%	13.0	13.5	15.0	16.5	19.0
Sint. 30%	15.0	15.5	16.5	18.5	19.5
Sint. 35%	11.5	13.0	13.0	15.5	16.5
Sint. 40%	11.0	11.0	12.0	13.0	13.5

Ti. Yi.

Sint. 10%	61.0	12.2
Sint. 15%	63.5	12.7
Sint. 20%	72.0	14.4
Sint. 25%	77.0	15.4
Sint. 30%	85.0	17.0
Sint. 35%	69.5	13.9
Sint. 40%	60.5	12.1
Töt. = 488.5	Y.. = 13.96	

$$C = \frac{(488.5)^2}{35} = 6818.06$$

$$SCTot = 7001.25 - 6818.06 = 183.19$$

$$SCT = \frac{34581.75}{5} - 6818.06 = 98.29$$

$$SCE = 183.19 - 98.29 = 84.9$$

$$F = \frac{(98.29) / 6}{(84.9) / 28} = 5.40$$

$$F(0.05) = 2.45$$

F calculada $>$ F tablas. Sí hay diferencia significativa con respecto al diferente porcentaje de curtiembre sintético.

Prueba de Duncan

Sint. 40% - 12.1

Sint. 10% - 12.2

Sint. 15% - 12.7

Sint. 35% - 13.9

Sint. 20% - 14.4

Sint. 25% - 15.4

Sint. 30% - 17.0

$$R_p = r_p^+ \sqrt{\frac{SCE / K(n-1)}{n}} = r_p^+ \sqrt{\frac{105.3 / 7(5-1)}{5}} = r_p^+ (0.8673)$$

P	2	3	4	5	6	7
r_p^+	2.898	3.045	3.140	3.208	3.258	3.298
R_p	2.513	2.641	2.723	2.792	2.826	2.869

$$R_7 : Y_{30} - Y_{40} = 4.9$$

$$R_6 : Y_{30} - Y_{10} = 4.8$$

$$Y_{25} - Y_{40} = 3.3$$

$$R_5 : Y_{30} - Y_{15} = 4.3$$

$$Y_{25} - Y_{10} = 3.2$$

$$Y_{20} - Y_{40} = 2.3$$

$$R_4 : Y_{30} - Y_{35} = 3.1$$

$$Y_{25} - Y_{15} = 2.7$$

$$Y_{20} - Y_{10} = 2.2$$

$$Y_{35} - Y_{40} = 1.8$$

$$R_3 : Y_{30} - Y_{20} = 2.6$$

$$Y_{25} - Y_{35} = 1.5$$

$$Y_{20} - Y_{15} = 1.7$$

$$Y_{35} - Y_{10} = 1.7$$

$$Y_{15} - Y_{40} = 0.6$$

$$R_2 : Y_{30} - Y_{25} = 1.6$$

$$Y_{25} - Y_{20} = 1.0$$

$$Y_{20} - Y_{35} = 0.5$$

$$Y_{35} - Y_{15} = 1.2$$

$$Y_{15} - Y_{10} = 0.5$$

$$Y_{10} - Y_{40} = 0.1$$

PRUEBA: ELONGACIÓN PARALELO

Unidades: Porcentaje de elongación

Especificaciones: mín 15% - max 30%

Curtiente	1	2	3	4	5
Mineral	20.0	20.0	20.0	21.5	22.0
Vegetal	15.0	16.0	17.0	20.0	20.0
Sintético (30%)	15.0	16.5	19.0	20.5	21.5

	Ti.	Yi.
Mineral	103.5	20.7
Vegetal	88.0	17.6
Sintético	92.5	18.5
Tot.	284.0	Y.. 18.9

$$C = \frac{(284)^2}{15} = 5377.07$$

$$SCTot = 5457 - 5377.07 = 79.93$$

$$SCT = \frac{27012.5}{5} - 5377.07 = 25.43$$

$$SCE = 79.93 - 25.43 = 54.50$$

$$F = \frac{(25.43) / 2}{(54.50) / 12} = 2.80$$

F (0.05) = 3.89 Tablas

F tablas > F calculada. No hay diferencia significativa.

Factibilidad: (+)

Pruebas

Curtiente	1	2	3	4	5
Sint. 10%	13.0	14.0	14.5	15.0	15.0
Sint. 15%	13.0	14.0	14.0	15.0	15.5
Sint. 20%	14.0	14.0	15.0	16.0	17.0
Sint. 25%	11.5	15.0	15.0	17.0	20.0
Sint. 30%	15.0	16.5	19.0	20.5	21.5
Sint. 35%	11.0	12.0	13.5	14.0	15.0
Sint. 40%	11.0	13.0	13.0	14.0	14.0

.Ti.

Yi.

Sint. 10%	71.5	14.3
Sint. 15%	71.5	14.3
Sint. 20%	76.0	15.2
Sint. 25%	78.5	15.7
Sint. 30%	92.5	18.5
Sint. 35%	65.5	13.1
Sint. 40%	65.0	13.0
Tot.	-520.5	Y.. - 14.87

$$C = \frac{(520.5)^2}{35} = 7740.58$$

$$SCTot = 7944.75 - 7740.58 = 204.17$$

$$SCT = \frac{39234.25}{5} - 7740.58 = 106.27$$

$$SCE = 204.17 - 106.27 = 97.90$$

$$F = \frac{(106.27) / 6}{(97.90) / 28} = 5.06$$

$$F(0.05) = 2.45$$

F calculada $>$ F tablas. Sí hay diferencia significativa con respecto al diferente porcentaje de curtiembre sintético.

Prueba de Duncan

Sint. 40% - 13.0

Sint. 35% - 13.1

Sint. 10% - 14.3

Sint. 15% - 14.3

Sint. 20% - 15.2

Sint. 25% - 15.7

Sint. 30% - 18.5

$$R_p = r_p + \sqrt{\frac{54.5 / 28}{5}} = 0.6239$$

P	2	3	4	5	6	7
r_p^+	2.898	3.045	3.140	3.208	3.258	3.298
R_p	1.808	1.899	1.959	2.001	2.032	2.058

$$R_7 : Y_{30} - Y_{40} = 5.5$$

$$R_6 : Y_{30} - Y_{35} = 5.4$$

$$Y_{25} - Y_{40} = 2.7$$

$$R_5 : Y_{30} - Y_{15} = 4.2$$

$$Y_{25} - Y_{35} = 2.6$$

$$Y_{20} - Y_{40} = 2.2$$

$$R_4 : Y_{30} - Y_{15} = 4.2$$

$$Y_{25} - Y_{10} = 1.4$$

$$Y_{20} - Y_{35} = 2.1$$

$$Y_{15} - Y_{40} = 1.3$$

$$R_3 : Y_{30} - Y_{20} = 3.3$$

$$Y_{25} - Y_{15} = 1.4$$

$$Y_{20} - Y_{10} = 0.9$$

$$Y_{15} - Y_{35} = 1.2$$

$$Y_{10} - Y_{40} = 1.3$$

$$R_2 : Y_{30} - Y_{25} = 2.8$$

$$Y_{25} - Y_{20} = 0.5$$

$$Y_{20} - Y_{15} = 0.9$$

$$Y_{15} - Y_{10} = 0.0$$

$$Y_{10} - Y_{35} = 1.2$$

$$Y_{35} - Y_{40} = 0.1$$

PRUEBA: FLEXIÓN REPETIDA

Unidades: Flexiones

Especificaciones: 50000 flexiones en seco mínimo.

Curtiente	1	2	3	4	5
Mineral	50000	50000	50000	50000	50000
Vegetal	50000	50000	50000	50000	50000
Sintético (30%)	50000	50000	50000	50000	50000

Como se observa, todas las pruebas cumplen con la calidad por lo cual la factibilidad es (+).

Pruebas

Curtiente	1	2	3	4	5
Sint. 10%	50000	50000	50000	50000	50000
Sint. 15%	50000	50000	50000	50000	50000
Sint. 20%	50000	50000	50000	50000	50000
Sint. 25%	50000	50000	50000	50000	50000
Sint. 30%	50000	50000	50000	50000	50000
Sint. 35%	50000	50000	50000	50000	50000
Sint. 40%	50000	50000	50000	50000	50000

Todos los curtidos sintéticos cumplieron con la calidad requerida.

CAPÍTULO VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se discutirán los resultados de los análisis realizados a las distintas pruebas de calidad para poder sacar una conclusión acerca de el curtido sintético. Primeramente, la factibilidad del curtido por medio de Análisis de Varianza y después, el análisis para determinar el porcentaje óptimo para el curtido sintético.

Prueba de Ruptura de Fior:

La factibilidad fue positiva.

En el porcentaje de curtiente sintético son significativamente diferentes.

Prueba de Duncan:

% de Curtiente Sintético	40	35	10	15	20	25	30
kg / cm ²	7.7	12.4	13.5	15.1	16.3	19.6	24.4

Nota: Los que están bajo la misma línea no son significativamente diferentes entre sí.

En este caso tomando en cuenta la especificación de calidad de 20 kg/cm² el que cumple es la prueba con 30% de curtiente sintético pero se observa que 25% de curtiente sintético casi cumple y podría ser aceptable.

Prueba de Tracción Perpendicular:

La factibilidad fue positiva.

En el porcentaje de curtiente sintético son significativamente diferentes.

Prueba de Duncan:

% de Curtiente Sintético	40	10	35	15	20	25	30
kg / cm ²	114.3	131.3	135.6	139.4	145.0	151.7	169.8

Aquí se observa que 25% de curtiente sintético cumple con la especificación de 150 kg/cm² y entre 10% y 25% no hay diferencia significativa.

Prueba de Tracción Paralelo:

La factibilidad fue positiva.

En el porcentaje de curtiente sintético no son significativamente diferentes por lo cual no se realiza la prueba de Duncan.

Aquí se observa (ver página 38) que con 10% de curtiente sintético se obtiene una resistencia de 160 kg/cm², y conforme aumenta el porcentaje de sintético se ve una disminución en la resistencia: con 15%, 140 kg/cm² y con 20%, 136.7 kg/cm² y hasta 25% vuelve a tener la calidad requerida de 150 kg/cm². Esto no se ve lógico, pero se piensa que el cuero de la prueba de 10% de curtiente podría estar un poco crudo (así se le llama a los cueros que no están curtidos), y como el cuero crudo da un material córneo muy duro, esto sería la causa por la que presenta una gran resistencia. Conforme se obtienen cueros curtidos se pierde esta corniedad y así se va llegando a obtener un producto satisfactorio; en este caso con 25% de curtiente sintético cumple la especificación.

Prueba de Elongación Perpendicular:

La factibilidad fue positiva.

En el porcentaje de curtiente sintético son significativamente diferentes.

Prueba de Duncan:

% de Curtiente Sintético	40	10	15	35	20	25	30
% de Elongación	12.1	12.2	12.7	13.9	14.4	15.4	17.0

Aquí se observa que el que cumple la calidad de 15% de elongación min. es el 25% de curtiente sintético y entre 15% y 25% no hay diferencia significativa.

Prueba de Elongación Paralelo:

La factibilidad fue positiva.

En el porcentaje de curtiente sintético son significativamente diferentes.

Prueba de Duncan:

% de Curtiente Sintético	40	35	10	15	20	25	30
% de Elongación	13.0	13.1	14.3	14.3	15.2	15.7	18.5

Aquí se observa que el que cumple la calidad es 20% de curtiente sintético y entre 10%, 15% y 20% no hay diferencia significativa.

Prueba de Flexiones Repetidas:

La factibilidad fue positiva.

En el porcentaje de curtiente sintético no hay diferencia significativa.

Todos cumplen con la calidad requerida de 50000 flexiones.

Sacando el óptimo para cada prueba se observa:

Ruptura de Flor	25%
Tracción Perpendicular	10%
Tracción Paralelo	25%
Elongación Perpendicular	15%
Elongación Paralelo	10%
Flexiones Repetidas	10%

Aquí no se ve muy claro cual será el porcentaje óptimo que cumple con todos los requerimientos de calidad especificados, así que los resultados de las pruebas de Duncan se representarán en una tabla y se verá qué porcentaje cumple con la calidad requerida.

% de Curtiente Sintético

Prueba	10	15	20	25	30	35	40
Ruptura de Flor				X	X		
Tracción Perpendicular	X	X	X	X	X	X	
Tracción Paralelo				X	X		
Elongación Perpendicular		X	X	X	X	X	
Elongación Paralelo	X	X	X	X	X		
Flexiones Repetidas	X	X	X	X	X	X	X

En esta última tabla se observa que 10, 15 y 20 por ciento de curtiente sintético, cumplen con varias pruebas de calidad, pero no en su totalidad como 25 y 30 por ciento que serían los porcentajes con los cuales se obtuvieron cueros curtidos con propiedades satisfactorias a los requerimientos internacionales de calidad.

Sería de esperarse que también los cueros curtidos con mayor porcentaje de curtiente, presentaran una mejoría en propiedades, pero al contrario de eso, se ven disminuidas conforme aumenta el porcentaje de curtiente en una forma muy pronunciada, como se ve con 35 y 40 por ciento de curtiente sintético. Esto muestra que al tratar la piel con una mayor cantidad de curtiente, se debilita la estructura fibrosa quedando con una resistencia que no será aceptable: fácil de romperse y desgarrarse, lo cual es solo detectable por medio de las pruebas de calidad realizadas, ya que en apariencia, se obtiene un cuero con el tacto y la vista de un cuero bien curtido.

En el caso de las pruebas realizadas con menos de 25 por ciento de curtiente sintético, como se dijo, no cumplen con todos los requerimientos de calidad y esto es debido a que tienen un menor grado de curtido y se refleja en su aspecto, obteniéndose cueros con un tacto más duro y una rigidez que en el caso de los cueros curtidos con 10 por ciento de curtiente se llegan a observar un poco laminares, por lo cual al flexionarse presentan una superficie quebradiza de muy mal aspecto. Ahora que se habla de apariencia de los cueros es importante hablar sobre el color de éstos, el cual ha sido conferido por el producto curtiente. Los cueros curtidos con sulfato básico de cromo son de un color azul-verde; los curtidos con extractos vegetales

de quebracho y mimosa son de color café claro y los curtidos con curtiente sintético, son de color blanco, lo cual presenta ventajas sobre colorido, siendo esto un factor muy importante actualmente.

RESUMEN

Este trabajo consiste en mostrar el proceso fisicoquímico del curtido - de pieles, con el fin de estudiar las propiedades físicas conferidas al cuero, mediante los diferentes tipos de sustancias curtientes como son los minerales y venetales y probar un curtido sintético y compararlo con los mencionados anteriormente.

La piel animal es una sustancia orgánica que está compuesta por 65 por ciento de agua y 33 por ciento de proteínas de las cuales el 98 por ciento es colágeno, siendo ésta la materia susceptible para la curtición,

El proceso de curtido está dividido en varias etapas las cuales son:

1. Conservación de la piel en bruto, lo cual se hace mediante salado y reposo.
2. Preparación de la piel para el curtido o "Riviera". En esta etapa se trata la piel para eliminar todo tipo de materias y sustancias que no son susceptibles para curtirse, como son la carne, grasa, pelo, sangre y otras proteínas.
3. Curtición de la piel. Aquí es donde mediante una materia curtiente se proporciona una estabilidad permanente a la piel para transformarla en cuero.
4. Terminado del cuero. Como su nombre lo indica es el tratamiento final del cuero, donde se le proporciona plenitud, suavidad y como consecuencia final el color deseado y apropiado a las necesidades requeridas.

El curtiente mineral de mayor uso es el sulfato básico de cromo y es el utilizado en este trabajo. Con respecto a los ve getales, se utilizó el extracto de quebracho y el extracto de mimosa, que de igual manera son los más utilizados actualmente. Se estudio - además un material sintético de sustitución, por ser este tipo de sin téticos los de máxima fijación y afinidad.

El estudio consiste en desarrollar una serie de pruebas de curti do mineral, vegetal y sintético en un rango de 5 a 40 por ciento de este último. Las pieles son tratadas de igual manera antes y después del - curtido en todos los casos.

Ya terminados los cueros se procede a hacer ensayos físicos de ca lidad, los cuales muestran cómo se encuentran los curtidos, comparádo los con los estándares de calidad internacionales, para después, con mé todos estadísticos ver la factibilidad del curtido sintético y determinar el porcentaje que presente las mejores propiedades y concluir en base a ésto. Los ensayos físicos son los siguientes:

1. Ruptura de flor.
2. Resistencia a la tracción perpendicular.
3. Resistencia a la tracción paralelo.
4. Porcentaje de elongación perpendicular.
5. Porcentaje de elongación paralelo.
6. Resistencia a la flexión repetida.

CONCLUSIONES

Analizando lo anterior, se puede concluir en este caso que el porcentaje óptimo es 25 por ciento de curtiente sintético, el cual puede aumentar un poco obteniendo resultados satisfactorios, pero sin exceder se más de 30 por ciento porque se presentaría una disminución de propiedades, y en consecuencia se obtendrían cueros de baja calidad; ahora que si se utiliza menos de 25 por ciento de curtiente sintético, se obtendrían cueros con un curtido insuficiente.

Analizando el curtido sintético desde otros aspectos, principalmente se observó el color que confiere este curtiente a la piel. Es un color blanco muy puro con el cual se podrán obtener colores más vivos, pasteles más puros y blancos muy naturales en las operaciones finales de teñido y acabado del cuero, lo cual es difícil y en algunos casos hasta imposible de lograr con los cueros curtidos con productos minerales y vegetales. Esto es una gran ventaja porque actualmente los mercados de cueros tanto nacionales como internacionales exigen cueros con mayor naturalidad y en una gran variedad de colores.

En sí, el curtido sintético presenta otra alternativa de curtición con ventajas en apariencia, y cumpliendo con los estándares de calidad requeridos por normas internacionales.

Otra ventaja no estudiada en este trabajo es referente a la contaminación, ya que se observa un mayor agotamiento de material curtiente en los

baños residuales de curtido, con respecto a los curtidos mineral y vegetal, los cuales son actualmente motivo de estudio para tratar de reducir la contaminación.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFÍA

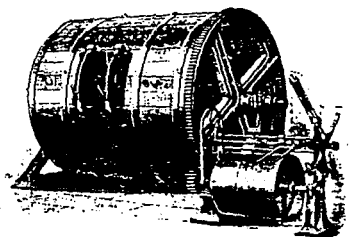
- 1) Gansser, Agosto: Manual del curtidor, España 1970.
- 2) Gratacos, E. y Boleda, J.: Tecnología Química del Cuero, Emporium, S.A. Barcelona, España 1962.
- 3) Gustavson, K.H.: The Chemistry of Tanning Processes, Stockholm, - Sweden 1956.
- 4) Lacerca, Alberto M.: Curtición de Cueros y Pieles, Buenos Aires, - Argentina 1982.
- 5) Tanning Extract Producer Federation: Principios y técnicas modernas de curtición vegetal, Switzerland 1979.
- 6) Walpole, R.E. y Meyer, R.H.: Probabilidad y Estadística para Ingenieros, México D.F. 1984.
- 7) Basf: Bademewm del técnico curtidor, Alemania.
- 8) Manuales Técnicos, CIATEG: Criterios recomendables de calidad para la industria de la piel y del calzado de México, León, Gto. 1980.
- 9) Sistema Interamericano del Cuero, CIATEG: Actualización sobre la Química y Tecnología del curtido, León, México.

APÉNDICE I

MAQUINARIA QUE SE UTILIZA EN LA CURTICIÓN, EMPLEADAS EN ESTE TRABAJO.

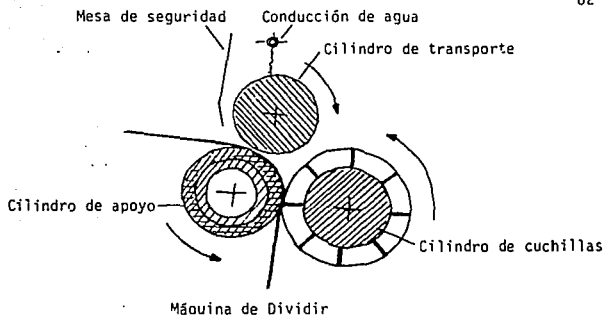
Tambor Giratorio

Es el equipo donde en sí se realiza la curtición de la piel y es utilizado en todos los pasos químicos del proceso, siendo primordial por la acción que produce. Generalmente son construidos de madera y se encuentran en diferentes dimensiones dependiendo del uso, pero en sí produciendo el mismo efecto de bombeo de los productos disueltos en el agua a través de la piel.

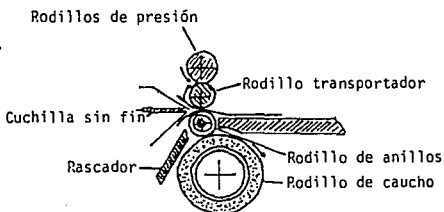


Máquina de Descarnar

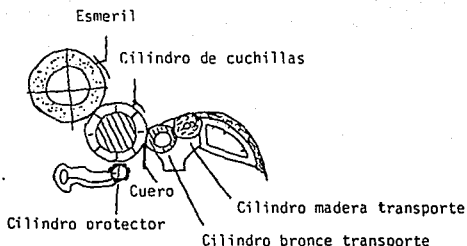
Máquina donde se realiza el paso físico de eliminación de la endodermis junto con grasa y carne que queda pegada, esto se hace con cuchillas y rodillos giratorios.



En esta máquina es donde se realiza la división de la piel en sus dos capas; la capa de flor superior y capa de carnaza inferior. Los espesores a los cuales se dividen depende de lo que se quiera obtener.

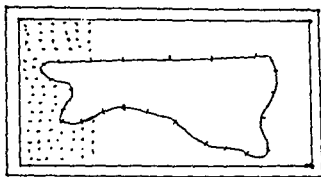


Es donde se empareja el espesor en toda el área del cuero ya curtido, y además se eliminan las pequeñas diferencias del espesor producidas por la división o por la naturaleza del cuero.



Bastidor para secado al aire

Es en donde se fija el cuero con grapas para después secarlo y quede en esa presentación. El secado puede ser al aire, sol o sombra o en un ambiente especial para acelerar el proceso.

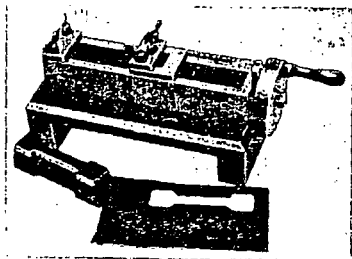


Tensómetro

Este aparato nos sirve para determinar dos ensayos físicos, la tracción y la elongación. Se realiza en una probeta de cuero del tamaño mostrado en la figura, se fija en el aparato y se le produce un estiramiento hasta que se presente el primer desgarramiento a ésta, y en ese momento se realiza la lectura de la tracción en ka/cm^2 y el porcentaje de elongación.

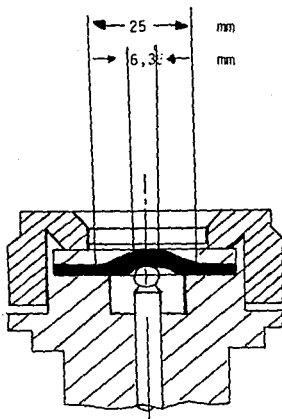
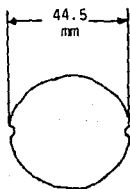
Probeta

4 cm x 1 cm.



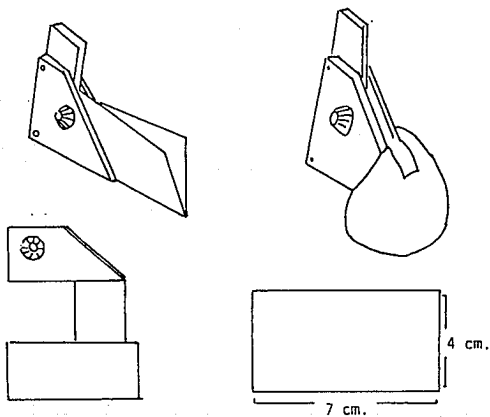
Lastómetro

Este aparato demuestra la falta de elasticidad en la flor de la piel que es necesaria para el montado. El rompimiento de la flor viene cuando el estiramiento que se le da al cuero durante el montado es mayor que el que aguanta la flor. La lectura de la resistencia se realiza directamente.



Flexómetro

Este aparato prueba la resistencia a la flexión repetida sin dañarse el cuero. Cada paso representa una flexión en el flexómetro Bally. Si se toma como base que cualquier persona en la actualidad da aproximadamente 1500 pasos por día, la especificación de 50000 flexiones en seco es una especificación razonable que representa un mes.



Probeta

Indicadores utilizados:

1. Papel pH
2. Fenofaleína
3. Verde de Bromocresol

APENDICE II

MÉTODOS ESTADÍSTICOS

Para evaluar los resultados obteniéndose las diferentes pruebas se hace uso de métodos estadísticos, los cuales indicarán lo que a simple vista no se puede determinar, y así poder concluir en base a dichos resultados.

En este caso, primeramente es necesario determinar la factibilidad de el curtido sintético y resultando esto positivo, determinar el porcentaje óptimo para dicho curtido que cumpla con los requerimientos de calidad.

A continuación se muestran los métodos utilizados en este trabajo.

ANÁLISIS DE VARIANZA

El término análisis de varianza describe una técnica con la que se puede analizar o dividir la variación total en componentes de variación significativos.

Las muestras aleatorias de tamaño n se seleccionan de cada una de las k poblaciones. Las k poblaciones diferentes se clasifican de acuerdo con los diferentes tratamientos. Tratamiento se usa para referirse a las diferentes clasificaciones, en este caso a los diferentes curtidos. Se supondrá que las k poblaciones son independientes y distribuidas normalmente con medidas $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k$ y varianza común σ^2 . Se desea probar la hipótesis:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k,$$

H_1 : al menos dos de las medidas no son iguales

Los resultados se acomodan para su tratamiento en una tabla de la

Tabla análisis de varianza.

Número de repeticiones	Total						Media
	Y_{11}	Y_{12}	Y_{13}	...	Y_{1n}	T_1	\bar{Y}_1
	Y_{21}	Y_{22}	Y_{23}	...	Y_{2n}	T_2	\bar{Y}_2
	Y_{31}	Y_{32}	Y_{33}	...	Y_{3n}	T_3	\bar{Y}_3
	Y_{k1}	Y_{k2}	Y_{k3}	...	Y_{kn}	T_k	\bar{Y}_k
					$T_{..}$	$\bar{Y}_{..}$	

Se denotará por Y_{ij} al j -ésima observación, tomada del i -ésimo tratamiento. Y se acomodan como se indica en la tabla.

Donde T_i es el total de todas las observaciones en la muestra del i -ésimo tratamiento, \bar{Y}_i es la media de todas las observaciones del i -ésimo tratamiento, $T_{..}$ o Tot. es el total de todas las nk observaciones y $\bar{Y}_{..}$ es la media de todas las nk observaciones.

Para encontrar si existe diferencia significativa entre las medias de los diferentes tratamientos procedemos a realizar los siguientes cálculos:

$$C = \frac{T_{..}^2}{n k}$$

$$SCTot. = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k y_{ij}^2 - C \quad \text{Suma de cuadrados totales.}$$

$$SCT = \frac{(\sum_{i=1}^k T_i^2)}{n} - C \quad \text{Suma de cuadrados de tratamientos.}$$

$$SCE = SCT_{\text{Tot.}} - SCT \quad \text{Suma de cuadrados del error.}$$

$$F = \frac{SCT / (k - 1)}{SCE / k (n - 1)} \quad \text{Distribución F con } (k-1) \text{ y } k(n-1) \text{ grados de libertad.}$$

Resumiéndolos en una tabla de la siguiente forma:

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	F calculada
Tratamientos	SCT	k - 1	$\frac{SCT / (k - 1)}{SCE / k (n - 1)}$
Error	SCE	k (n - 1)	
Total	SCTot	nk - 1	

De donde a un nivel de significancia α de 95% o 99% se comparan F calculada y F en tablas con (k - 1) y k (n - 1) grados de libertad. La hipótesis H_0 se rechaza al nivel de significancia α cuando F calculada mayor que F tabla.

Cuando F calculada es menor que F tabla, las medias no son significativamente diferentes y en este caso la mínima que cumpla con la especificación será la óptima. En el caso contrario que F calculada sea mayor, las medias son significativamente diferentes, por lo cual para encontrar la óptima se procede a realizar la prueba de rango múltiple de Duncan.

Prueba de Duncan.

Esta prueba de rangos se basa en que el rango de cualquier subconjunto de p medias muestrales debe exceder cierto valor antes de considerar que cualquiera de las p medias muestrales sea diferente. A este valor se le llama rango significativo mínimo para las p medias y se representa por R_p , donde $R_p = r_p \frac{S^2}{n}$

La varianza muestral S^2 , que es una estimación de la varianza comun σ^2 , se obtiene a partir de la suma de cuadrados del error en el analisis de varianza, $S^2 = SCE / k(n - 1)$.

Los valores de la cantidad r_p , llamado rango estudentizado significativo mínimo, dependen del nivel de significancia α deseado y del numero de grados de libertad de la suma de cuadrados del error. Estos valores pueden obtenerse de la tabla siguiente:

Tabla de rangos estudentizados significativos mínimo r_p . $\alpha = 0.05$

v	p									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	17.97	17.97	17.97	17.97	17.97	17.97	17.97	17.97	17.97	17.97
2	6.085	6.085	6.085	6.085	6.085	6.085	6.085	6.085	6.085	6.085
3	4.501	4.516	4.516	4.516	4.516	4.516	4.516	4.516	4.516	4.516
4	3.927	4.013	4.033	4.033	4.033	4.033	4.033	4.033	4.033	4.033
5	3.635	3.749	3.797	3.814	3.814	3.814	3.814	3.814	3.814	3.814
6	3.461	3.587	3.649	3.680	3.694	3.697	3.697	3.697	3.697	3.697
7	3.344	3.477	3.548	3.588	3.611	3.622	3.626	3.626	3.626	3.626
8	3.261	3.399	3.475	3.521	3.549	3.566	3.575	3.579	3.579	3.579
9	3.199	3.339	3.420	3.470	3.502	3.523	3.536	3.544	3.547	3.547
10	3.151	3.293	3.376	3.430	3.465	3.489	3.505	3.516	3.522	3.522
11	3.113	3.256	3.342	3.397	3.435	3.462	3.480	3.493	3.501	3.501
12	3.082	3.225	3.313	3.370	3.410	3.439	3.459	3.474	3.484	3.484
13	3.055	3.200	3.289	3.348	3.389	3.419	3.442	3.458	3.470	3.470
14	3.033	3.178	3.268	3.329	3.372	3.403	3.426	3.444	3.457	3.457
15	3.014	3.160	3.250	3.312	3.356	3.389	3.413	3.432	3.446	3.446
16	2.998	3.144	3.235	3.298	3.343	3.376	3.402	3.422	3.437	3.437
17	2.984	3.130	3.222	3.285	3.331	3.366	3.392	3.412	3.429	3.429
18	2.971	3.118	3.210	3.274	3.321	3.356	3.383	3.405	3.421	3.421
19	2.960	3.107	3.199	3.264	3.311	3.347	3.375	3.397	3.415	3.415
20	2.950	3.097	3.190	3.255	3.303	3.339	3.368	3.391	3.409	3.409
24	2.919	3.066	3.160	3.226	3.276	3.315	3.345	3.370	3.390	3.390
30	2.888	3.035	3.131	3.199	3.250	3.290	3.322	3.349	3.371	3.371
40	2.858	3.006	3.102	3.171	3.224	3.266	3.300	3.328	3.352	3.352
60	2.829	2.976	3.073	3.143	3.198	3.241	3.277	3.307	3.333	3.333
120	2.800	2.947	3.045	3.116	3.172	3.217	3.254	3.287	3.314	3.314
∞	2.772	2.918	3.017	3.089	3.146	3.193	3.232	3.265	3.294	3.294