



Utilización del residuo sólido del proceso de rebajado de la industria de curtiembre al cromo como base de un proceso de biorrefinería para la obtención de pigmentos inorgánicos a base de cromo

Bustillos Acosta, Yadira Mishell

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Trabajo de Unidad de Integración Curricular, previo a la obtención del título de Petroquímico

Dr. Roman Nicolay, Rodríguez Maecker

07 de febrero del 2023

Latacunga





Reporte de verificación de contenido



Document Information

Analyzed document	Tesis - Mishel Bustillos - ESPEL.pdf (D157764260)
Submitted	2023-02-03 16:47:00
Submitted by	Arancibia Mirari
Submitter email	marancibias@uta.edu.ec
Similarity	3%
Analysis address	marancibias.uta@analysis.urkund.com

Sources included in the report

SA	Marco Teórico - Julio Barra.pdf Document Marco Teórico - Julio Barra.pdf (D50435001)	 3
W	URL: https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/339723/TFM_Fernandez_Bao_Sheila.pdf?sequence=1... Fetched: 2023-02-03 16:50:00	 3
SA	UNIVERSIDAD TECNICA DE AMBATO / Tesis - Alvaro Fustillos - ESPEL.pdf Document Tesis - Alvaro Fustillos - ESPEL.pdf (D157764258) Submitted by: marancibias@uta.edu.ec Receiver: marancibias.uta@analysis.urkund.com	 5
SA	TESIS FINAL AVALOS LEANDRO-BENITES ZELAYA.pdf Document TESIS FINAL AVALOS LEANDRO-BENITES ZELAYA.pdf (D148720172)	 1
W	URL: http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/2413 Fetched: 2023-02-03 16:51:00	 1
W	URL: https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/404047/2017_Tesis_Gayo_Xoana.pdf?sequence=1 Fetched: 2023-02-03 16:51:00	 1

Entire Document



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Certificación

Certifico que el trabajo de integración curricular: **“Utilización del residuo sólido del proceso de rebajado de la industria de curtiembre al cromo como base de un proceso de biorrefinería para la obtención de pigmentos inorgánicos a base de cromo”** fue realizado por la señorita **Bustillos Acosta, Yadira Mishell**, el mismo que cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, además fue revisado y analizada en su totalidad por la herramienta de prevención y/o verificación de similitud de contenidos; razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que se lo sustente públicamente.

Latacunga, 07 de febrero de 2023



ROMAN NICOLAY
RODRIGUEZ MAECKER

Dr. Roman Nicolay, Rodríguez Maecker

C.C: 1712082120



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Responsabilidad de Autoría

Yo, **Bustillos Acosta, Yadira Mishell** con cédula de ciudadanía n° 0504025677, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo integración curricular: **Utilización del residuo sólido del proceso de rebajado de la industria de curtiembre al cromo como base de un proceso de biorrefinería para la obtención de pigmentos inorgánicos a base de cromo** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 07 de febrero de 2023

Bustillos Acosta, Yadira Mishell

C.C: 0504025677



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Autorización de Publicación

Yo, **Bustillos Acosta, Yadira Mishell** con cédula de ciudadanía n° 0504025677, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de integración curricular: **Utilización del residuo sólido del proceso de rebajado de la industria de curtiembre al cromo como base de un proceso de biorrefinería para la obtención de pigmentos inorgánicos a base de cromo** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 07 de febrero del 2023

Bustillos Acosta, Yadira Mishell

C.C: 0504025677

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a mis padres Verónica Acosta y Robert Bustillos quienes me apoyaron en toda mi trayectoria estudiantil. Gracias por siempre brindarme su apoyo y demostrarme que si uno quiere puede salir adelante.

A mí misma por no dejarme vencer antes las adversidades que surgieron durante el camino y siempre permanecer firme a mis metas.

No existe el no puedo hacerlo, lo hago aunque me demore más hasta conseguirlo.

Gracias papis.

Agradecimiento

Agradezco a mis padres por todo el esfuerzo realizado para que pueda seguir con mis estudios, los consejos e inclusive las noches de desvelo cuando sentía que ya no podía, ustedes siempre estuvieron ahí apoyándome para que no me diera por vencida.

A la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE-L por ofrecerme todos estos años una buena educación a través de cada uno de sus departamentos y cuerpo docente.

A la Facultad de Ingeniería en Alimentos por brindarme apoyo en el empleo de equipos que permitieron el desarrollo de este trabajo.

A mi hermano Joel por alentarme a cumplir mis sueños y ser esa personita con la que siempre puedo contar. Así también, a nuestro angelito por cuidarnos siempre desde el cielo.

A Andrés por incentivarme a dar lo mejor de mí y ser quien me ha apoyado desde el inicio hasta el final de mi carrera.

A Rick y Fusti que más que mis amigos se convirtieron en mis hermanos de corazón gracias por todas las experiencias vividas a lo largo de la carrera, las risas, los llantos y demás que compartimos juntos.

Al Dr. Roman Rodríguez por ser un docente de calidad, por compartir sus anécdotas, tiempo, conocimiento en los años de carrera y apoyo en la revisión y desarrollo del trabajo de titulación.

A la Dra. Mirari Arancibia decana de la Facultad de Ingeniería en Alimentos por el tiempo, conocimiento y predisposición brindado en la ejecución de las pruebas fisicoquímicas realizadas al prototipo final.

Al Ing. Javier Sayavedra quien más que un docente ha sido un amigo que siempre nos ha sabido aconsejar, apoyar e incentivar a culminar con la carrera y ver más allá para nuestro futuro.

Al Ing. Mauricio Bedón por apoyarme en la inducción y manejo de equipos, consejos y conocimientos.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Carátula.....	1
Reporte de verificación de contenido	2
Certificación	3
Responsabilidad de Autoría.....	4
Autorización de Publicación	5
Dedicatoria.....	6
Agradecimiento	7
Índice de tablas.....	12
Índice de figuras.....	13
Índice de abreviaturas.....	15
Resumen	16
Abstract.....	17
Capítulo I: Generalidades	18
Introducción	18
Justificación e importancia.....	19
Alcance.....	20
Objetivos.....	20
<i>Objetivo General</i>	<i>20</i>
<i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>20</i>
Hipótesis	21

Variables de investigación.....	21
<i>Variables dependientes</i>	<i>21</i>
<i>Variables independientes.....</i>	<i>21</i>
Capítulo II: Marco teórico.....	22
Industria de la curtiembre.....	22
Etapas del proceso de curtido	23
<i>Materia prima piel salada.....</i>	<i>24</i>
<i>Proceso de pelambre.</i>	<i>24</i>
<i>Proceso de curtición.....</i>	<i>24</i>
<i>Wet blue.</i>	<i>25</i>
<i>Rebajado.....</i>	<i>27</i>
Hidrólisis ácida y alcalina para la obtención del cromo presente en las VWB.	29
<i>Efectos del cromo sobre la salud.</i>	<i>31</i>
Pigmento cerámico.	31
Método para obtención de pigmentos cerámicos	33
Diseño factorial 2^k.....	34
<i>Análisis de varianza para los efectos significativos.</i>	<i>36</i>
<i>Análisis del diseño factorial 2^K.....</i>	<i>37</i>
Capítulo III: Metodología.....	40
Equipos, materiales y reactivos.	40

<i>Equipos:</i>	40
<i>Materia prima:</i>	40
<i>Materiales:</i>	40
<i>Reactivos:</i>	41
Recolección de las VWB	42
Hidrólisis ácida	43
<i>Precipitación.</i>	45
Hidrólisis alcalina	47
Método de Espectrofotometría UV-VIS para determinar el cromo (VI).	50
Acondicionamiento del residuo	50
Caracterización de las VWB.	52
<i>Determinación de pH.</i>	52
<i>Determinación de humedad.</i>	52
<i>Determinación de cenizas.</i>	52
<i>Determinación de cromo mediante tratamiento de lixiviados.</i>	53
Caracterización del precipitado de cromo antes del acondicionamiento.	53
<i>Resistencia térmica.</i>	53
Caracterización de los pigmentos inorgánicos obtenidos.	54
<i>Vidriado en piezas cerámicas.</i>	54
<i>Resistencia química.</i>	55

<i>Solubilidad</i>	55
<i>Análisis mediante el microscopio óptico EVOS</i>	55
Capítulo IV: Resultados y Discusión	56
Caracterización de las VWB para la obtención de los pigmentos inorgánicos.	56
Análisis FTIR de las VWB	56
<i>Resultados de la resistencia térmica obtenida para los PNA</i>	58
Resultados del diseño factorial 2 ² para la obtención de los pigmentos inorgánicos.	60
Determinación de Cromo (VI) por espectrofotometría UV-VIS del modelo seleccionado.	66
<i>Cálculo de la concentración de Cr(VI) empleando la curva de calibración ajustada</i>	70
Resultados de la caracterización de los pigmentos inorgánicos desarrollados.	73
<i>Espectro FT-IR para los PAC</i>	73
<i>Resultados del análisis de dispersión con el microscopio óptico EVOS</i>	74
<i>Resultados del vidriado en cerámica</i>	75
<i>Resultados de la resistencia química obtenida para los pigmentos</i>	81
<i>Resultados de la prueba de solubilidad en agua aplicada a los pigmentos</i>	81
Capítulo V: Conclusiones y Recomendaciones	83
Conclusiones	83
Recomendaciones.....	85
Bibliografía	86
Anexos	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Diseño factorial 2^k para dos variables</i>	35
Tabla 2 <i>Nomenclatura empleada para las respuestas del diseño</i>	36
Tabla 3 <i>ANOVA para el diseño factorial 2^2</i>	37
Tabla 4 <i>Peso de precipitados obtenidos método ácido</i>	46
Tabla 5 <i>Pesos de precipitado obtenidos método alcalino</i>	49
Tabla 6 <i>Factores y niveles para el diseño factorial 2^2</i>	50
Tabla 7 <i>Diseño factorial 2^2 para la obtención de los pigmentos</i>	51
Tabla 8 <i>Criterios para la encuesta de análisis de vidriado</i>	54
Tabla 9 <i>Valores de la caracterización de las VWB</i>	56
Tabla 10 <i>Números de onda obtenidos en el espectro FT-IR de las VWB</i>	57
Tabla 11 <i>Diseño factorial 2^2 con los valores de respuesta</i>	61
Tabla 12 <i>ANOVA para el modelo factorial aplicado</i>	61
Tabla 13 <i>Resumen del modelo</i>	62
Tabla 14 <i>Resumen numérico de la gráfica de pareto</i>	63
Tabla 15 <i>Concentraciones de Cr(VI)</i>	67
Tabla 16 <i>Absorbancia y concentración Cr(VI) a $\lambda = 540$ nm</i>	68
Tabla 17 <i>Concentración de Cr(VI) para las muestras tratadas</i>	72
Tabla 18 <i>Concentraciones de Cr₂O₃ en las muestras</i>	73
Tabla 19 <i>Resumen de datos para poder pigmentante</i>	77
Tabla 20 <i>Resumen de datos para cantidad de blancos</i>	78
Tabla 21 <i>Resumen de datos para transparencia</i>	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 <i>Esquema del proceso de curtido de cuero al cromo</i>	23
Figura 2 <i>Tanques para el proceso de curtido</i>	25
Figura 3 <i>Cuero curtido al cromo “wet blue”</i>	26
Figura 4 <i>Proceso para obtención del residuo sólido “Virutas de cromo”</i>	27
Figura 5 <i>Proceso de rebajado para la obtención del residuo de wet blue.</i>	28
Figura 6 <i>Residuo de wet blue o VWB</i>	29
Figura 7 <i>Estructura de las VWB</i>	30
Figura 8 <i>Clasificación de pigmentos cerámicos según el color</i>	32
Figura 9 <i>Esquema metodológico para el tratamiento del residuo de wet blue</i>	34
Figura 10 <i>Diagrama de Pareto de los efectos 2^k</i>	38
Figura 11 <i>Gráfica normal de los efectos 2^k</i>	39
Figura 12 <i>Recolección de la muestra de la Curtiembre Tungurahua S.A.</i>	42
Figura 13 <i>Desarrollo del pigmento inorgánico mediante hidrólisis ácida</i>	43
Figura 14 <i>Tratamiento ácido de las VWB</i>	44
Figura 15 <i>Filtrado para la obtención de la solución cromada</i>	45
Figura 16 <i>Antes y después de aplicar molienda al precipitado</i>	46
Figura 17 <i>Desarrollo del pigmento inorgánico mediante hidrólisis alcalina</i>	47
Figura 18 <i>Separación de fases</i>	48
Figura 19 <i>Precipitado de cromo</i>	49
Figura 20 <i>Espectro FT-IR de las VWB</i>	57
Figura 21 <i>Termograma del PNA obtenido del método ácido</i>	59
Figura 22 <i>Termograma del PNA obtenido mediante método alcalino</i>	60
Figura 23 <i>Pareto de efectos estandarizados con $\alpha= 0.05$</i>	64

Figura 24 <i>Gráficas de residuos para peso</i>	65
Figura 25 <i>Interacción de los efectos</i>	66
Figura 26 <i>Preparación de soluciones para la curva de calibración</i>	67
Figura 27 <i>Curva de calibración para cuantificación de Cr(VI)</i>	69
Figura 28 <i>Curva de calibración ajustada para cuantificación de Cr(VI)</i>	70
Figura 29 <i>Espectro FT-IR del PAC</i>	74
Figura 30 <i>Imágenes de los pigmentos observados en el microscopio EVOS</i>	75
Figura 31 <i>PAC evaluados en el vidriado</i>	76
Figura 32 <i>Gráfico radial para el criterio de poder pigmentante</i>	77
Figura 33 <i>Gráfico radial para el criterio de cantidad de blancos</i>	79
Figura 34 <i>Gráfico radial para el criterio de transparencia</i>	80
Figura 35 <i>Microscopía del pigmento posterior a la evaporación de agua</i>	82

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

UV-VIS. Espectroscopía ultravioleta-visible.

Cr. Cromo.

PNA. Pigmento no acondicionado.

PAC. Pigmento acondicionado de cromo.

FTIR. Infrarrojos por transformada de Fourier.

VWB. Virutas de wet blue.

Resumen

El presente trabajo busca producir pigmentos inorgánicos de óxido de cromo (III), a partir del residuo sólido de rebajado de la industria de la curtiembre al cromo mejor conocido como virutas de wet blue. Las virutas de wet blue presentan alrededor del 25% de los sólidos generados en la industria, por lo cual se establecieron dos métodos que permitan aprovechar al máximo este residuo, reduciendo así el impacto ambiental generado, a la par de determinar el método idóneo para la obtención del cromo. En el cantón Pujilí, uno de los mayores ingresos económicos se genera por la venta de artesanías cerámicas, las cuales son vidriadas empleando diferentes tonalidades de pigmentos, por lo tanto, este mercado se considera viable para comercializar los pigmentos inorgánicos lo que justifica la recuperación del cromo para contribuir a la demanda de óxido de cromo (III). La metodología empleada para la producción de pigmentos inorgánicos permitió realizar ensayos para hidrólisis ácida y alcalina, a fin de obtener las condiciones ideales para la recuperación de cromo. Estos pigmentos fueron evaluados mediante pruebas fisicoquímicas que determinaron su capacidad pigmentante, resistencia térmica, resistencia química, solubilidad, transparencia y opacidad. Demostrando que la hidrólisis alcalina permite obtener un rendimiento mayor de recuperación de cromo el cual es empleado para la producción de pigmentos que presentan gran similitud con el comercial.

Palabras clave: virutas de wet blue, pigmentos inorgánicos, óxido de cromo (III), rebajado, curtiembre.

Abstract

The present work seeks to produce inorganic chromium (III) oxide pigments from the solid residue of the chrome tanning industry, better known as wet blue shavings. Wet blue shavings represent about 25% of the solids generated in the industry, so two methods were established to take maximum advantage of this waste, thus reducing the environmental impact generated, while determining the best method for obtaining chromium. In the canton of Pujilí, one of the highest economic incomes is generated by the sale of ceramic handicrafts, which are glazed using different shades of pigments; therefore, this market is considered viable for the commercialization of inorganic pigments, which justifies the recovery of chromium to contribute to the demand for chromium (III) oxide. The methodology used to produce inorganic pigments allowed performing tests for acid and alkaline hydrolysis, to obtain the ideal conditions for chromium recovery. These pigments were evaluated by means of physicochemical tests that determined their pigmenting capacity, thermal resistance, chemical resistance, solubility, transparency and opacity. It was demonstrated that alkaline hydrolysis allows obtaining a higher yield of chromium recovery, which is used to produce pigments that are very similar to commercial pigments.

Keywords: Wet blue shavings, inorganic pigments, chromium (III) oxide, regrind, tanning industry.

Capítulo I

Generalidades

Introducción

Las curtidurías constituyen parte de las industrias que generan mayor impacto económico, ambiental y social, con una participación en el mercado mundial del cuero de alrededor de un 11 %, donde las oportunidades laborales que otorga este sector en cuanto a mano de obra generan muchos puestos de trabajo y contribuye a la generación de ingresos al país.

La industria de la curtiduría genera de manera directa residuos líquidos, sólidos y gaseosos de cada una de las etapas necesarias para el curtido de la piel. Las virutas producidas como un residuo del proceso de rebajado del curtido de los cueros estas tienen el nombre de aserrín de wet blue (VWB), estas son una mezcla homogénea de colágeno – cromo, donde el cromo en forma de óxido representa alrededor del 3 % del peso total; además de poseer un contenido de humedad significativo de entre el 55 al 60 %, y por tanto, deben tener un tratamiento adecuado para reducir su impacto ambiental debido a la gran cantidad de este residuo (Jordán, 2011).

El residuo del rebajo representa alrededor del 25% de los desechos generados por la industria. Curtiduría Tungurahua S.A. es la encargada del tratamiento de pieles y comercio de cuero. Curtiduría Tungurahua S.A. posee una capacidad para producir más de 24.000 pieles mensuales, donde se ha observado el problema asociado a las altas cantidades del residuo del proceso de rebajado, con un estimado de 125 kg por tonelada de residuo sólido de “wet blue” que son desechados como tal (Curtiduría Tungurahua S.A., 2021).

Existen dos alternativas para tratar este residuo sólido y por ende la disminución del impacto ambiental generado: recuperación del cromo mediante hidrólisis ácida o mediante hidrólisis alcalina. Ambos procedimientos generan un cambio en la materia prima al momento de la separación de la parte

orgánica e inorgánica, donde el cromo granular, al ser combinado con diferentes sustancias y posterior activación, puede ser empleado en el desarrollo de pigmentos inorgánicos.

La producción de los pigmentos inorgánicos a base de cromo contribuyen al desarrollo de nuevos y mejores productos, mediante la ruta de homogeneización mecánica de los precursores, permitiendo utilizar el residuo de carácter industrial y darle un valor agregado dentro del mercado en Ecuador (Gayo, 2017).

Los pigmentos inorgánicos a base de cromo son aptos para el vidriado de objetos cerámicos producidos en la parroquia La Victoria del cantón Pujilí, garantizando la reducción de costos para la obtención del material pigmentante, además de darle un valor agregado al residuo sólido del proceso de rebajo de la curtiembre.

Justificación e importancia

La curtiduría es considerada como un sector de alto impacto, por los desechos que produce. Se estima que alrededor de, 156000 toneladas son desechadas como residuos sólidos, efluentes líquidos o gases, partiendo de, 312000 toneladas de pieles tratadas, lo que representa alrededor del 50 % en peso (Schneider et al., 2012).

En este trabajo de investigación se tomará en cuenta el residuo sólido del proceso de rebajado (VWB). Dicho residuo representa el 25 % de los sólidos generados en esta industria. Al estar compuesto principalmente por colágeno (proteína) y cromo puede ser aprovechado por dos vías, recuperación del cromo y aplicación del colágeno.

El cromo puede ser empleado en la producción de pigmentos inorgánicos mediante el método cerámico, ya que estudios realizados en otros países indican el empleo de residuos industriales que presenten cromo como alternativa para la elaboración de distintas tonalidades que puedan ser aplicados en diversos campos, tales como la artesanía (Gayo, 2017).

Alcance

Las VWB es el residuo producido en mayor cantidad por el tratamiento de rebajado, por lo cual se pretende el desarrollo de pigmentos inorgánicos a base de cromo a partir de la recuperación del cromo; permitiendo incrementar el valor agregado a este residuo; a la vez el colágeno remanente de la extracción del cromo puede ser utilizado en procesos tales como la elaboración de abonos, engrasante, entre otras formas que permitan de esta manera contribuir de manera positiva al ambiente.

La recuperación de este residuo y su aprovechamiento se realizará mediante pruebas por hidrólisis ácida e hidrólisis alcalina, hasta determinar el proceso ideal que permita la recuperación del cromo granular, el cual se pretende aplicar en los procesos de producción de pigmentos cerámicos con capacidad de contribuir a la demanda de Cr_2O_3 en el mercado.

El presente trabajo pretende generar una aplicación al residuo para así reducir el impacto ambiental, mediante la implementación de productos con mayor plusvalía, permitiendo el aprovechamiento de este con la tecnología disponible en el país.

Objetivos

Objetivo General

- Producir pigmentos inorgánicos a base de cromo a partir del residuo sólido del proceso de rebajado de la industria de la curtiembre al cromo.

Objetivos Específicos

- Caracterizar fisicoquímicamente las VWB.
- Realizar un estudio comparativo entre los dos procesos de recuperación de cromo granular.
- Establecer las condiciones idóneas para obtener los pigmentos inorgánicos a base de cromo.

- Caracterizar los pigmentos obtenidos mediante los parámetros establecidos para aplicaciones en cerámica.

Hipótesis

La producción de pigmentos inorgánicos empleando VWB del proceso de rebajado podría ser viable considerando el tiempo de calcinación, hidrólisis alcalina o ácida.

Variables de investigación

Variables dependientes

- Pigmentos inorgánicos.

Variables independientes

- Tiempo de calcinación.
- Hidrólisis ácida.
- Hidrólisis alcalina.

Capítulo II

Marco teórico

Industria de la curtiembre.

La curtiduría al ser una actividad antropogénica genera contaminación directa o indirectamente. El proceso de conversión tratado de cuero requiere de varias etapas donde se ven involucradas operaciones químicas y mecánicas, empleando diversos químicos tales como: ácidos, álcalis, sales de cromo, solventes, taninos, surfactantes, aceites y sales (Apaza-Aquino et al., 2020).

En el proceso de curtido para tratar aproximadamente una tonelada de cuero se utiliza alrededor de 400 kg de insumos químicos, de los cuales el 85 % no forman parte del cuero acabado (Lazo, 2017). Los residuos generados por parte de esta industria generan contaminación en agua, suelo y aire. Entre estos está presente el cromo, el cual al presentarse como Cr (VI) produce alto riesgo de carcinomas y otros contaminantes que por exposición directa puedan causar enfermedades (Langard & Costa, 2015).

En el proceso productivo de las curtiembres se establecen dos factores fundamentales: la materia prima y los insumos. La materia prima es la estructura externa de los animales (piel), siendo esta una sustancia de carácter heterogéneo, la cual se encuentra cubierta de pelos formando varias capas superpuestas. Mientras que los insumos son los productos químicos empleados para la curtición (Lazo, 2017).

El proceso de curtido genera residuos sólidos, donde el 50% de la materia inicial es cuero. Los remanentes generados se clasifican en: residuos del proceso de curtido, residuos sólidos sin curtir, y residuos del tratamiento de los efluentes de proceso (Conesa, 2009). Un resumen de las etapas de curtido se resumen en la figura 1.

Etapas del proceso de curtido

Figura 1

Esquema del proceso de curtido de cuero al cromo



Nota. El gráfico representa el proceso de curtido de cuero al cromo desde su etapa inicial. Tomado de Obtención de colágeno por hidrólisis alcalina-enzimática del residuo de wet blue en el proceso de curtición (p.32), por Jordán, 2011, In *Facultad de Ciencias: Vol. Bachelor*.

Materia prima piel salada.

El material base es en su mayoría pieles de bovino, las cuales al ser receptadas son clasificadas y seleccionadas para los distintos procesos. Cabe recalcar que las pieles en mal estado no ingresan al proceso de salado debido a que no son de utilidad en el proceso de curtido y terminado de cuero. Para deshidratar la piel se emplea cal, la cual genera un medio de reproducción bacteriana que permitirá retirar gran parte del porcentaje de agua presente, el cual varía entre el 60-65 % (Jordán, 2011).

Proceso de pelambre.

Las pieles limpiadas y previamente remojadas son sometidas a procesos de pretratamiento para la operación de curtido. Durante dichos procesos se estima el requerimiento de cantidades voluminosas de agua y químicos como los sulfuros y la cal. Es en esta fase de producción donde se generan mayores volúmenes de residuos líquidos con alta presencia de sólidos en suspensión y pérdidas de insumos químicos en altas concentraciones. Se estima que el 60% de la contaminación generada en el procesamiento de la piel proviene de la etapa de pelambre (Huamaní, 2014).

Proceso de curtición

La transformación de la piel a cuero se logra mediante la estabilización del colágeno en la piel gracias a la acción de agentes curtientes, que pueden ser minerales como vegetales. Los agentes minerales más empleado son las sales de cromo, ya que son eficaces para producir cueros de calidad, suaves y flexibles. El proceso de curtido con agentes minerales utiliza comúnmente el sulfato básico de cromo III (Jordán, 2011).

La adición de taninos cumple un rol importante en la curtición del cuero, ya que al ser compuestos poli fenólicos encontrados en muchas plantas penetran en las fibras de colágeno de la piel y forman enlaces cruzados entre ellos, lo que resulta en una estructura más fuerte y resistente. Además,

los taninos ayudan a reducir la absorción de agua por la piel, lo que la hace más resistente a la deformación y putrefacción (Sebestyén et al., 2019).

Para el proceso de curtido se emplean bombos giratorios con capacidad máxima de 450 kg, como se observa en la figura 2, los cuales, dependiendo de la procedencia de la piel presentarán mayor o menor rotación durante el lapso de 24 horas que constituye a un proceso óptimo de curtido (Curtiduría Tungurahua S.A., 2021).

Figura 2

Tanques para el proceso de curtido



Nota. El gráfico representa los bombos empleados en la Curtiduría Tungurahua S.A para el curtido de pieles, en el proceso como curtido al cromo.

Wet blue.

A la piel curtida en los tambos con sulfato de cromo se la conoce como wet blue, esta se puede observar en la figura 3. Esta piel adquiere propiedades resistentes a altas temperaturas, ataques

bacterianos y a la humedad. Es necesario someter al wet blue a escurrido con el fin de reducir la cantidad de humedad de este, ya que oscila entre 14-15% en peso (Curtiduría Tungurahua S.A., 2021).

Figura 3

Cuero curtido al cromo "wet blue"



Nota. El gráfico representa las pieles curtidas al cromo antes del proceso de rebajado. Tomado de Obtención de colágeno por hidrólisis alcalina-enzimática del residuo de wet blue en el proceso de curtición (p.37), por Jordán, 2011, In *Facultad de Ciencias: Vol. Bachelor.*

Rebajado

Figura 4

Proceso para obtención del residuo sólido "Virutas de cromo"



Nota. El gráfico representa el proceso empleado para obtener el aserrín de wet blue a partir de las pieles cromadas conocidas como wet blue. Tomado de Obtención de colágeno por hidrólisis alcalina-enzimática del residuo de wet blue en el proceso de curtición (p.33), por Jordán, 2011, In *Facultad de Ciencias: Vol. Bachelor*.

Para obtener el residuo sólido de VWB, se aplica el proceso definido en la figura 4, donde las pieles curtidas una vez sometidas al escurrido serán llevadas a una operación de rebajado, mediante una máquina provista de cuchillas que retira el excedente de las pieles, como se observa en la figura 5.

Figura 5

Proceso de rebajado para la obtención del residuo de wet blue.



Nota. El gráfico representa el lijado del wet blue mediante el empleo de cuchillas mecánicas para el retiro del excedente.

El residuo generado se lo conoce como VWB y como se puede observar en la figura 6 en la planta de Curtiduría Tungurahua se las comprimen formando bloques cilíndricos para reducir el espacio de almacenamiento.

Figura 6

Residuo de wet blue o VWB

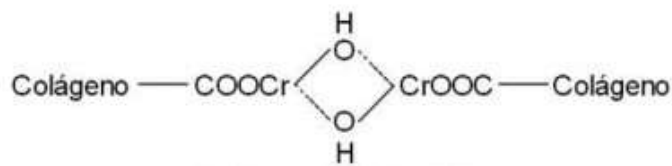


Nota. El gráfico representa al almacenamiento de las VWB posterior a la compresión generada para reducir el tamaño de los residuos generados.

Hidrólisis ácida y alcalina para la obtención del cromo presente en las VWB.

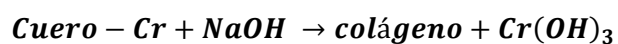
Existen diversas formas para extraer el cromo; sin embargo, la hidrólisis alcalina tiende a disolver el material proteico presente en el residuo. La técnica más eficaz se realiza mediante la aplicación de procesos ácidos y básicos, los cuales permiten la ruptura del enlace Cr-Colágeno (Oliveira et al., 2008).

La sal de cromo enlazada a la estructura del colágeno indicada en la figura 7 identifica como se crean enlaces covalentes. Para que se genere la ruptura del enlace cromo-colágeno, se debe tomar en cuenta que el pH del residuo es ácido y el complejo establecido es de carácter catiónico, se deberá de emplear un agente aniónico que permita dicha separación (Campos, 2022).

Figura 7*Estructura de las VWB*

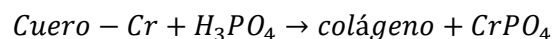
Nota. El gráfico representa el enlace cromo-colágeno en las VWB. Tomado de La neutralización del cuero al cromo (p.3), por Campos, 2022, Química Internacional para el curtido.

De manera óptima se debe emplear concentraciones que permitan la maximización de la extracción de cromo, minimizando la hidrólisis total del cuero. La hidrólisis básica o alcalina se lleva a cabo empleando hidróxido de potasio o en su defecto hidróxido de sodio que son bases fuertes. Estos compuestos al reaccionar con los tejidos del cuero generan un cambio de polaridad. Al emplear este tipo de hidrólisis se destruyen los aminoácidos cisteína y arginina liberando al cromo en forma de hidróxido, como se indica en la ecuación 1 (Hernández López & Acibar Orozco, 2021).



Ecuación 1. Extracción del Cr mediante hidrólisis básica (Oliveira et al., 2008).

En un medio controlado se ejecuta la hidrólisis ácida, para esto se emplean el ácido fosfórico o en su defecto ácido clorhídrico que modifican el enlace cromo – colágeno esto como resultado de la reducción de enlaces hidrógeno generando la obtención de soluciones de fosfato de cromo, como se indica en la ecuación 2 (Hernández López & Acibar Orozco, 2021).



Ecuación 2. Extracción del Cr mediante hidrólisis ácida (Oliveira et al., 2008).

El emplear un pH ácido favorece a minimizar la solubilización del colágeno; sin embargo, se debe emplear un tratamiento adicional para la recuperación de cromo. Para precipitar el cromo de las soluciones obtenidas de las hidrólisis ácida se emplean agentes precipitantes como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH o inclusive MgO que permitan obtener el cromo de forma granular.

Efectos del cromo sobre la salud.

La exposición prolongada a compuestos de Cr(VI) es una de las principales causas de efectos agudos y a largo plazo que genera el Cr. Una de las afecciones más relevantes son las reacciones alérgicas y la ulceración de la mucosa del tabique nasal. Se ha demostrado que la exposición a Cr(VI) implica un riesgo para la producción de carcinomas los órganos respiratorios, por lo cual está catalogado como uno de los carcinógenos más potentes para humanos (Langard & Costa, 2015).

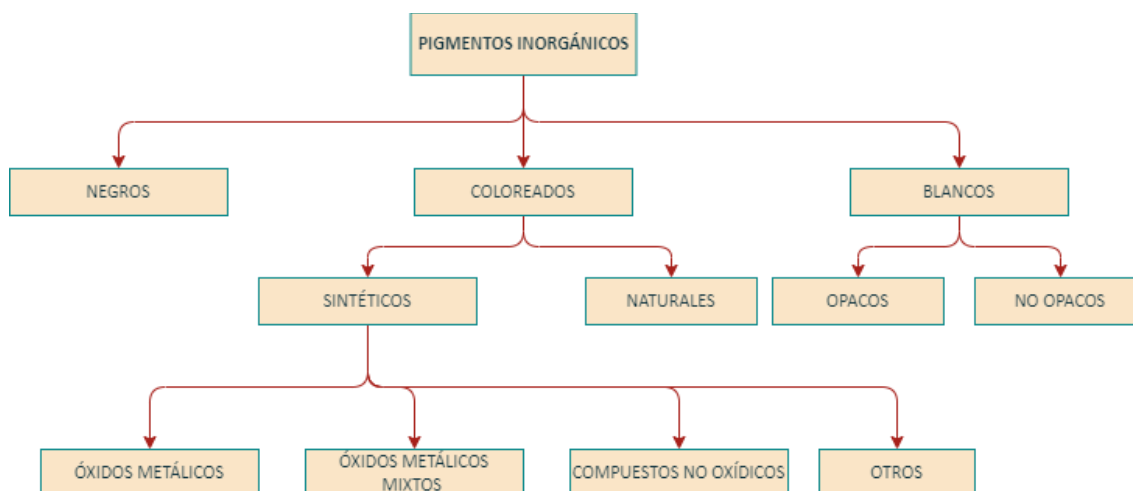
Pigmento cerámico.

Es un material inorgánico que, cuando se mezcla en relaciones del 1-5% en peso con materiales vítreos como la porcelana o la arcilla, produce una coloración uniforme y fuerte. Estructuralmente, se considera a un pigmento cerámico como una red cristalina anfitriona que contiene componentes pigmentantes llamados cromóforos y otros componentes que pueden modificar las características fisicoquímicas del pigmento (Monrós et al., 2003).

La clasificación de los pigmentos cerámicos se realiza según diferentes criterios. La primera clasificación fue propuesta por Tchechrili en 1965 y se basa en la coloración, como se muestra en la figura 8:

Figura 8

Clasificación de pigmentos cerámicos según el color



Nota. El gráfico representa la clasificación de los pigmentos inorgánicos en función de su coloración, tomando en cuenta que el tipo de pigmento obtenido del residuo de wet blue es del tipo óxido metálico.

Tomado de Fabricación de pigmentos cerámicos con criterios sustentables (p.37), por Gayo, 2017, UNIVERSITAT JAUME.

Para establecer la obtención de un pigmento inorgánico se deben cumplir ciertos requisitos:

- **Insolubilidad en la matriz vítrea:** Se añade cierta cantidad del pigmento a un esmalte cerámico (esmalte comercial transparente), este debe mantener su identidad generando la misma coloración homogénea en la pieza posterior a su cocción.
- **Estabilidad térmica, mecánica y resistencia química:** Dependiendo la estabilidad térmica, los pigmentos pueden ser resistente a altas o bajas temperaturas. Además, deben tener resistencia química ante la reducción y oxidación, frente a componentes ácidos o básicos que puedan modificar el vidriado. La resistencia mecánica se ve afectada por la acción de agentes atmosféricos que puedan generar daños como cuarteo a la matriz.

- **Granulometría:** Uno de los factores que influyen en los pigmentos inorgánicos es la granulometría, ya que determina las características del color. El disminuir de manera excesiva el tamaño del grano disminuye la capacidad pigmentante, puesto que ocasiona la dispersión en el vidriado, aglomeración de los gránulos, entre otros.
- **Transparencia y opacidad:** Los términos de transparencia y opacidad son opuestos, el primero alude a la facilidad con la cual la luz es capaz de atravesar el material; mientras que, la opacidad es todo lo contrario.
- **Poder pigmentante:** Los pigmentos deben poseer un alto poder pigmentante porque al ser añadidos en pequeñas proporciones, deberían de generar coloraciones intensas y uniformes (Gayo, 2017).

Método para obtención de pigmentos cerámicos

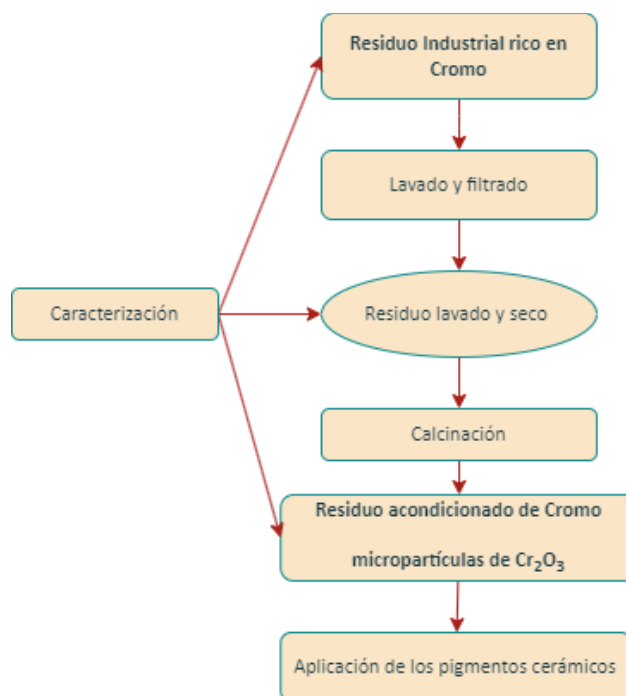
Este método se basa en homogenizar mecánica de precursores, siendo estos sales inorgánicas de los elementos estructurales, controlando la temperatura de calcinación. Esta reacción se diferencia por poseer una cinética muy lenta, por lo cual requiere de elevadas temperaturas de calcinación durante tiempos prolongados (Gayo, 2017).

Para la optimización de este proceso se requiere un tamaño de partícula reducido, con el objetivo de aumentar la superficie de dispersión y disminuir el tiempo de reacción. Gran parte de estos sistemas pigmentantes no son recuperable sin la ayuda de los mineralizadores, pero su empleo conlleva a provocar problemas medioambientales (Gayo, 2017).

El procedimiento a seguir para aplicar el método cerámico está definido en la figura 9, donde la materia prima es el residuo de rebajado, es decir, las VWB, son sometidas a los procesos de hidrólisis alcalina y ácida. De esta manera se obtiene un residuo el cual al ser lavado y secado, se someterá a un proceso de calcinación que permita obtener los pigmentos inorgánicos.

Figura 9

Esquema metodológico para el tratamiento del residuo de wet blue



Nota. El gráfico representa el esquema que describe el proceso para el acondicionamiento del pigmento industrial obtenido de los procesos químicos aplicados a las VWB. Tomado de Fabricación de pigmentos cerámicos con criterios sustentables (p.94), por Gayo, 2017, UNIVERSITAT JAUME.

Diseño factorial 2^k .

Este tipo de diseño se caracteriza porque cada uno de los factores poseen dos niveles, es decir en un experimento donde se pueden tener un número de factores k cada uno de estos puede optar por dos niveles. Dichos niveles pueden ser cualitativos o cuantitativos; además requiere de una réplica completa para realizar 2^k combinaciones. Este diseño permite describir el efecto de los factores k sobre una respuesta y la interacción entre ellos (Fernández, 2020).

Además, algunas de las ventajas que presentan este diseño son:

- No se requiere de un gran número de experimentos para evaluar cada factor.
- Las observaciones pueden ser interpretadas empleando el sentido común, aritmética elemental y gráficos por computador.
- Si se requiere una exploración más profunda es posible el aumento de diseños.

Para la creación de la matriz de diseño se emplean todas las combinaciones posibles entre los efectos. En esta se emplean los signos (+) y (-) para los niveles de un factor, para ello se colocan los signos en la primera columna comenzando por él -, mientras que para la siguiente columna se intercalan los signos iniciando con el negativo de dos en dos y así sucesivamente en las siguientes columnas.

(Fernández, 2020). La tabla 1 muestra un ejemplo de lo antes mencionado.

Tabla 1

Diseño factorial 2^k para dos variables

Corrida	Orden aleatorio	Factor A	Factor B
1	1	-	-
2	8	+	-
3	4	-	+
4	3	+	+
5	6	-	-
6	2	+	-
7	7	-	+
8	5	+	+

Nota. Representación de los efectos mediante el diagrama de pareto. Tomado de Diseño de experimentos: diseño factorial (p.21), Fernández, 2020, Upc.

Este modelo puede realizarse con o sin réplicas, es decir, puede realizarse en una sola corrida cada una de las combinaciones, obteniéndose así una sola respuesta para dichas combinaciones. El modelo más simple en el factorial 2^2 , sin réplica, este emplea dos factores y niveles respectivamente. Los factores pueden ser C y D, los cuales pueden trabajar en dos niveles, alto y bajo (Fernández, 2020).

Generalmente, el efecto aplicado a un factor se escribe con letras del alfabeto mayúsculas y los niveles con signo + y signo -, a continuación la tabla 2 muestra la nomenclatura empleada:

Tabla 2

Nomenclatura empleada para las respuestas del diseño

	B(-)	B(+)
A(-)	(1)	b
A(+)	a	ab

Nota. Nomenclatura empleada para las respuestas del diseño en función de los factores y variables. *Nota.* Representación de los efectos mediante el diagrama de Pareto. Tomado de Diseño de experimentos: diseño factorial (p.21), Fernández, 2020, Upc.

Análisis de varianza para los efectos significativos.

Mediante la tabla 3 se puede determinar cuál de los efectos presentan mayor significancia en función de la variable de respuesta:

Tabla 3*ANOVA para el diseño factorial 2²*

FV	SC	GL	CM	F ₀	Valor-p
A	SC_A	1	CM_A	CM_A/CM_E	$P(F > F_0)$
B	SC_B	1	CM_B	CM_B/CM_E	$P(F > F_0)$
AB	SC_{AB}	1	CM_{AB}	CM_{AB}/CM_E	$P(F > F_0)$
Error	SC_E	$4(n - 1)$	CM_E		
Total	SC_T	$n2^2 - 1$			

Nota. Interpretación de los efectos significativos con el análisis de varianza. Tomado de Análisis y diseño de experimentos (p.173), Salazar Gutiérrez, 2008, Métodos y técnicas cualitativas y cuantitativas aplicables a la investigación en ciencias sociales.

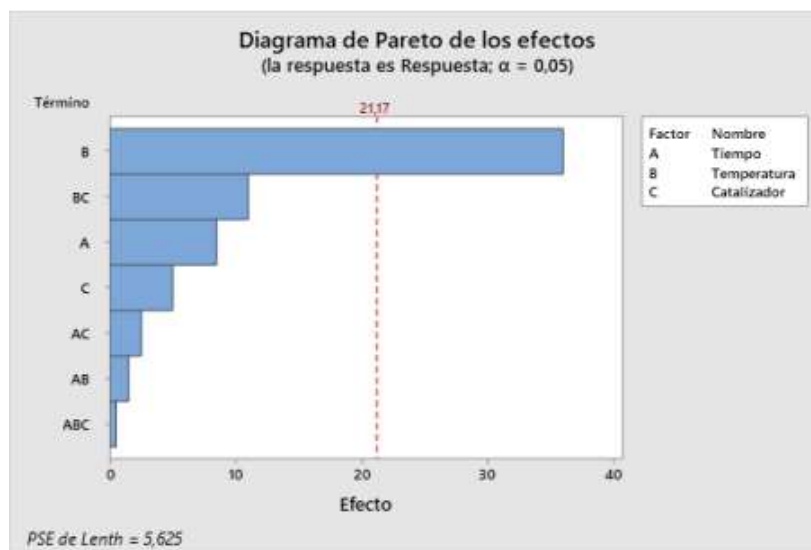
Análisis del diseño factorial 2^K.

Diagrama de Pareto de efectos. Para los efectos no estandarizados es una forma de representar los grandes efectos en función de su magnitud. Es decir, es un gráfico de barras que tiene la capacidad de representar los efectos ordenándolos de manera decreciente en función de la magnitud absoluta (Salazar & Gutiérrez, 2008).

La figura 10 ejemplifica el diagrama de Pareto.

Figura 10

Diagrama de Pareto de los efectos 2^k



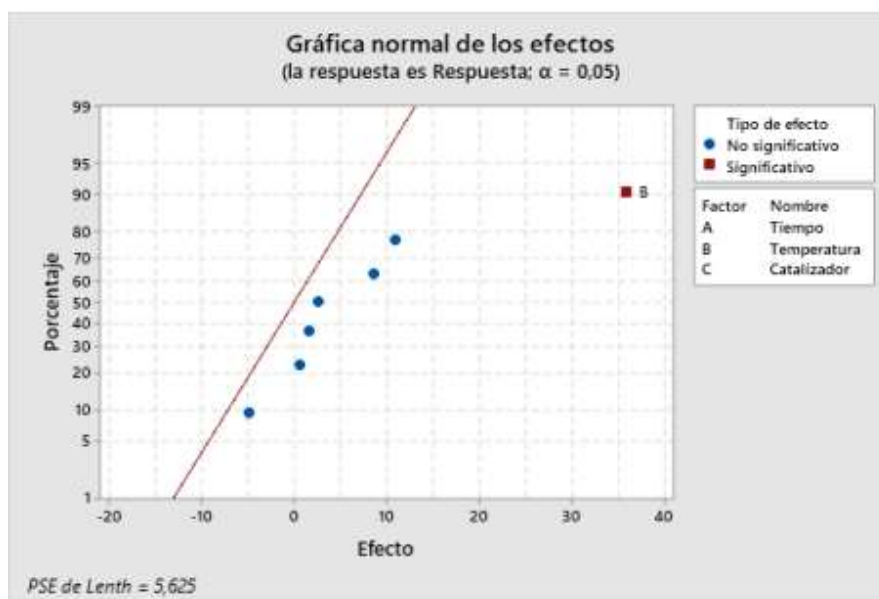
Nota. Representación de los efectos mediante el diagrama de Pareto. Tomado de Diseño de experimentos: diseño factorial (p.29), Fernández, 2020, Upc.

Diagrama de probabilidad normal. Para verificar la normalidad de los datos residuales, incluyendo todos los paquetes estadísticos. Este diagrama se emplea para constatar que los datos tiendan a una curva de probabilidad específica (Salazar & Gutiérrez, 2008).

La figura 11 ejemplifica el diagrama de probabilidad normal.

Figura 11

Gráfica normal de los efectos 2^k



Nota. Representación de los efectos mediante el diagrama de Pareto. Tomado de Diseño de experimentos: diseño factorial (p.29), Fernández, 2020, Upc.

Capítulo III

Metodología

Equipos, materiales y reactivos.

Este trabajo utilizará los equipos, materiales y reactivos disponibles en los laboratorios de la carrera de Petroquímica perteneciente a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE y la Facultad de Ingeniería en Alimentos de la Universidad Técnica de Ambato, detallando a continuación los más importantes:

Equipos:

- Balanza analítica digital.
- Estufa de secado 115 L – ESCO Isotherm.
- pH-metro digital.
- Mufla rango 100 a 1200 °C.
- Espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-Vis).
- Espectrofotómetro FT-IR.
- Analizador termogravimétrico.
- Agitador magnético con calefacción.
- Microscopio óptico EVOS.

Materia prima:

- VWB procedentes de la Curtiembre Tungurahua S.A.

Materiales:

- Vasos de precipitación de 10, 100, 250, 400 y 600 mL.
- Papel filtro.

- Pipetas graduadas.
- Macropipeta.
- Mortero.
- Papel aluminio.
- Varillas de agitación.
- Matraces aforados de 250, 500 y 1000 mL.
- Envase de plástico de 5 mL.
- Embudo.
- Embudo de decantación.
- Crisoles 10 mL.
- Mechero.

Reactivos:

- Ácido fosfórico, 1N.
- Óxido de magnesio, 17M.
- Difenilcarbazida, 0.5% (m/v).
- Solución de dicromato de potasio, 500 mg/L.
- Ácido nítrico concentrado.
- Permanganato de potasio.
- Acetona.
- Ácido sulfúrico, 0.2N.
- Agua destilada.
- Hidróxido de sodio.
- Esmalte transparente de pintura.

- Óxido de cromo (III).

Recolección de las VWB

La recolección de las VWB se ejecutó en forma manual en el lugar de almacenamiento de residuos de rebajado de la Curtiembre Tungurahua S.A., como muestra en la figura 12:

Figura 12

Recolección de la muestra de la Curtiembre Tungurahua S.A.

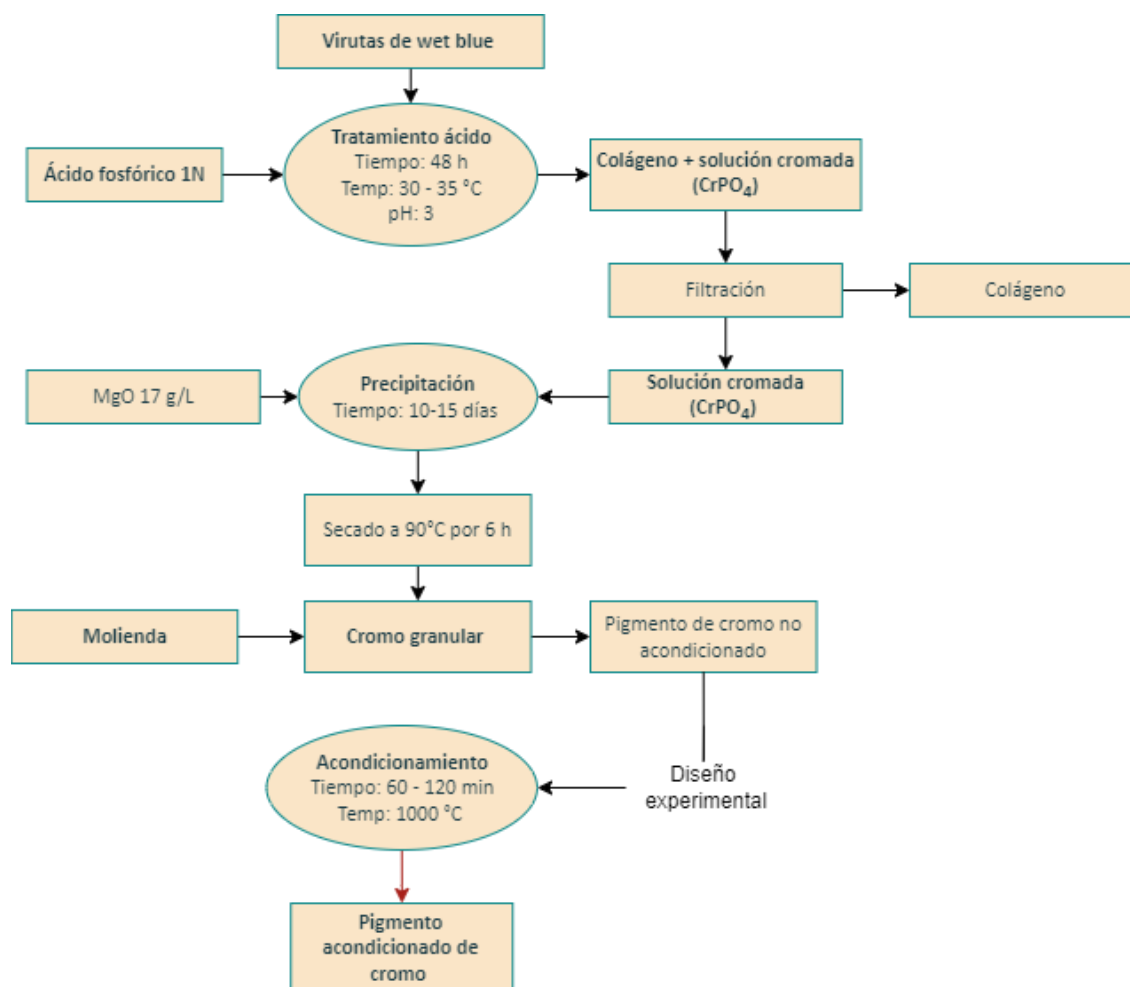


Nota. Recolección de la muestra de VWB.

Hidrólisis ácida

Figura 13

Desarrollo del pigmento inorgánico mediante hidrólisis ácida



Nota. Resumen de los procesos para el desarrollo del pigmento inorgánico mediante hidrólisis ácida.

La figura 13 es un resumen de la metodología empleada para la hidrólisis ácida, para lo cual las VWB se someten a un tratamiento con ácido fosfórico (H_3PO_4) 1 N, a fin de generar la ruptura de los enlaces colágeno – cromo. El tratamiento se realiza como mínimo en tres repeticiones con ácido fresco, en una relación sólido: líquido 6:300, durante 48 horas, en una estufa de secado a una temperatura de

entre 30 – 35 °C, manteniendo un pH controlado de 3.0. La figura 14 muestra el tratamiento ácido de las VWB.

Figura 14

Tratamiento ácido de las VWB



Nota. Tratamiento ácido aplicado a las VWB para la separación de los enlaces cromo – colágeno.

Posteriormente, se filtró y repitió el proceso con ácido fresco hasta lograr remover el mayor porcentaje de Cr proveniente del residuo. De esta manera se obtiene el colágeno y la solución cromada ($CrPO_4$) que será empleada en los procesos posteriores, como se puede evidenciar en la figura 15.

Figura 15

Filtrado para la obtención de la solución cromada



Nota. El proceso de filtrado se realiza con el fin de separar la solución cromada del colágeno.

Precipitación.

La solución cromada ($CrPO_4$) obtenida del tratamiento ácido debe someterse a un tratamiento para obtener el precipitado del cromo, para ello se empleó una solución de MgO 17 g/L, en una relación 100:25 con la solución cromada obtenida. Esta se mantiene a 25 °C durante 10 – 15 días para generar el precipitado.

Posteriormente, se traslada a la estufa de secado por 6 horas a 90 °C hasta eliminar en su totalidad la humedad presente y obtener el precipitado de la figura 16.

Figura 16

Antes y después de aplicar molienda al precipitado



Nota. De izquierda a derecha, la primera imagen muestra el precipitado en forma granular, mientras que, la segunda imagen muestra la reducción de tamaño de partícula del precipitado empleando un mortero.

El procedimiento antes realizado se realiza cuatro veces con el fin de obtener suficiente cantidad de precipitado para evaluar el rendimiento de extracción de cromo por cada 300 mL de solución de cromada precipitada, los datos obtenidos se presentan a continuación en la tabla 4.

Tabla 4

Peso de precipitados obtenidos método ácido

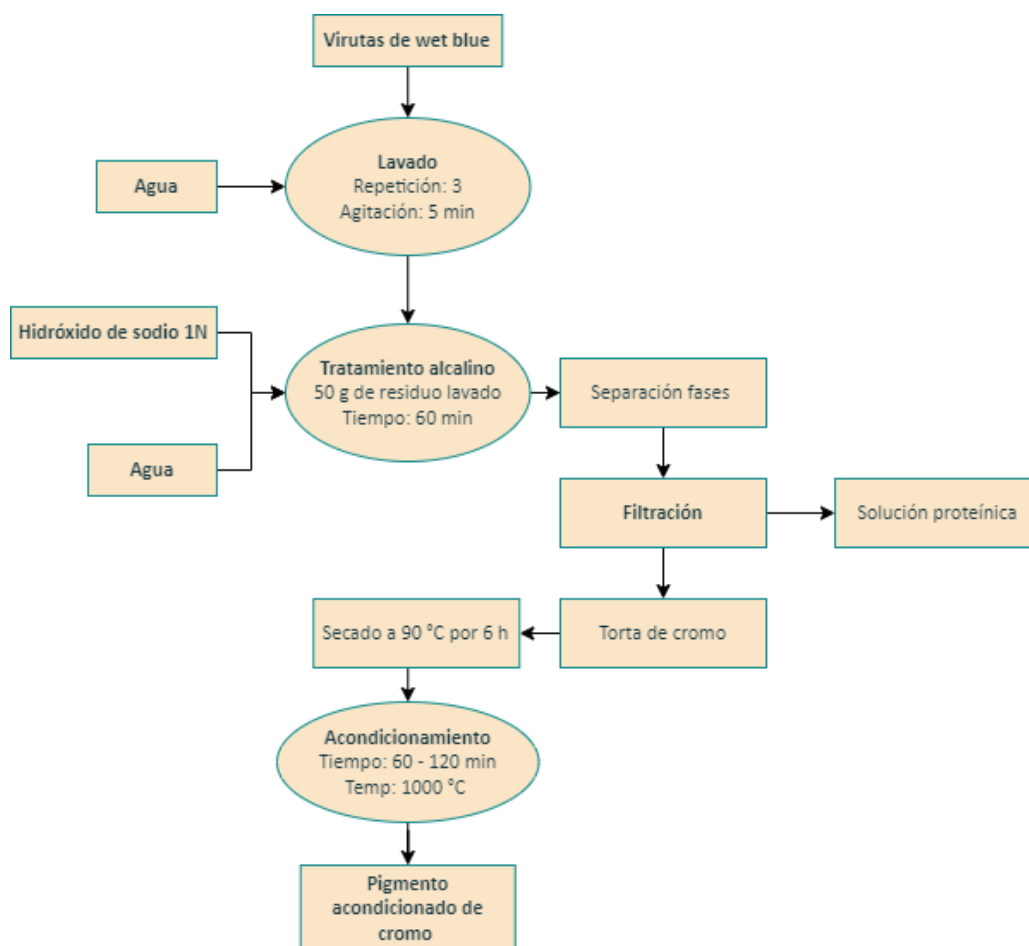
Muestra	Peso de la muestra (g)	Peso del precipitado seco (g)
1	6.0040	6.2495
2	6.0155	6.2571
3	6.0124	6.2553
4	6.0163	6.2571

Nota. Los datos representan los pesos iniciales de wet blue y los pesos de PNA en seco obtenidos. El peso del PNA obtenido no solo contiene el óxido de cromo recuperado, ya que se empleó cierto volumen de agente precipitante para recuperarlo, además que el total obtenido corresponde al tratamiento de los 300 mL de solución cromada recuperada.

Hidrólisis alcalina

Figura 17

Desarrollo del pigmento inorgánico mediante hidrólisis alcalina



Nota. Resumen de los procesos para el desarrollo del pigmento inorgánico mediante hidrólisis alcalina.

Las VWB se sometieron a tres ciclos de lavado, utilizando 15 L de agua a fin de retirar los residuos de suciedad con tiempos de agitación de 5 minutos por cada lavado. Posteriormente, se utilizó una solución de NaOH 1 N, para lo cual se pesó 50 g del residuo añadiendo 100 mL de la solución dejando reaccionar por una hora a 80 °C, el proceso se describe en la figura 17.

La solución resultante se coloca en un embudo de decantación para separar las dos fases resultantes, la fase sólida y la fase líquida, como se presenta en la figura 18.

Figura 18

Separación de fases



Nota. De izquierda a derecha, la primera imagen representa la separación de las fases empleando embudos de decantación, mientras que la segunda imagen se refiere a la torta de cromo, el colágeno hidrolizado y la fase intermedia.

La fase sólida o torta de cromo se filtra y lava para eliminar los residuos de fase líquida, para posteriormente ser sometida a secado en la estufa a 90 °C por 6 horas, una vez terminado dicho lapso se muele con un mortero, los cambios generados en el proceso se presentan en la figura 19.

Figura 19*Precipitado de cromo*

Nota. De izquierda a derecha, la primera imagen representa la torta de cromo lavada, mientras que la segunda es el precipitado sometido a secado en la estufa a 90 °C por 6 horas hasta eliminar la presencia de humedad.

El procedimiento antes mencionado hasta obtener el precipitado seco se realizó cuatro veces con el fin de obtener cantidad que permita determinar el rendimiento de extracción, los datos se presentan en la tabla 5.

Tabla 5*Pesos de precipitado obtenidos método alcalino*

Muestra	Peso de la muestra (g)	Peso del precipitado seco (g)
1	50.0156	6.1185
2	50.0215	6.1223
3	50.0063	6.1144
4	50.0184	6.1196

Nota. Los datos representan los pesos iniciales de wet blue y los pesos de PNA en seco obtenidos.

Método de Espectrofotometría UV-VIS para determinar el cromo (VI).

Para la determinación de Cr(VI) se empleará la norma técnica Ecuatoriana INEN 983. Misma que se encuentra en el Anexo A.

Acondicionamiento del residuo

La etapa de mayor importancia para el desarrollo del pigmento acondicionado de cromo se lleva a cabo mediante la calcinación del pigmento obtenido en la etapa de molienda en la optimización. Para ello se calcinó el pigmento a una temperatura de 1000 °C, variando el tiempo de 60 y 120 minutos, tomando en cuenta que el desarrollo de este se utilizará como contribución a la demanda de Cr_2O_3 en el mercado.

Para la obtención de los pigmentos se siguió el modelo experimental factorial 2^2 presentado a continuación:

Los factores a considerar son el tipo de método, es decir, hidrólisis ácida o hidrólisis alcalina y el tiempo de acondicionamiento en el horno mufla. La designación de niveles altos y bajos se presentan en la tabla 6:

Tabla 6

Factores y niveles para el diseño factorial 2^2

Factores	Bajo	Alto
Tiempo (min)	60	120
Método	Ácido	Alcalino

Nota. Para el diseño factorial 2^2 se emplearán dos factores y dos niveles para evaluar los efectos de estos sobre la obtención de los pigmentos inorgánicos.

Debido a que el modelo matemático empleado tiene mayor grado de aceptación con réplicas se realizarán dos. La variable de respuesta empleada es el rendimiento del pigmento. La tabla 7 presenta muestra el diseño obtenido con el programa Design Expert para la ejecución de las diferentes pruebas.

Tabla 7

Diseño factorial 2^2 para la obtención de los pigmentos

Corrida	Orden aleatorio	Factor A: Tiempo	Factor B: Método
1	7	120	Alcalino
2	2	60	Ácido
3	8	120	Alcalino
4	1	60	Ácido
5	5	60	Alcalino
6	4	120	Ácido
7	6	60	Alcalino
8	3	120	Ácido

Nota. El orden de corrida indica como se deben ejecutar las pruebas en función de los factores y niveles propuestos.

Caracterización de las VWB.***Determinación de pH.***

Para determinar el pH de las VWB se debe colocar 25 g de la muestra en 300 mL de agua y dejar por un periodo de 7 días. Transcurrido dicho tiempo se filtra el contenido y se procede a medir el pH con un pH metro digital y registrar los datos.

Determinación de humedad.

Se colocó a peso constante 3 crisoles, una vez registrado el peso de estos, se pesaron 3 g de las VWB. Las muestras registradas se colocaron en la estufa a 105 °C por 24 horas. Posteriormente, se procedió a sacar los crisoles y dejarlos enfriar en un desecador un 20 minutos, una vez transcurrido dicho tiempo se vuelven a pesar. Con los pesos registrados se reemplazan en la fórmula siguiente:

$$\%Humedad = \frac{P_F - P_i}{P_M} * 100$$

Donde:

P_F = *Peso del crisol después de la estufa.*

P_i = *Peso del crisol a peso constante.*

P_M = *Peso de la muestra.*

Determinación de cenizas.

Se colocó a peso constante los crisoles, una vez registrado el peso de estos, se pesó 1 g de muestra para cada uno de los tres crisoles. Las muestras ya pesadas se sometieron a incineración con un mechero hasta que el humo se disipe. Posteriormente, se colocó en un horno mufla a 600 °C por una hora. Terminado el tiempo se procedió a sacar los crisoles y dejarlos reposar en un desecador por media hora, transcurrido dicho tiempo se vuelven a pesar. Los pesos obtenidos se reemplazan en la siguiente fórmula:

$$\%Cenizas = \frac{P_F - P_i}{P_M} * 100$$

Donde:

P_F = Peso del crisol después de la mufla.

P_i = Peso del crisol a peso constante.

P_M = Peso de la muestra.

Determinación de cromo mediante tratamiento de lixiviados.

La determinación de cromo total en el residuo se realizó mediante la disolución del residuo en agua, para ello se debe emplear 50 g de las VWB con 300 mL de agua, esta disolución se colocó en agitación constante por 5 min para posteriormente dejar reposar por 7 días. Una vez transcurrido el tiempo estimado se filtró para obtener una solución que pueda ser medida. La solución obtenida será sometida a oxidación con permanganato de potasio según indica la norma para determinación de cromo total.

Caracterización del precipitado de cromo antes del acondicionamiento.

Resistencia térmica.

El análisis térmico mediante termogravimetría (TGA) se debe ejecutar utilizando una atmósfera inerte (N_2). La muestra debe estar en un rango de peso de entre 3 a 5 mg; la temperatura máxima deberá de ser 975 °C a fin de calcinar los residuos presentes en la cápsula. Se establecen etapas para la determinación de las isotermas, con un flujo de gas de 25 °C/min. Una vez terminada la corrida se procede a exportar los resultados en formato texto, los cuales permitirán graficar el termograma en el programa Origin 2023.

Caracterización de los pigmentos inorgánicos obtenidos.

Vidriado en piezas cerámicas.

El vidriado de piezas cerámicas es importante porque permitirá analizar propiedades tales como: poder penetrante, resistencia térmica, matriz vítrea, opacidad y transparencia. Para ello se seguirán las siguientes instrucciones:

1. Pesar 80 mg del pigmento inorgánico acondicionado.
2. Colocar 20 mL del esmalte comercial en un vaso de precipitación y mezclar con el pigmento pesado. Agitar hasta obtener una consistencia homogénea.
3. Aplicar la mezcla sobre una pieza cerámica y dejar secar unos minutos.
4. Calcinar en mufla a una temperatura de 1100 °C por 1 hora.
5. Dejar enfriar por un lapso de 24 horas.
6. Repetir el proceso con todos los pigmentos obtenidos, incluyendo al pigmento comercial.
7. Observar los colores generados en las piezas cerámicas para la definición de color empleando como referencia el Anexo B.

Se evaluaron los pigmentos con mejor rendimiento frente al pigmento comercial, empleando los criterios y niveles expresados en la tabla 8:

Tabla 8

Criterios para la encuesta de análisis de vidriado

Criterio	Niveles		
Poder pigmentante	Bajo	Medio	Alto
Transparencia	Bajo	Medio	Alto
Cantidad de blancos	Bajo	Medio	Alto

Nota. Los criterios establecidos para el análisis de vidriado en piezas cerámica de los pigmentos se los realizó a 11 personas.

Para el análisis se emplea una escala del 1 al 3 donde: 1 – bajo, 2 – medio y 3 – alto. Los datos obtenidos se interpretan con un gráfico de contorno.

Resistencia química.

Para las pruebas de resistencia química se debe emplear soluciones 0.1 N de hidróxido de potasio (KOH) y ácido nítrico (HNO_3). Diluir el pigmento inorgánico obtenido en unas gotas de cada solución y observar si existen cambios.

Solubilidad.

La solubilidad de los pigmentos se debe realizar pesando 25 mg de estos y disolverlos en un tubo de ensayo agregando algunas gotas de agua destilada y agitar posterior a la adición del pigmento. Observar si se generan cambios.

Análisis mediante el microscopio óptico EVOS.

El tamaño y la distribución de partícula en los pigmentos desarrollados influyen en ciertas características del pigmento, tales como: poder pigmentante, transparencia y opacidad. Debido a este motivo se procede a dos evaluaciones del pigmento, una antes y otra después de agregarlo al esmalte transparente con el fin de determinar el efecto generado.

Capítulo IV

Resultados y Discusión

Caracterización de las VWB para la obtención de los pigmentos inorgánicos.

Las VWB empleadas en el desarrollo de este trabajo de investigación son provenientes de la industria Curtiembre Tungurahua S.A. Los resultados de la caracterización del residuo se detallan en la tabla 9:

Tabla 9

Valores de la caracterización de las VWB

Propiedad	Valor
Color	Azul
% Humedad	52,06%
% Cenizas	3,35%
% Cr ₂ O ₃	3,0%
Aspecto	Espiral
pH	4,2

Nota. Valores de la caracterización de las VWB, empleadas como materia prima para el desarrollo de pigmentos inorgánicos.

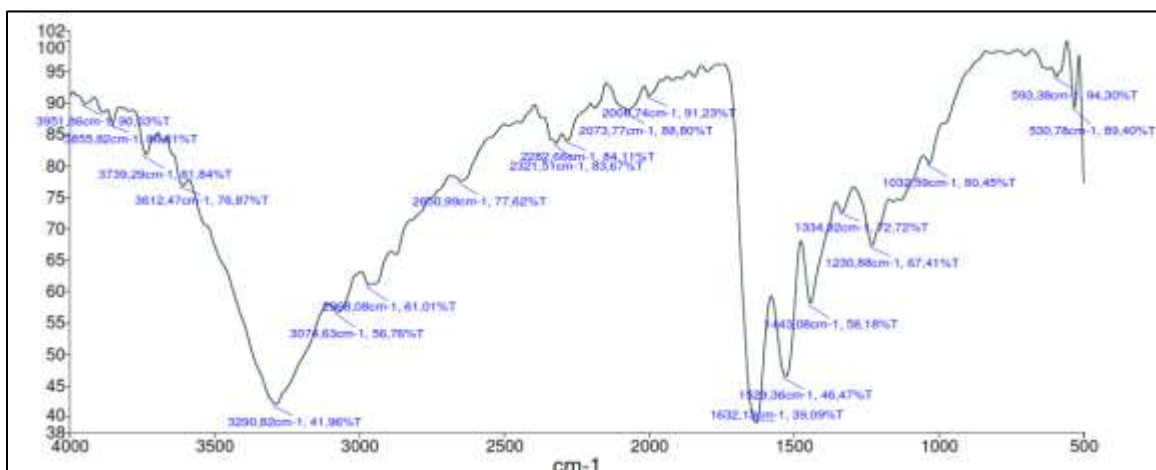
Análisis FTIR de las VWB

En la tabla 10 se presentan los grupos funcionales de mayor importancia en el residuo presentados en la figura 20. El colágeno está constituido por 20 aminoácidos, tales como la prolina que corresponde al número de onda de 1529.36 cm⁻¹ y serina a 1032.59 cm⁻¹. Además, se detecta la

presencia del enlace Cr – O entre los números de onda de 530,78 – 593,8 cm^{-1} por lo cual, es posible la recuperación de cromo del residuo para el desarrollo de pigmentos inorgánicos.

Figura 20

Espectro FT-IR de las VWB



Nota. Resultado del análisis por espectroscopía FT-IR a las VWB.

Tabla 10

Números de onda obtenidos en el espectro FT-IR de las VWB

Número de onda	Grupos funcionales
3290,82	O – H
2968,08	Estiramiento C – H del aldehído
1632,13	Amida secundaria, C=O
1529,36	C – N
1032,59	C – N
530,78 – 593,8	Enlace Cr-O

Nota. Resumen de los datos obtenidos del espectro FT-IR de las VWB, se detalla el número de onda y la atribución para el grupo funcional al cual corresponde.

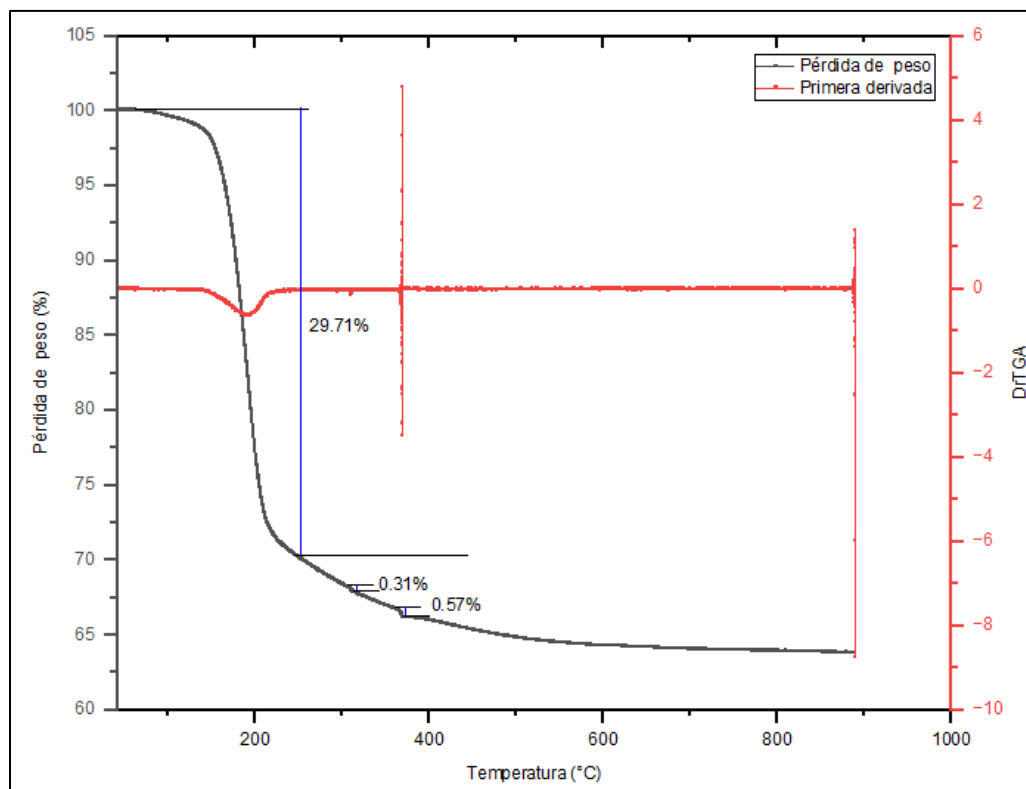
Resultados de la resistencia térmica obtenida para los PNA.

Los PNA son sometidos a ensayos de resistencia térmica para determinar las pérdidas de masas durante el paso del tiempo. Se evaluaron los pigmentos con mejor rendimiento obtenidos de la vía ácida y alcalina. Los eventos térmicos se realizan en un rango de temperatura de 25 a 975 °C, empleando una atmósfera inerte de nitrógeno.

El PNA obtenido mediante el método ácido de la figura 21, se destaca por tres pérdidas de masa representativas, la primera pérdida de 29.71% corresponde a la degradación del agente precipitante remanente, es decir, óxido de magnesio (MgO) el cual presenta su mayor pico de descomposición en 191 °C, esto es debido a la cantidad de dicho agente añadido para recuperar el pigmento. Las dos pérdidas de masa menores de 0.31% y 0.51% que se encuentran en el rango de 295 a 369 °C, con el pico de descomposición máxima en 310.08 °C, el cual corresponde al enlace metal – oxígeno, es decir, (Cr – O). En síntesis, la incorporación del agente precipitante (MgO) provoca que no exista una recuperación a gran escala del óxido de cromo debido a que las pérdidas del precipitante son mayores a la cantidad de pérdidas por presencia de cromo en los rangos evaluados disminuyendo así el rendimiento para el vidriado de las piezas cerámicas.

Figura 21

Termograma del PNA obtenido del método ácido



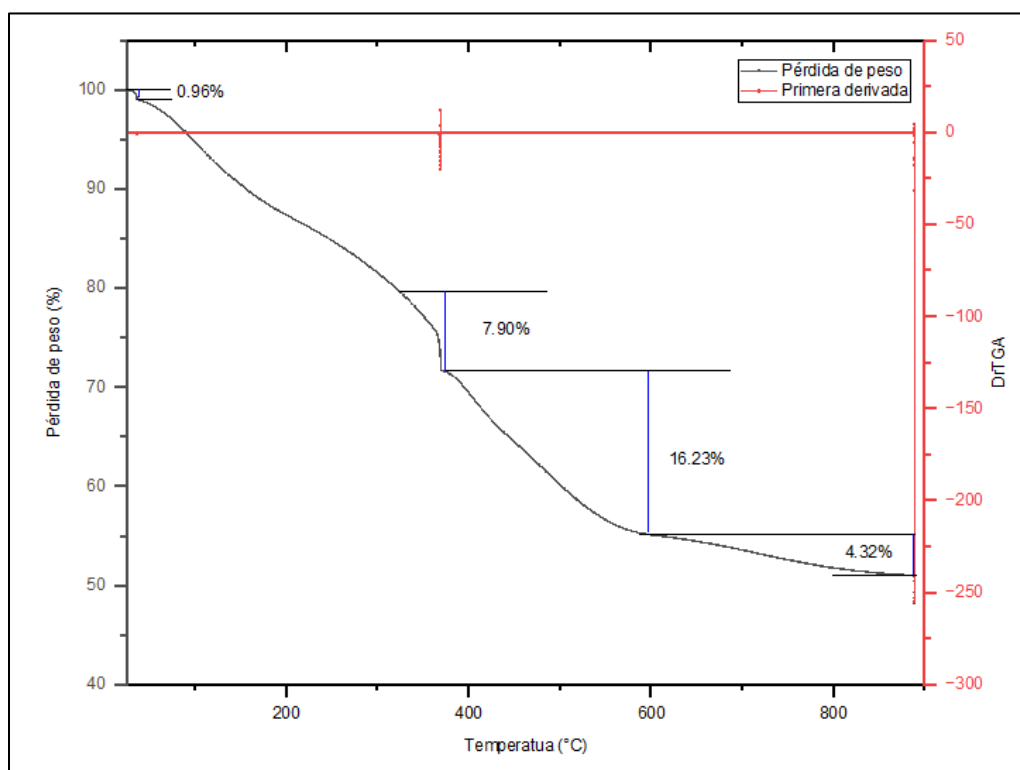
Nota. El termograma presente demuestra tres pérdidas de masa de los componentes principales del pigmento obtenido mediante el método ácido.

Por otra parte, el PNA obtenido mediante el método alcalino de la figura 22, presenta tres principales pérdidas de masa, la primera de 7.90% con su pico de mayor descomposición en 369 °C. La segunda descomposición significativa de 16.23% con su pico máximo de descomposición en 596 °C; mientras que la tercera de 4.32% con su máxima descomposición en 888 °C. Las temperaturas de descomposición corresponden a la presencia del enlace metal – oxígeno, es decir, (Cr – O). En contraste con la figura 21, se determina que existe una mayor presencia de óxido de cromo en los rangos establecidos. Además, los termogramas de las figura 21 y 22 demuestran que a temperaturas menores a 1000 °C se presentan pérdidas de masa; mientras que a temperaturas mayores a 1000 °C no existen variaciones masa, ya que

a partir de dicha temperatura la variación de masa es constante se establece que la temperatura óptima para la calcinación es de 1000 °C.

Figura 22

Termograma del PNA obtenido mediante método alcalino



Nota. El termograma presenta tres pérdidas de masa, de las cuales una no es representativa para el modelo.

Resultados del diseño factorial 2² para la obtención de los pigmentos inorgánicos.

Con base a los parámetros establecidos para el diseño factorial 2² en el capítulo anterior, se obtuvieron los siguientes resultados en función del peso que actúa como variable de respuesta para la ejecución de este modelo, en la tabla 11 se detallan los valores ingresados en el programa Design Expert:

Tabla 11*Diseño factorial 2² con los valores de respuesta*

Corrida	Orden aleatorio	Factor A: Tiempo	Factor B: Método	Peso PAC (g)
1	7	120	Alcalino	3.2831
2	2	60	Ácido	2.2187
3	8	120	Alcalino	3.3528
4	1	60	Ácido	2.3375
5	5	60	Alcalino	3.6044
6	4	120	Ácido	1.9056
7	6	60	Alcalino	3.7521
8	3	120	Ácido	1.8632

Nota. El diseño factorial marca como respuesta el peso del PAC el cual fue sometido al proceso de acondicionamiento.

Hipótesis a probar

$H_0 =$ Los factores A, B y AB causan el mismo efecto.

$H_A =$ Los factores A, B y AB no causan el mismo efecto.

Tabla 12*ANOVA para el modelo factorial aplicado*

FV	SC	GL	CM	F ₀	Valor-p
Modelo	4.31	3	1.44	288.13	< 0.0001 significante

FV	SC	GL	CM	F ₀	Valor-p
A	0.2805	1	0.2805	55.67	0.0017
B	4.03	1	4.03	799.65	< 0.0001
AB	0.0004	1	0.0004	0.0800	0.7913
Error	0.0202	4	0.0050		
Total	4.33	7			

Nota. Respuestas al análisis de varianza empleado para el desarrollo del PAC.

En relación con los valores de p resumidos en la tabla 12, se puede deducir que aquellos menores a 0.05 son considerados significativos para el modelo. En este caso, los términos A y B son significativos en el modelo. Mientras que los valores no significativos son mayores a 0.10. Con esto se descarta la hipótesis nula (H_0) de que todos los factores presentan el mismo efecto sobre el modelo aceptando así la hipótesis alternativa.

Las correlación de R² ajustada y predicha presentadas en la tabla 13, no presentan una gran variación por lo cual indica que es factible emplear el modelo.

Tabla 13

Resumen del modelo

S	R – cuadrado	R – cuadrado (ajustado)	R – cuadrado (pred)
0.0710	0.9953	0.9919	0.9814

Nota. Valores de R – cuadrado obtenidos de la evaluación del modelo.

La relación matemática obtenida para el desarrollo del PAC permite ejecutar las predicciones para la determinación de una respuesta en cada caso de estudio. Mediante la siguiente ecuación se puede determinar la gráfica de probabilidad normal.

$$Peso = 2.79 - 0.1873 * A + 0.7097 * B + 0.0071 * AB$$

Tabla 14

Resumen numérico de la gráfica de pareto

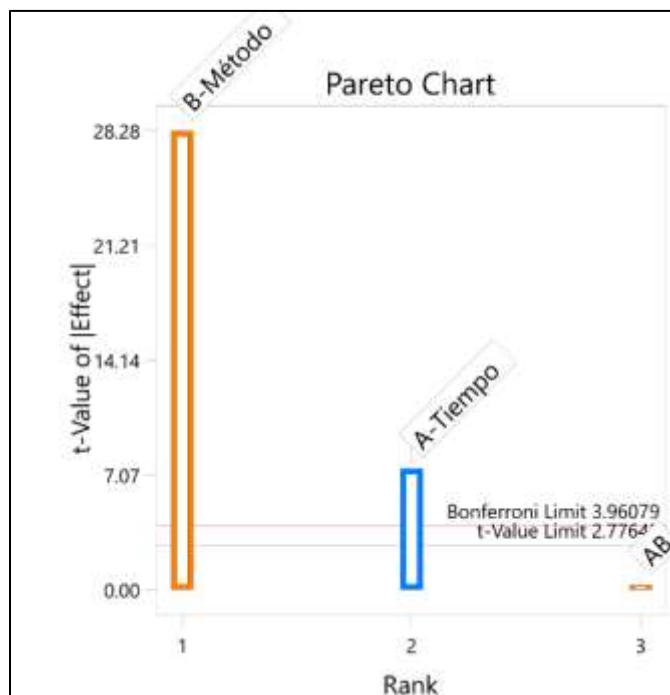
Término	Efecto estandarizado	Suma de cuadrados	% Contribución
A – Tiempo	-0.3745	0.280501	6.47782
B – Método	1.41935	4.02911	93.0474
AB	0.0142	0.00040328	0.00931327

Nota. Los valores presentados en la tabla son un resumen del gráfico de Pareto de la figura 23, donde se expresan los valores de contribución de cada efecto al modelo.

Tomando en cuenta los valores de contribución generados en la tabla 14 y el gráfico de Pareto de la figura 23, se puede interpretar que el factor B – Método es aquel con mayor relevancia en el modelo; mientras que, el factor A – Tiempo genera cierto efecto sobre el modelo pero en menor proporción. Por otra parte, la interacción de estos efectos, es decir, AB no influye de manera directa en el modelo.

Figura 23

Pareto de efectos estandarizados con $\alpha = 0.05$

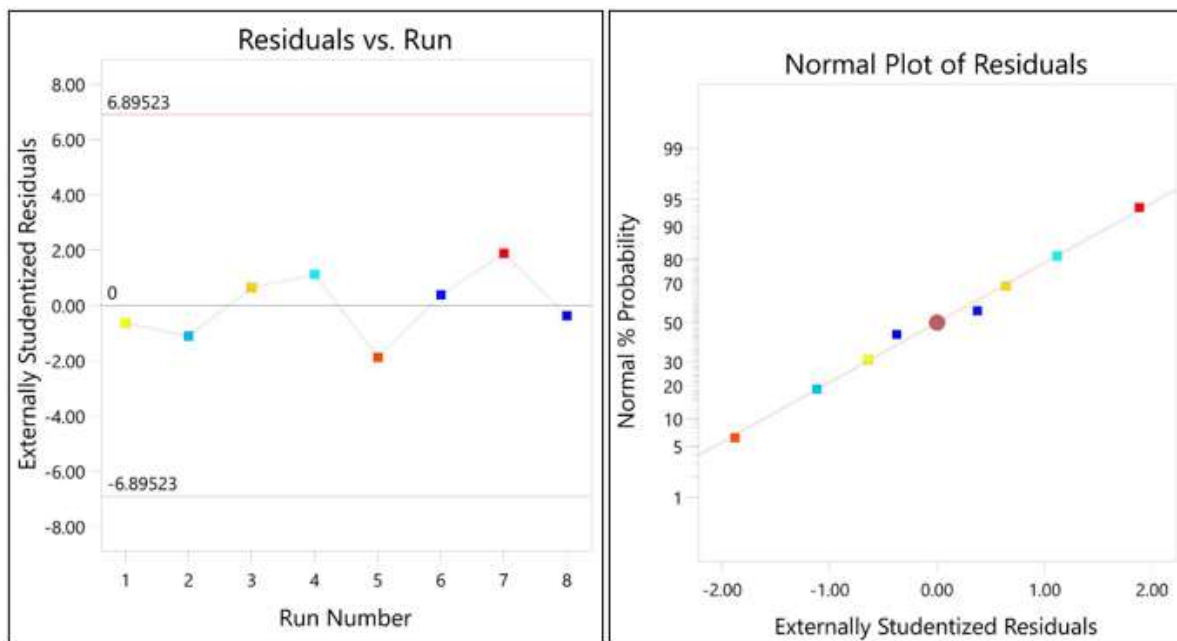


Nota. Determinación de los efectos estandarizados para la variable de respuesta peso.

Mediante el uso de las gráficas presentadas en la figura 24, se determina que los residuos están distribuidos normalmente. La tendencia definida en la gráfica normal permite visualizar que dichos valores tienden hacia la normal de manera aleatoria. De manera similar, la representación en zigzag de los efectos en la gráfica residual representa dicha aleatoriedad por el orden de los datos.

Figura 24

Gráficas de residuos para peso

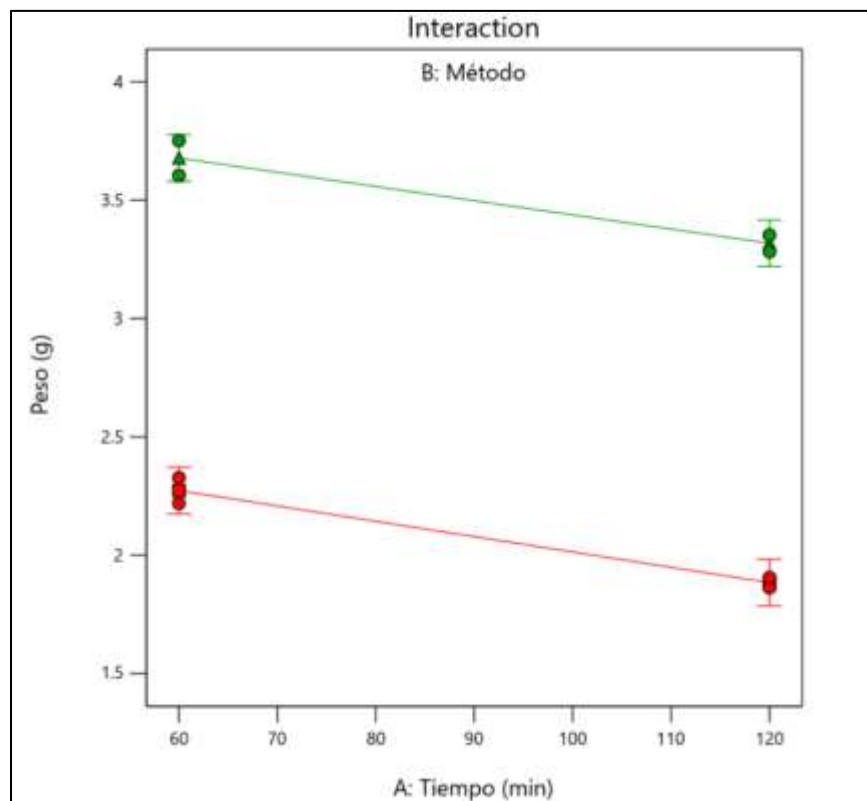


Nota. La gráfica de la izquierda representa a los residuos vs. Orden de los datos; mientras que, la gráfica de la derecha presenta la gráfica de probabilidad normal.

En la gráfica de interacción de los efectos, el factor principal que muestra un mayor efecto sobre el peso es el método empleado para la obtención del PAC, algo que se demostraba con valor numérico en la tabla 14. Se determina que a 60 min y utilizando el método alcalino el rendimiento aumenta, mientras que, a mayor temperatura y usando el método A se genera una disminución de la respuesta. Analizando la figura 25 se concluye que el efecto significativo es el método, se puede indicar un cambio de orden inverso con respecto al factor tiempo, es decir, a mayor tiempo menor es el rendimiento.

Figura 25

Interacción de los efectos



Nota. Interacción de los factores método y tiempo con respecto a la respuesta del modelo.

Con respecto a los resultados obtenidos del diseño experimental, se concluye que el modelo a seleccionar para la obtención de PAC es mediante el empleo del método alcalino durante un tiempo no mayor a 60 min. Dichas condiciones se describen como las óptimas para generar un pigmento de buena calidad y rendimiento con respecto al residuo inicial tratado. Además, se constata que el empleo del método ácido no es satisfactorio ya que presenta menor efecto para la producción de pigmentos inorgánicos. Los pigmentos obtenidos por ambos métodos se pueden visualizar en el Anexo B.

Determinación de Cromo (VI) por espectrofotometría UV-VIS del modelo seleccionado.

Cálculo de la concentración de Cr para la solución madre de dicromato de potasio.

$$\frac{141 \text{ mg } K_2Cr_2O_7}{100 \text{ mL } H_2O} * \frac{1 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7}{294 \text{ mg } K_2Cr_2O_7} * \frac{2 \text{ mmol } Cr^{+6}}{1 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7} * \frac{52 \text{ mg } Cr^{+6}}{1 \text{ mmol } Cr^{+6}} = 0.4987 \text{ mg } Cr^{+6} / \text{mL}$$

La preparación de los patrones y blanco de la figura 26 se realizó mediante el proceso descrito en el capítulo 3 para la determinación de Cr(VI).

Figura 26

Preparación de soluciones para la curva de calibración



Nota. Preparación de los patrones para la curva de calibración.

La tabla 15 muestra los volúmenes iniciales de la solución estándar utilizados y las nuevas concentraciones.

Tabla 15

Concentraciones de Cr(VI)

C1, mg/mL	Volumen 1, mL	Volumen 2, mL	C2, mg/mL
Blanco	Blanco	Blanco	0
0.4987	2	100	0.00009974
0.4987	5	100	0.00024935

C1, mg/mL	Volumen 1, mL	Volumen 2, mL	C2, mg/mL
0.4987	8	100	0.00039896
0.4987	11	100	0.00054857
0.4987	14	100	0.00069818
0.4987	17	100	0.00084779

Nota. Datos para las nuevas concentraciones de los patrones.

Se determinaron los datos de absorbancia de cada uno de los patrones para medir cromo (VI) en un espectrofotómetro S-220, la tabla 16 indica los datos recolectados.

Tabla 16

Absorbancia y concentración Cr(VI) a $\lambda = 540 \text{ nm}$

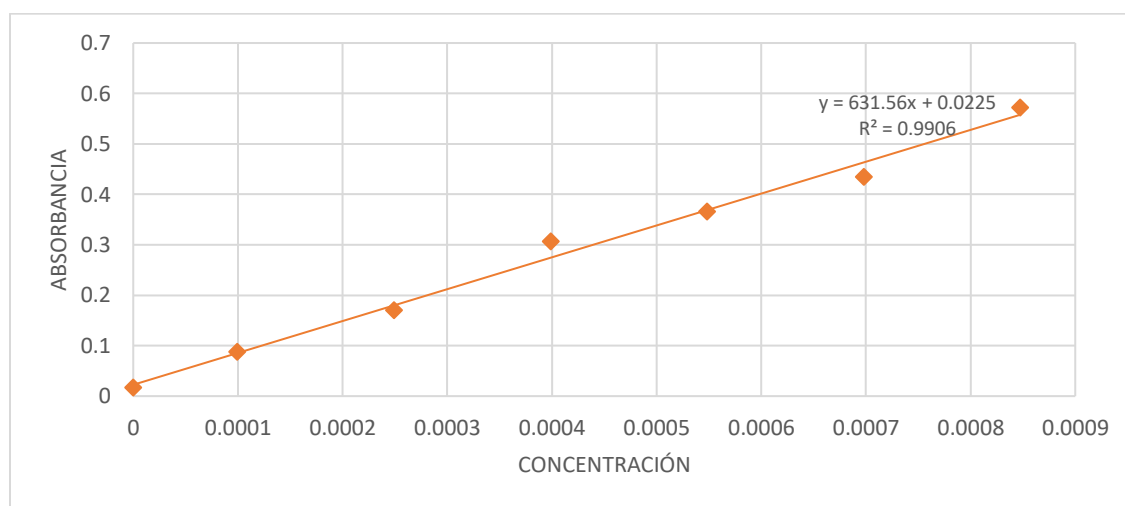
Concentración $\text{mg Cr}^{+6}/\text{mL}$	Absorbancia media
0	0.017
0.00009974	0.088
0.00024935	0.17
0.00039896	0.306
0.00054857	0.366
0.00069818	0.434
0.00084779	0.572

Nota. Datos ajustados de la curva de calibración para medición de Cr(VI).

La curva de calibración para cuantificación de Cr(VI) de la figura 27 presenta un R2 de 0.9906 ya que presenta dos puntos que afectan a la linealidad de la curva. Debido a lo mencionado se ajusta la linealidad de la curva eliminando los puntos que presentan inconsistencias en la lectura para obtener una curva más ajustada.

Figura 27

Curva de calibración para cuantificación de Cr(VI)

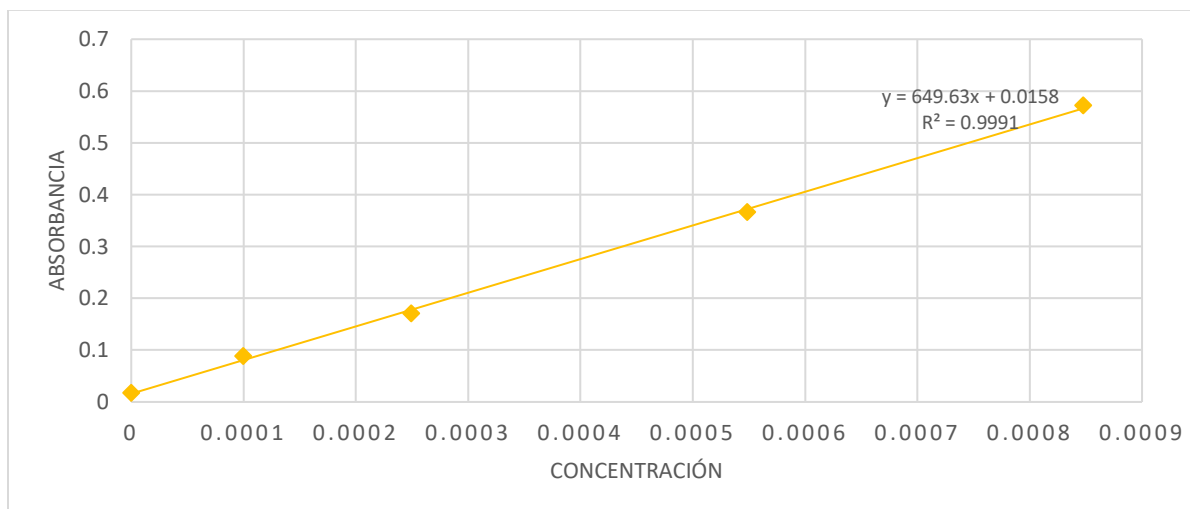


Nota. En el gráfico presenta la curva de calibración donde dos puntos afectan a la linealidad de esta por lo cual se procede a ajustar la misma eliminando los puntos que presentan inconsistencias.

Una vez eliminados los puntos con inconsistencias se obtiene la figura 28, donde el R2 de 0.9991 permite obtener una curva de calibración más ajustada para obtener datos más certeros.

Figura 28

Curva de calibración ajustada para cuantificación de Cr(VI)



Nota. En el gráfico la curva de color amarillo representa la curva de calibración ajustada.

Cálculo de la concentración de Cr(VI) empleando la curva de calibración ajustada.

$$\text{Ecuación de la curva de calibración} \quad A = 649.63 C + 0.0158$$

Muestra M1 (Lixiviado de las VWB)

La absorbancia media de la muestra fue de $A = 0.489$ en las tres corridas realizadas.

$$C, Cr^{+6} = \frac{0.489 - 0.0158}{649.63}$$

$$C, Cr^{+6} = 0.00072838 \frac{mg}{mL}$$

$$Cr(VI) = 0.00072838 \frac{mg}{mL} * \frac{1000 mL}{1 L} * \frac{100 mL}{1 mL}$$

$$Cr(VI) = 72.838 \frac{mg}{L}$$

Muestra M2 (Precipitado de cromo)

La absorbancia media de la muestra fue de $A = 0.203$ en las tres corridas realizadas.

$$C, Cr^{+6} = \frac{0.203 - 0.0158}{649.63}$$

$$C, Cr^{+6} = 2.8816 \times 10^{-4} \frac{mg}{mL}$$

$$Cr(VI) = 2.8816 \times 10^{-4} \frac{mg}{mL} * \frac{1000 mL}{1 L} * \frac{100 mL}{1 mL}$$

$$Cr(VI) = 28.816 \frac{mg}{L}$$

Muestra M3 (Colágeno hidrolizado)

La absorbancia medida de la muestra fue de $A = 0.132$ en las tres corridas realizadas.

$$C, Cr^{+6} = \frac{0.192 - 0.0158}{649.63}$$

$$C, Cr^{+6} = 1.17887 \times 10^{-4} \frac{mg}{mL}$$

$$Cr(VI) = 1.17887 \times 10^{-4} \frac{mg}{mL} * \frac{1000 mL}{1 L} * \frac{100 mL}{1 mL}$$

$$Cr(VI) = 17.887 \frac{mg}{L}$$

Las concentraciones de Cr(VI) del lixiviado de las VWB (M1), precipitado de cromo (M2) y colágeno hidrolizado (M3) se resumen en la tabla 17, dichos valores permiten determinar las concentraciones de Cr_2O_3 presentes en la muestra.

Tabla 17

Concentración de Cr(VI) para las muestras tratadas

Muestra	Absorbancia		Cr (VI) mg/L
	media	Curva de calibración	
	$\lambda = 540 \text{ nm}$		
M1	0.489	$A = 649.63 C + 0.0158$	72.838 mg /L
M2	0.203	$A = 649.63 C + 0.0158$	28.816 mg /L
M3	0.132	$A = 649.63 C + 0.0158$	17.887 mg /L

Nota. Las muestras corresponden al lixiviado del residuo, al precipitado de cromo y al colágeno hidrolizado.

Las concentraciones de Cr(VI) obtenidas en la tabla 17, son consideradas concentraciones de Cr(III), ya que las muestras fueron previamente oxidadas empleando permanganato de potasio. Asumiendo que todo el Cr(III) fue oxidado y considerando que para el proceso de curtido se emplean sales de Cr(III), no se detecta Cr(VI). Debido a que la presencia de este solo se podría dar bajo condiciones extremas de temperatura o mediante reacciones químicas que permitan su oxidación.

A continuación, se determinan las concentraciones de óxido de cromo para las muestras analizadas. Los valores obtenidos se encuentran en la tabla 18:

$$72.838 \frac{\text{mg Cr}^{+3}}{\text{L}} * \frac{1 \text{ mmol Cr}^{+3}}{52 \text{ mg Cr}^{+3}} * \frac{2 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_3}{4 \text{ mmol Cr}^{+3}} * \frac{152 \text{ mg Cr}_2\text{O}_3}{1 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 106.5554 \text{ mg/L}$$

Tabla 18*Concentraciones de Cr₂O₃ en las muestras*

Muestra	Concentración de Cr ₂ O ₃ teórico, mg/L
M1	106.554
M2	42.1156
M3	26.143

Nota. Concentraciones de Cr₂O₃ teóricas para los pigmentos inorgánicos obtenidos.

Las concentraciones de Cr₂O₃ obtenidas en la tabla 18 indican que mediante la hidrólisis alcalina es posible recuperar alrededor del 39.53% de óxido de cromo en el precipitado de cromo (M2) del contenido inicial del lixiviado de las VWB (M1). Sin embargo, existe una ligera proporción de óxido de cromo restante en el colágeno hidrolizado de 26.143 mg/L la cual no afectaría para ser utilizada en otros procesos.

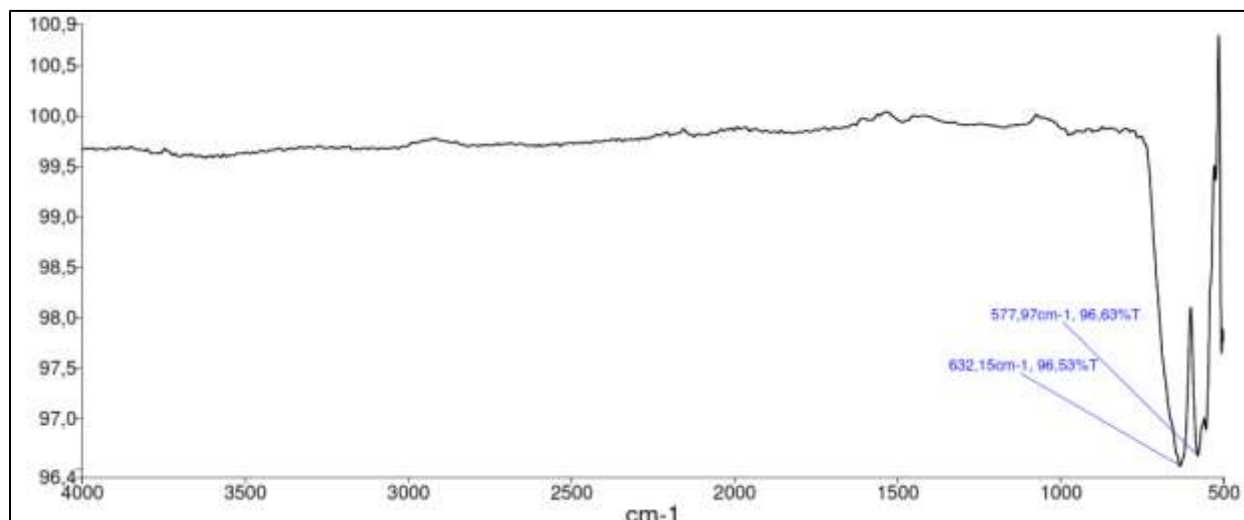
Resultados de la caracterización de los pigmentos inorgánicos desarrollados.

Espectro FT-IR para los PAC.

En contraste con el espectro FT-IR realizado a las VWB de la figura 20, se puede apreciar que en el realizado al PAC en la figura 29, este no presenta los grupos característicos de la composición del colágeno. De la misma manera no se visualiza el pico correspondiente al agua, constatando que esta y los grupos del colágeno han sido eliminados por el proceso de acondicionamiento. El pico de mayor relevancia se encuentra a 577,97 cm⁻¹ el cual indica la presencia del enlace metal – oxígeno, es decir, (Cr – O).

Figura 29

Espectro FT-IR del PAC



Nota. Resultado del espectro FT-IR aplicado al pigmento inorgánico obtenido.

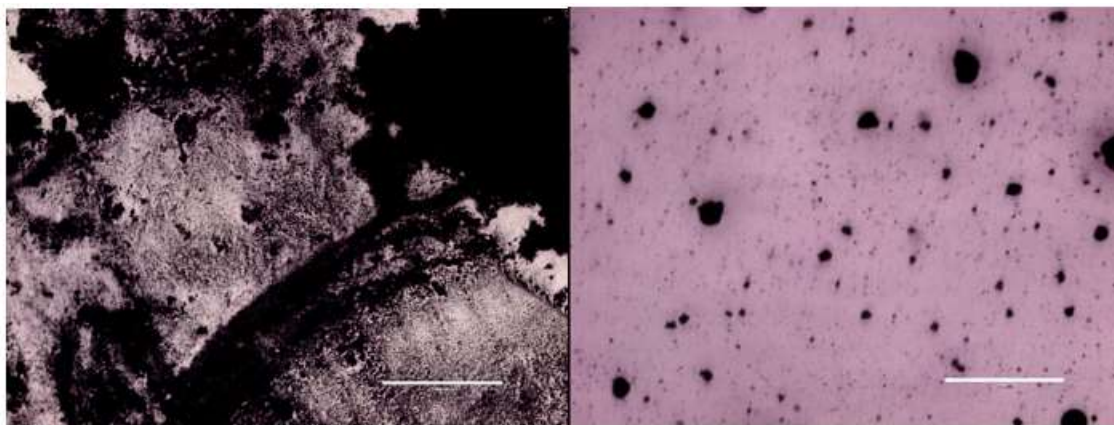
Resultados del análisis de dispersión con el microscopio óptico EVOS.

La dispersión es de gran relevancia en la obtención de un pigmento cerámico debido a que este debe ser lo más disperso posible permite conseguir un buen poder pigmentante, baja cantidad de blancos, baja transparencia y reducir la presencia de partículas no retenidas en la pieza cerámica.

Actualmente, debido a la no disponibilidad de un molino de bolas, no fue permitido reducir el tamaño de partícula del pigmento a fin de obtener las características que permitirían obtener un mejor acabado, por ende, se realizó un análisis empleando el microscopio óptico EVOS para demostrar que no existe una excelente dispersión del pigmento por lo antes mencionado. Además, de verificar que el esmalte transparente empleado para la aplicación en la cerámica permite dispersar las partículas.

Figura 30

Imágenes de los pigmentos observados en el microscopio EVOS



Nota. De izquierda a derecha, la primera imagen corresponde al pigmento sin esmalte, mientras que la segunda corresponde al pigmento con esmalte.

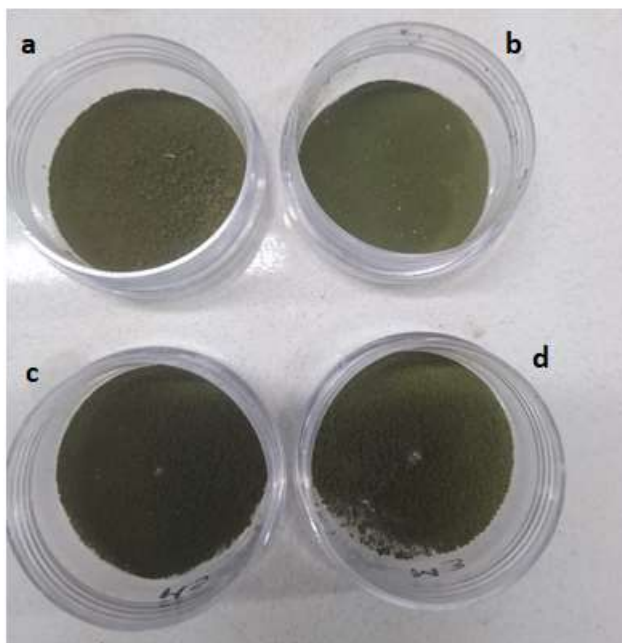
El PAC observado en la figura 30 con el microscopio óptico EVOS correspondiente a la primera imagen demuestra que no existe una excelente dispersión del pigmento, debido a la falta de un molino de bolas que permita conseguir una distribución de partícula mayor. Sin embargo, se adquiere una mayor dispersión del pigmento al disolverlo en esmalte aunque no en su totalidad, como se observa en la segunda imagen.

Resultados del vidriado en cerámica.

Para analizar las propiedades fisicoquímicas de los PAC obtenidos se realizó una encuesta a un total de 11 personas, la cual permitió evaluar tres parámetros definidos en el capítulo 3. Los datos recolectados se interpretan mediante gráficos radiales. La figura 31 indica los PAC evaluados.

Figura 31

PAC evaluados en el vidriado



Nota. Pigmentos acondicionados de cromo evaluados en el vidriado de cerámica. Donde a) es el pigmento comercial.

Poder pigmentante. El poder pigmentante es uno de los parámetros más importantes en el vidriado de piezas cerámicas, ya que determina el grado de penetración del pigmento sobre la superficie de la pieza. Según, los parámetros establecidos en el capítulo 2 y 3, se grafican los datos de la tabla 19 los cuales a través de la figura 32 determinan que el pigmento comercial (A) presenta un alto poder pigmentante; mientras que, los pigmentos B y C presentan una pigmentación media y el pigmento D baja.

Tabla 19

Resumen de datos para poder pigmentante

Pigmento	Poder pigmentante		
	Frecuencia		
	Bajo	Medio	Alto
A	2	2	7
B	2	7	2
C	1	7	3
D	7	3	1

Nota. Los datos presentes son el resultado generado de la primera pregunta en la encuesta.

Figura 32

Gráfico radial para el criterio de poder pigmentante



Nota. Resultados del poder pigmentante aplicado a los cuatro pigmentos evaluados.

Cantidad de blancos. La cantidad de blancos en un pigmento cerámico de preferencia debe ser baja, ya que presentan una mejor coloración en la pieza cerámica. Es así como graficando los datos de la tabla 20, la figura 33 indica que el pigmento comercial (A) posee una cantidad baja de blancos; mientras que, los otros 3 pigmentos, una cantidad media.

Tabla 20

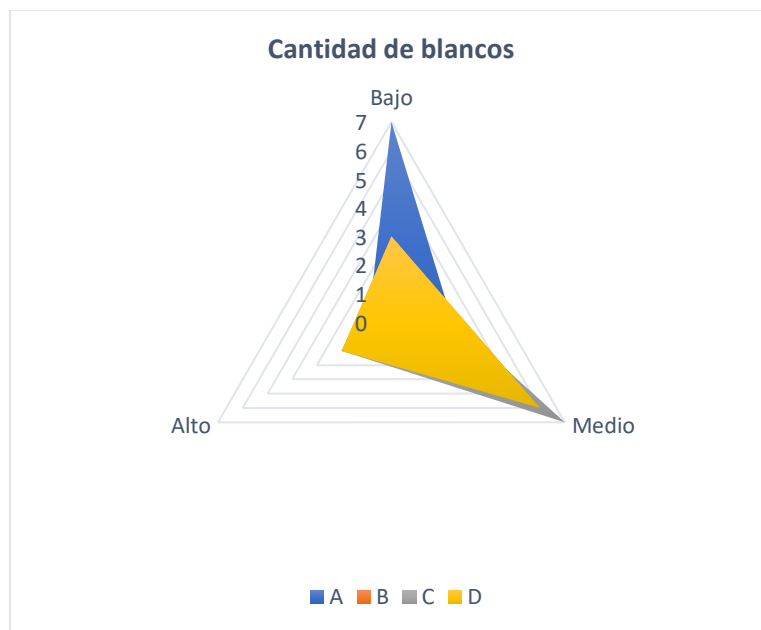
Resumen de datos para cantidad de blancos

Pigmento	Cantidad de blancos		
	Frecuencia		
	Bajo	Medio	Alto
A	7	3	1
B	3	6	2
C	2	7	2
D	3	6	2

Nota. Los datos presentes son el resultado generado de la segunda pregunta en la encuesta.

Figura 33

Gráfico radial para el criterio de cantidad de blancos



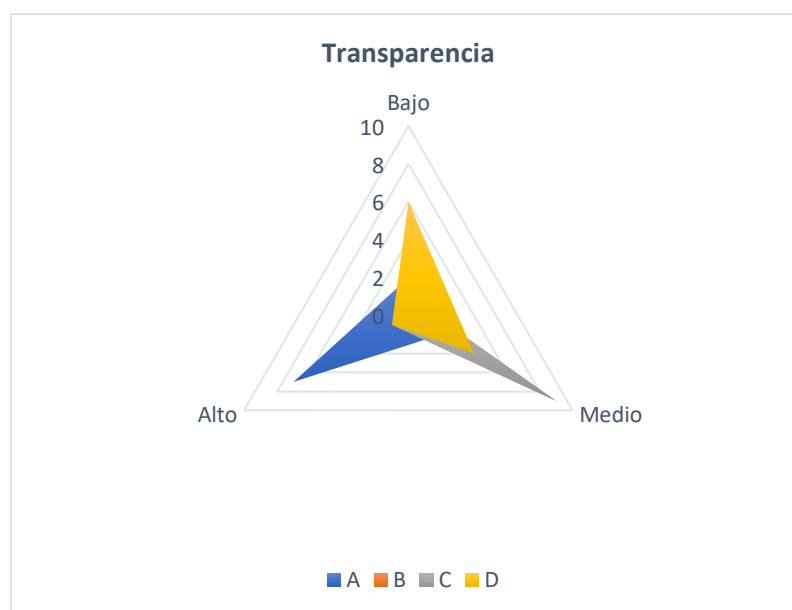
Nota. Resultados de la cantidad de blancos aplicado a los cuatro pigmentos evaluados.

Transparencia. La transparencia es una característica fisicoquímica que va de la mano con la opacidad, ya que estos son opuestos. Para considerar a un pigmento inorgánico como bueno para su aplicación, este debe poseer una alta transparencia y baja opacidad; de esta forma se garantiza la dispersión de las partículas del pigmento sobre la superficie de la pieza cerámica. Por lo cual graficando los datos de la tabla 21, en la figura 34 se determina que los pigmentos obtenidos cumplen con el parámetro de transparencia.

Tabla 21*Resumen de datos para transparencia*

Pigmento	Transparencia		
	Escala		
	Bajo	Medio	Alto
A	2	2	7
B	1	9	1
C	1	9	1
D	6	4	1

Nota. Los datos presentes son el resultado generado de la tercera pregunta en la encuesta.

Figura 34*Gráfico radial para el criterio de transparencia*

Nota. Resultados para el criterio de transparencia aplicado a los cuatro pigmentos evaluados.

Se ejecutó el vidriado de las piezas cerámicas con los pigmentos inorgánicos obtenidos, donde dichos pigmentos fueron calcinados a una temperatura de 1100 °C, siendo esta superior a la temperatura de acondicionamiento para garantizar la impregnación del pigmento. En síntesis, la encuesta realizada en base a los criterios establecidos en la tabla 8, los pigmentos obtenidos b y c presentan un buen poder pigmentante, un color similar al comercial, buena transparencia y opacidad. Debido a que estos fueron obtenidos a partir de las condiciones ideales mencionadas anteriormente. Por otro lado, el pigmento d no posee buenas características en cuanto al poder pigmentante, transparencia, opacidad y cantidad de blancos ya fue obtenido al calcinarse por 120 min. El pigmento comercial presenta: excelente pigmentación, transparencia, opacidad excelente y un color muy bueno.

Resultados de la resistencia química obtenida para los pigmentos.

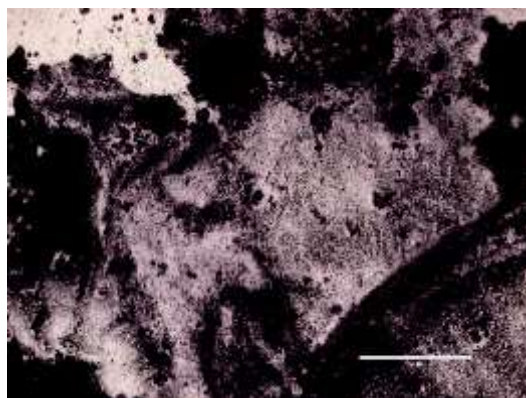
Las pruebas de resistencia química realizadas a tres de los mejores pigmentos vs. el pigmento comercial resultaron favorables, ya que no se evidenció cambios de coloración al agregar el agente básico o ácido. Por lo tanto, se determina que los PAC poseen una buena resistencia química.

Resultados de la prueba de solubilidad en agua aplicada a los pigmentos.

La prueba de solubilidad aplicada a los pigmentos obtenidos es satisfactoria porque estos no se diluyen, por lo cual es un indicativo para comprobar la generación de un pigmento cerámico. Se observó que el pigmento se acumula en el fondo del tubo de ensayo sin formar una mezcla de carácter homogéneo. Adicionalmente, se verificó dicha prueba observando al pigmento posterior a la evaporación de agua empleando el microscopio ópticos EVOS de la figura 35.

Figura 35

Microscopía del pigmento posterior a la evaporación de agua



Nota. Partículas del pigmento inorgánico obtenido posterior a la evaporación de agua.

Capítulo V

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

- Se ha logrado probar la viabilidad de la producción de pigmentos inorgánicos a partir de las VWB como materia prima. Este residuo contiene una concentración significativa de Cr(III) (72.838 mg/L), lo que permite, mediante un proceso de hidrólisis y calcinación, la obtención de pigmentos inorgánicos.
- Se logró la separación ideal del enlace cromo – colágeno mediante hidrólisis alcalina y se confirmó esta separación a través de los espectros FT-IR realizados tanto en el residuo como en el pigmento producido. Los resultados indicaron la ausencia de grupos característicos del colágeno, como la serina y la prolina, lo que sugiere que la separación fue efectiva.
- El estudio sobre los procesos de recuperación de cromo reveló que el método ácido es útil para la reutilización del colágeno sin hidrolizarlo y no para la producción de pigmentos inorgánicos. Los pigmentos obtenidos por este método presentan una cantidad mayoritaria de agente precipitante lo cual afecta negativamente sus propiedades fisicoquímicas. Por otro lado, se demostró que el método alcalino es el adecuado para la obtención de pigmentos, ya que produce un resultado con propiedades fisicoquímicas similares a las del pigmento comercial.
- El análisis de Pareto reveló que el 93.0474% de la variabilidad en el modelo es explicada por el factor método. Para optimizar la producción de pigmentos inorgánicos, se realizó un análisis de interacción residual, con el cual se determinó que el método alcalino y tiempos de procesamiento no mayores a 60 minutos resultan en las mejores condiciones para acondicionar el pigmento.

- El vidriado en piezas cerámicas indica que los pigmentos inorgánicos son buenos, ya que presentan una alta resistencia térmica, baja opacidad, medianamente buena transparencia, poder pigmentante y color, los cuales son similares al pigmento comercial evaluado. Los tonos de color obtenidos para el proceso seleccionado son buenos, puesto que presentan gran similitud con el pigmento comercial (óxido de cromo verde).
- Los análisis de resistencia química revelaron que no existen variaciones en el color al añadir un ácido o base, es decir, no tienden a oxidarse ni reducirse.

Recomendaciones

- Realizar el empleo de un molino de bolas con el fin de obtener un tamaño de partícula menor de los pigmentos inorgánicos, mejorando así las propiedades fisicoquímicas de estos.
- Analizar la posibilidad de emplear el colágeno residual obtenido de la separación del cromo para su implementación en aplicaciones futuras.
- Se propone efectuar ensayos físicos a las piezas cerámicas de dilatometría, porosidad, densidad aparente, absorción de agua y módulo de elasticidad para determinar algunas propiedades físicas y mecánicas importantes que puedan influir en la aplicación del pigmento.
- Se recomienda implementar una etapa adicional en el proceso industrial para la recuperación de cromo a fin de reducir la cantidad de VWB no empleadas.

Bibliografía

- Apaza-Aquino, H., Monteagudo, E. D. ., Colpaert, D. K. ., & Chambi, F. R. . (2020). Modelo de un sistema de tratamiento para efluentes de la industria de curtiembre. *Revista de Investigaciones de La Escuela de Posgrado de La UNA PUNO*, 1–10. <https://doi.org/10.26788/riepg.v9i3.2278>
- Campos, J. C. (2022). *La neutralización del cuero al cromo*. Química Internacional para el Curtido. https://www.quimicainternacional.com/pdf/biblioteca/enciclopedia/Capitulo_14_La_neutralizacion_del_cuero_al_Cromo.pdf
- Conesa, V. (2009). *Guía metodológica para la evaluación del impacto ambiental*.
- Curtiduría Tungurahua S.A. (2021). *Curtiduría Tungurahua – Leather is our passion*. <https://www.ctu.com.ec/>
- Fernández, S. (2020). Diseño de Experimentos: Diseño Factorial. *Upc*, 73. https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/339723/TFM_Fernandez_Bao_Sheila.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Gayo, X. (2017). *Fabricación de pigmentos cerámicos con criterios sustentables* [UNIVERSITAT JAUME]. https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/404047/2017_Tesis_Gayo_Xoana.pdf?sequence=1
- Hernández López, B. V., & Acibar Orozco, J. A. (2021). Extracción del cromo de virutas del cuero provenientes de la industria del curtido mediante hidrólisis alcalina en un tambor de curtido. *Conacyt, Ciatec*, 69.
- Huamaní, G. (2014). *La industria de la curtiembre y su incidencia en el medio ambiente de la Ciudad de Lima* [Universidad Nacional del Callao]. <http://repositorio.unac.edu.pe/handle/UNAC/1613>
- Jordán, M. F. (2011). Obtención de Colágeno por Hidrólisis Alcalina-Enzimática del Residuo de Wet Blue

en el Proceso de Curtición. In *Facultad de Ciencias: Vol. Bachelor*.

<http://dspace.esoch.edu.ec/handle/123456789/1630>

Langard, S., & Costa, M. (2015). Chromium In Handbook on the Toxicology of Metals. *ScienceDirect*, 4, 717–742. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00033-0>

Lazo, E. . (2017). *Evaluación de la contaminación ambiental generada po refluentes industriales en el proceso productivo de una curtiembre de mediana capacidad del parque industrial de Rio Seco, Arequipa* [Universidad Nacional de San Agustín].

<http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/2413>

Monrós, G., García, A., Bandenes, J., & Tena, M. (2003). *El color de la ceramica: Nuevos mecanismo en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica* [Universidad Jaume I].

<https://doi.org/10.6035/Athenea.2003.11>

Oliveira, D. Q. L. de, Carvalho, K. T. G., Bastos, A. R. R., Oliveira, L. C. A. de, Marques, J. J. G. de S. e M., & Nascimento, R. S. de M. P. do. (2008). Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim-elefante. *Revista Brasileira de Ciência Do Solo*, 32(1), 417–424.

<https://doi.org/10.1590/s0100-06832008000100039>

Salazar, R., & Gutiérrez, H. (2008). Análisis y Diseño de Experimentos. In *Métodos Y Técnicas Cualitativas Y Cuantitativas Aplicables a La Investigación En Ciencias Sociales*. <http://eprints.uanl.mx/8625/1/7>.

Metodología cap 19 solo

capítulo.pdf%0Ahttps://www.academia.edu/40887991/Estadística_Elemental_10ma_Edición_Robert_Johnson%0Ahttps://www.researchgate.net/publication/44401609_Analisis_y_Disenio_de_Experimentos

Schneider, A., Flores, H., Retamar, J. C., Orué, S., Belis, E., & Lacoste, A. (2012). Aglomerado De Virutas

De Cuero. Influencia De La Presión De Moldeo Sobre Sus Propiedades. *7mo Congreso de Medio Ambiente*, 1–10.

http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/26385/Documento_completo.pdf?sequence=1

Sebestyén, Z., Jakab, E., Badea, E., Barta-Rajnai, E., Şendrea, C., & Czégény, Z. (2019). Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 138, 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.022>

Anexos