

ANEXO H MÉTODOS SIMPLES DE CONTROL DE PARÁMETROS

Este anexo presenta métodos simples para el control de algunos parámetros de importancia en las operaciones de una curtiembre, como:

H1: Determinación de sulfuro, S^{2-} , en muestras de pelambre.

H2: Determinación de pH.

H3: Determinación de la temperatura de encogimiento.

Anexo H1 Determinación de la concentración de sulfuro, S^{2-} , en muestras de pelambre

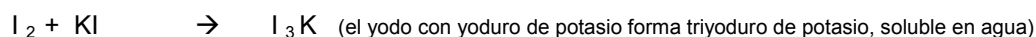
H.1.1 Contexto

En el proceso de pelambre se emplea, como agentes depilantes, reactivos químicos de carácter básico, como el sulfuro de sodio (Na_2S), el sulfuro ácido de sodio ($NaHS$), además de cal ($Ca(OH)_2$) e hidróxido de sodio ($NaOH$). En general, las soluciones de pelambre son desechadas, a pesar de que podrían reutilizarse previa reposición de reactivos, como se explica en el Capítulo 6. Una de las principales razones para que esas soluciones sean desechadas, es que el método para determinar la concentración de sulfuro no es de conocimiento general en las curtiembres (es decir, para reponer los reactivos, es necesario conocer la concentración de sulfuro remanente en el baño a ser reciclado).

En este contexto, a continuación se describe un método químico para determinar la concentración de sulfuro en soluciones de pelambre (extraído de la “Guía Técnica para la Minimización de Residuos en Curtiembres”, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, Perú, página 65 /23/).

H.1.2 Principio

A una muestra de solución de pelambre se añade una solución acuosa de yodo (I_2) disuelto en presencia de yoduro de potasio (KI; éste permite que el yodo sea soluble en agua). El yodo, que reacciona con el sulfuro (S^{2-}), se añade en cantidad conocida y en exceso. El exceso de yodo se determina mediante su reacción con tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$), utilizando almidón como indicador (si la solución se torna azul, indica la presencia de yodo en exceso; y, si es incolora, indica ausencia de yodo). La cantidad de sulfuro presente en la solución de pelambre se calcula en base a la diferencia entre el total de yodo añadido y el exceso de yodo, éste determinado por titulación con tiosulfato de sodio. Las reacciones químicas son las siguientes:



H.1.3 Materiales y reactivos

- 2 matraces aforados de 500 mL
- 1 bureta de 50 mL
- 3 frascos erlenmeyer de 250 mL para las titulaciones
- Pipetas de 1, 5 y 10 mL
- Papel filtro
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl) 6 N
- Solución de almidón en agua
- Agua destilada
- Yoduro de Potasio (KI)
- Yodo (I_2)
- Tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$)

Preparar soluciones de:

- Yoduro de Potasio (KI)/Yodo (I₂), 0.025 N: Disolver, en 500 mL de agua, un poco más de 2.075 g de yoduro de potasio (peso equivalente 166 g x 0.025/2) y 1.588 g de yodo (peso equivalente 127 g x 0.025/2). El pequeño exceso de yoduro de potasio se añade para asegurar que el yodo sea soluble en su integridad.
- Tiosulfato de Sodio (Na₂S₂O₃), 0.025 N: Disolver, en 500 mL de agua, 1.975 g de tiosulfato de sodio (peso equivalente 158 g x 0.025/2).
- Almidón en agua (como indicador): Disolver unos gramos de almidón en agua caliente hasta saturar la solución. Filtrar la solución en caliente usando papel filtro. Luego de enfriarse, utilizar la solución filtrada.

H.1.4 Procedimiento

- Tomar una muestra de 10 mL de la descarga del baño de pelambre, previamente filtrada, y diluir a 100 mL con agua destilada (dilución 1:10 o más según se necesite para entrar en el rango de detección del método).
- Tomar 10 mL de la solución de yodo/yoduro en un frasco erlenmeyer de 250 mL. Añadir 2 mL de HCl 6 N y un par de gotas de solución de almidón como indicador (color azul en presencia de yodo).
- Mediante una pipeta, y con constante agitación, añadir 10 mL de la muestra diluida (1:10) a la solución de yodo/yoduro (introducir la pipeta conteniendo la muestra de sulfuro por debajo de la superficie de la solución de yodo). Si desapareciera el color azul del yodo, añadir más solución de yodo/yoduro hasta que permanezca el color azul (indica que el yodo/yoduro está en exceso), midiendo, exactamente, el volumen total de la solución de yodo/yoduro (V₁) añadido.
- Titular la solución que contiene el exceso de yodo/yoduro, con un volumen de la solución de tiosulfato (V₂), hasta que desaparezca el color azul (punto equivalente). Si el color fuera ligeramente amarillo, agregar más gotas de la solución de almidón.

Calcular la concentración de sulfuro en la descarga del baño de pelambre con la fórmula:

$$\text{Sulfuro, } S^{2-} \left[\frac{mg}{L} \right] = (V_1 \times C_1 - V_2 \times C_2) \times 16,000 \times \frac{F}{V_m}$$

V₁ = volumen de solución de yodo/yoduro [mL]

C₁ = normalidad de la solución de yodo/yoduro (según la receta, C₁ = 0.025)

V₂ = volumen de solución de Tiosulfato de Sodio (Na₂S₂O₃) [mL]

C₂ = normalidad de la solución de Tiosulfato de Sodio (Na₂S₂O₃) (según la receta, C₂ = 0.025)

F = factor de dilución de la muestra (según la receta 1:10, es decir F = 10)

V_m = volumen de la muestra [mL] (según la receta, 10 mL de la descarga del baño de pelambre)

Por lo tanto, para el caso de la receta (C₁ = C₂ = 0.025 N; F = 10; y V_m = 10 mL), la fórmula se simplifica a la siguiente:

$$\text{Sulfuro, } S^{2-} \left[\frac{mg}{L} \right] = (V_1 - V_2) \times 400$$

NOTA: Si la muestra va a ser analizada en un período mayor a las 6 horas entonces debe preservársela adicionando 1 mL de solución de NaOH de concentración 6N y 1 mL de solución de acetato de zinc de concentración 1 M (/51/ pag.4-124).

Anexo H2 Determinación del pH

H.2.1 Contexto

El pH es uno de los principales parámetros que debe controlarse en toda curtiembre ya que incide directamente en la calidad del cuero. Como se ha explicado en el capítulo 6, un control del pH permite optimizar las operaciones y contribuir a un uso más eficiente de los reactivos químicos en los baños.

H.2.2 Principio de la determinación de pH

La concentración de iones H_3O^+ (o H^+) presentes en una solución acuosa determinan el valor de su pH. La escala adoptada va de 0 a 14. Las soluciones que tienen pH 7 tienen carácter neutro; las de pH menor a 7 tienen carácter ácido; y las de pH mayor a 7 tienen carácter básico. El pH está definido como: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

El pH en una curtiembre puede medirse en las soluciones acuosas (baños) así como en la misma piel o cuero por lo que se utilizan diferentes métodos. En particular el pH de las pieles o cueros se mide con indicadores en base a compuestos químicos (fenolftaleína, verde de bromocresol).

Durante el pelambre el pH de la piel y de la solución se encuentra cerca a 13. En las siguientes operaciones la piel debe prepararse para el curtido por lo que en el desencalado el pH baja hasta 8.2. En el piquelado la adición de ácido disminuye el pH de la solución hasta 2.5 y al finalizar el pH de la solución debe hallarse entre 3.8 y 4.2, valores que también deben encontrarse en el cuero.

H.2.3 Materiales y reactivos

Existen varios métodos para medir el pH. Debe diferenciarse, sin embargo, aquellos que se utilizan para medir el pH de las pieles o cueros de los que se utilizan para medir el pH de soluciones acuosas.

- Cintas de papel para medir pH (para medir el pH de soluciones acuosas).

Las cintas de papel tienen una escala de color asociada con un valor de pH. Se encuentran en el mercado cintas de rango completo, y las de solo rango ácido y rango básico. Las cintas de papel para medir pH no requieren reactivos, ni soluciones de calibración para su uso. La exactitud de estas cintas de papel es menor que la de los equipos electrónicos medidores de pH.

- Equipos electrónicos medidores de pH (para medir el pH de soluciones acuosas).

También denominados pH-metros, con un diverso grado de complejidad en su manejo, requieren, además, soluciones de calibración, y deben ser usados por personal debidamente entrenado.

- Compuestos químicos, denominados indicadores ácido-base (para medir el pH de soluciones acuosas y el pH de las pieles/cueros).

En solución acuosa cambian de color para un valor de pH predeterminado. En la piel la solución del indicador penetra a través de la piel e indica cuál es el grado del atravesado de los compuestos químicos. Por ejemplo, en el desencalado, se añaden gotas de solución de fenolftaleína sobre pedazos de piel. Si la solución vira a color rosado (indica pH mayor que 8.2) es señal de que el desencalado todavía no ha concluido por lo que se debe continuar con la operación. Si vira a incoloro (pH menor que 8.2), indica que el desencalado ha finalizado. En el curtido, se añaden gotas de solución de verde de bromocresol sobre pedazos de piel. Si la solución vira a color amarillo (indica pH mayor a 3.8) es señal de que el curtido ha concluido. Si vira a color verde (pH menor que 3.8), indica que el curtido no ha concluido^a.

^a Los rangos de viraje de los indicadores han sido extraídos de la referencia /32/

H.2.4 Procedimiento

- Si es mediante cinta de papel para medir pH, entonces:
 - Cortar con tijera o con la mano limpia un pedazo de cinta (máximo 2.5 cm).
 - Introducir el pedazo de cinta en el baño cuyo pH se desea conocer, o en su caso depositar la cinta en una superficie limpia y seca y hacer caer gotas de la solución, cuyo pH se quiere determinar.
 - Identificar el color adoptado por el pedazo de cinta en la escala de colores suministrada, y leer el pH asociado a dicho color (en su caso, identificar el color más próximo posible).

- Si es mediante pH-metro:
 - El equipo debe ser manejado por personal calificado.

- Si es mediante compuestos químicos:
 - Debe conocerse exactamente el rango de viraje de las soluciones indicadoras que se está usando.
 - Los más usados en las cortinas son la fenolftaleína y el verde de bromocresol, y éstos se emplean como se describió en la Sección H.2.3 del presente anexo.

Anexo H3

Determinación de la temperatura de encogimiento

(Adaptado de: Química Técnica de Tenerife; Adzet Adzet J.M.)

H.3.1 Contexto

La calidad del cuero depende principalmente de la cantidad y homogeneidad del cromo fijado en el colágeno de la piel. Una de las pruebas más importantes que se realizan para evaluar esta calidad, es la “temperatura de encogimiento”.

La temperatura de encogimiento de un cuero se define como aquella temperatura a la cual el cuero inicia su contracción o encogimiento cuando es sumergido en agua a temperatura de ebullición.

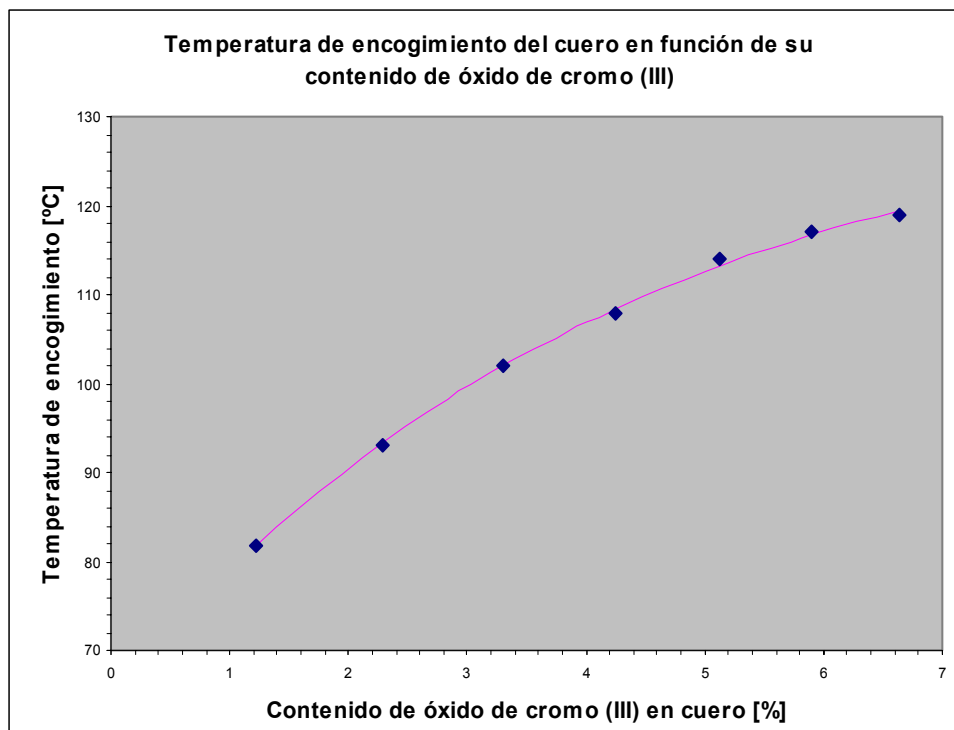
El método es de aplicación sencilla, pero muy útil para determinar el contenido de cromo fijado en el cuero y, por ende, su calidad.

H.3.2 Principio

La temperatura de encogimiento del cuero curtido al cromo es directamente proporcional al contenido de cromo fijado en el colágeno. El contenido de cromo se expresa en términos del porcentaje en peso de óxido de cromo (III) en relación al peso de piel.

La Figura H.3.4 muestra una gráfica de la temperatura de encogimiento (°C) en función al contenido de óxido de cromo (III) en el cuero. Con un porcentaje de óxido de cromo (III) de 3.3%, el cuero resiste sin contraerse a 100°C durante el tiempo que dura la prueba (ver Sección H.3.4); y, con un porcentaje de 6.6%, puede resistir temperaturas de 120 °C, sin contraerse. Cabe mencionar que la piel en tripa se contrae a unos 60°C; y el cuero curtido con taninos vegetales presenta una temperatura de encogimiento entre 70 y 80°C.

Figura H.3.4 Temperatura de encogimiento del cuero [°C] curtido al cromo en función de su contenido de óxido de cromo (III).



Fuente: Elaboración del CPTS, en base a datos de J. Ludvík, "Crome management in the tanyard" /12/ (gráficas de: contenido de óxido de cromo en cuero en función de la oferta de óxido de cromo en el baño de curtido; y Temperatura de encogimiento en función de la oferta de óxido de cromo en el baño de curtido).

H.3.3 Materiales y reactivos

- Trozo de cuero
- Recipiente
- Papel
- Lápiz

H.3.4 Procedimiento

La prueba de la temperatura de encogimiento sigue el procedimiento que se detalla:

- Cortar un pequeño trozo de cuero húmedo, de aproximadamente 20x100 mm.
- Dibujar su contorno sobre un papel.
- Sumergir el trozo de cuero en el recipiente que contiene agua, mantenida a temperatura de ebullición, durante un tiempo que oscila entre 1 y 2 minutos.
- Sacar el trozo de cuero del agua y dejar enfriar.
- Comparar el área o la forma de la superficie actual con la del contorno dibujado inicialmente en el papel.

Si el área o la forma original del cuero es distinta al del contorno dibujado sobre el papel, entonces la temperatura de encogimiento es menor o igual a la temperatura de ebullición del agua a la presión atmosférica del lugar donde se realizó la prueba. El Cuadro H3.3 presenta datos de la presión atmosférica en algunas ciudades de Bolivia y la correspondiente temperatura de ebullición del agua a esa presión.

Cuadro H3.3: Datos de la presión atmosférica en algunas ciudades de Bolivia y la temperatura de ebullición del agua a esa presión.

Ciudad	Presión atmosférica [mmHg]	Temperatura de ebullición [°C]
Cochabamba	562	91.6
La Paz	495	88.4
Oruro	498	88.6
Santa Cruz	723	98.6
Tarija	609	93.7
El Alto	465	86.8

Fuente: Datos de la presión atmosférica del centro de cómputo del Aeropuerto de El Alto (AASANA), y las temperaturas de ebullición, extractadas del "Handbook of Chemistry and Physics", 56th Edition, 1975-1976.

Si el cuero se contrae o se deforma a la temperatura de ebullición del agua, indica que su contenido de óxido de cromo (III) está por debajo de aproximadamente 3.3% (este porcentaje puede determinarse con mayor exactitud mediante la gráfica mostrada en la Figura H.3.4). Este porcentaje de óxido de cromo (III) es bajo comparado con porcentajes de 6 a 7% que resultan cuando el cuero está bien curtido. En casos extremos, donde el contenido de óxido de cromo (III) es aún más bajo que 3.3%, se observa que el cuero se retuerce sobre sí mismo e, incluso, queda duro después de ser sometido a la prueba.

Una temperatura de encogimiento determinada no implica que el cuero resista el calor húmedo durante largos períodos. Así por ejemplo las pieles en tripa a pH 5.0 presentan una temperatura de encogimiento de unos 60°C, pero se contraen al tratarlas en un fulón o molineta con agua a 50°C durante un período de dos horas. Las temperaturas de trabajo con seguridad son del orden de unos 20°C por debajo de la temperatura de encogimiento determinada experimentalmente. De esta forma para la piel en tripa, en la práctica industrial, no pueden sobrepasarse los 40°C.

Los cueros para calzados curtidos al cromo deben resistir los dos minutos de prueba en agua hirviendo, ya que este material será sometido a un proceso de vulcanizado, en el que se trabaja a temperaturas superiores a 130°C. Es aceptable que el cuero destinado a guantes o para confección pueda tener un encogimiento del 5% a la prueba de ebullición ya que estos cueros no deben resistir temperaturas elevadas.