UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA UNAN-LEÓN



FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA.

TEMA:

Determinación del Grado de Pureza de Reactivos Químicos que se utilizan en la producción artesanal de cuero en la TENERÍA TEGUESA de la ciudad de León.

MONOGRAFÍA

Para optar al título de

Lic. Química

PRESENTADA POR:

Br. Tamara Tórrez Reyes.

Br. Erick Humberto Silva Flores.

Tutor:

MSc. Auxiliadora Ramírez Caballero.

MSc. Martha Lorena Ramírez

Febrero 2016



DEDICATORIA

Dedicamos y ofrecemos este trabajo primeramente a DÍOS, quien nos da la vida y las fuerzas cada día, para continuar enriqueciendo nuestros conocimientos en esta nueva etapa de nuestra vida en el ámbito profesional y lograr nuestros objetivos.

A nuestros padres que nos han dado todo su apoyo incondicional, en todo momento por sus consejos, sus valores, por las motivaciones constante que nos han permitido ser unas personas de bien, sobre todo por su amor, perseverancia y constancia.

A nuestra familia en general, porque nos han brindado su apoyo incondicional y compartir con nosotros buenos y malos momentos.

A nuestras tutoras que nos apoyaron y motivaron en todo momento de elaboración y ejecución de la tesis, para la culminación de nuestros estudios profesionales, por habernos transmitido los conocimientos obtenidos y habernos llevado paso a paso en el aprendizaje.

A los propietarios y trabajadores de la tenería TEGUESA por brindarnos la oportunidad de realizar este estudio en sus instalaciones.

UNAN - LEON Departamento de Química.

GLOSARIO.

Curtiembre: sitio o taller donde se curten las pieles.

Tenería: Lugar donde se realiza el proceso que convierte las pieles de los

animales en cuero.

Curtir o Curtidor: Adobar, aderezar las pieles.

Carnaza: Cara de las pieles que ha estado en contacto con la carne.

Pelambre: Conjunto de pelo en todo el cuerpo.

Medio Ambiente: Entorno en el cual una organización opera, incluido aire, agua, suelo, los recursos naturales, la flora, la fauna, los seres humanos y sus interrelaciones.

Impacto Ambiental: Cambio en el medio ambiente ya sea adverso o beneficioso.

pH: (Potencia de Hidrógeno), índice de grado de acidez o de alcalinidad de una solución entre 0-6 es ácida, 7 es neutra, 8-14 es básica.

Alcalinidad: se puede definir como una medida de su capacidad para neutralizar ácidos. En las aguas naturales, esta propiedad se debe principalmente a la presencia de ciertas sales de ácidos débiles, aunque también puede contribuir la presencia de bases débiles y fuertes.



RESUMEN

Las tenerías artesanales de la ciudad de León, son pequeñas empresas familiares que tradicionalmente han aplicado sus procesos siguiendo procedimientos transferidos de generaciones anteriores. Las mediciones se realizan sin control, utilizando únicamente conocimientos y experiencias empíricas, que conlleva a utilizar materiales consumibles más de lo necesario, proceso más largo y mayor cantidad de residuos generados, que causan contaminación tanto al suelo como al aire y al cuerpo receptor del río chiquito. A esto se suma la adquisición de los insumos químicos utilizados, los cuales no se les aplica ningún control para verificar la calidad de los mismos. El presente estudio evalúa el grado de pureza de las sales Sulfuro de Sodio, óxido de calcio, Cloruro de sodio, Sulfato de cromo (III) que son utilizados durante el proceso de curtición de cuero de la TEGUESA. Para determinar el porcentaje de pureza se hizo uso de métodos volumétricos y espectrofotométrico. Los métodos volumétricos son: oxido-reducción, complejométrico y ácido base. El trabajo describe las etapas y actividades del proceso de la producción del cuero y se identifican los diferentes contaminantes que se generan en cada una de ellas. Se elaboró un análisis FODA y un inventario para ver la situación de la tenería e identificar sus oportunidades y debilidades que, facilite la aplicación de prácticas de producción limpia. El grado de pureza de los reactivos utilizados se encuentran entre el 49.13 % que corresponde al sulfuro de sodio y 84.2 % que corresponde a la sal de cromo III.



INDICE

1.	Introd	ucción	1
2.	Justifi	cación	2
3.	Objeti	vos	3
	3.1.	Objetivos Generales	3
	3.2.	Objetivos Específicos	3
4.	Marco	de Referencia	. 4
	4.1.	Marco Normativo	. 4
5.	Marco	Teórico	5
	5.1.	Industria Mundial del Cuero	5
	5.2.	Caracterización de la Tenería en Nicaragua	. 8
	5.2	2.1. Situación de las Tenerías en el Sector de León	. 9
	5.2	2.2. Operaciones y Procesos para la Producción de Cuero	10
		Tabla 2a Productos Químicos utilizados en la Tenería	14
		Tabla 2b Productos Químicos utilizados en las Tenerías	15
	5.3.	Análisis FODA	16
	5.4.	Métodos Volumétricos	17
	5.4	l.1. Titulación	18
	5.4	I.2. Requisitos para una Titulación	18
	5.4	I.3. Clasificación de los Métodos Volumétricos	19
	5.4	1.4. Método Espectrofotométrico	20
	5.5.	Leyes de la Espectrofotometría	20
	5.5	5.1. Ley de Beer	. 21
	5.5	5.2. Desviación de las Leyes de Beer	. 22
6.	Parte	Experimental	. 22
	6.1.	Muestreo	. 22
	6.2.	Materiales y Reactivos	. 23
	6.3.	Lavado Cristalería	24
	6.4.	Preparación Soluciones	. 25
	6.4	I.1. Soluciones preparadas con reactivos utilizados en la Tenería	. 25
	6.4	1.2. Soluciones preparadas con reactivos del Laboratorio	. 26
	6.5.	Estandarización de Soluciones	. 28
	6.6.	Procedimientos Analíticos	30



	6.6.1.	Determinación del porcentaje del grado de pureza de sulfuro de sodio	30
	6.6.2.	Determinación del porcentaje del grado de pureza de óxido de calcio	31
	6.6.3.	Determinación del porcentaje del grado de pureza de cloruro de sodio	32
	6.6.4.	Determinación del porcentaje del grado de pureza de bicarbonato	
		de sodio	33
	6.6.5	Determinación del porcentaje del grado de pureza cromo total	34
7.	Resultad	los y Discusión	35
	7.1. D	escripción de las instalaciones de la Tenería	35
	7.2. R	ecursos que entran y salen del proceso	37
	7.2.1	Entradas del proceso	37
	7.2.2	Salidas del proceso	38
	7.3. A	nálisis FODA para la Tenería TEGUESA	40
	7.4. D	eterminación del grado de pureza	43
	7.4.1	Sulfuro de Sodio	43
	7.4.2	Óxido del Calcio	45
	7.4.3	Cloruro de Sodio	46
	7.4.4	Bicarbonato de Sodio	47
	7.4.5	Cromo Total	48
8.	Conclusi	ones	50
9.	Recome	ndaciones	51
10	Bibliogra	fía	52



1. INTRODUCCIÓN.

La producción de Cuero, en Nicaragua es derivada de la actividad ganadera en el país. Actualmente se encuentra en crecimiento, por el aumento del mercado de exportación de carne, cabe destacar que no está considerado como materia prima para la producción de cuero.

El Sector del cuero en Nicaragua ha venido evolucionando lentamente hacia la tecnificación de sus procesos, modernización de sus maquinarias y equipo, quienes están surgiendo por iniciativa propia y con la ayuda recibida por las instituciones gubernamentales especializadas en la promoción y desarrollo de estos sectores.³

Las tenerías o curtiembres se dedican al procesamiento del cuero, el proceso consiste en transformar la piel del animal en cuero acabado, siendo el ganado vacuno la principal fuente de materia prima en lo que se refiere a la industria nacional del cuero. Las pieles luego de ser limpiadas de sus grasas, carnazas y pelos son sometidas a la acción de diferentes agentes químicos que interaccionan con las fibras de colágeno para obtener un cuero estable y durable.^{3,11}

Por lo ante descrito se desarrolló el presente estudio en la tenería TEGUESA fundada en el año 1988, se encuentra ubicada frente al rastro municipal del barrio Laborío de la ciudad de León, en la ribera del río chiquito. Sus propietarios son los señores Marcial Guerrero Vallejos y Ana Salinas Espinales y la tenería debe su nombre a los apellidos de los propietarios.

La investigación tiene como fin determinar el grado de pureza de los reactivos químicos utilizados durante el proceso de curtido de cuero y mejorar sus procesos.



2. JUSTIFICACIÓN.

La pequeña industria de cuero para ser más competitiva en la comercialización de su producto, debe disponer de un sistema organizativo que le permita la optimización de sus procesos, una mejor planificación de sus actividades y la puesta en práctica de acciones de mejora continua. La investigación pretende dar a conocer a los propietarios de la tenería TEGUESA la importancia de conocer el grado de pureza de los reactivos que son utilizados en el proceso de curtido del cuero.



3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Contribuir a la mejora y eficiencia de los procesos de curtido del cuero, mediante la determinación del grado de pureza de los reactivos químicos en la tenería TEGUESA.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Conocer la situación actual de la organización de la tenería mediante un análisis FODA.
- ♣ Realizar un inventario de reactivos que se utilizan en el proceso de curtido de cuero.
- ♣ Determinar mediantes técnicas analíticas el grado de pureza de las sales de sulfuro, calcio, cloruro, bicarbonato y cromo III, para ayudar a optimizar el proceso del curtido.



4. MARCO DE REFERENCIA.

4.1 MARCO NORMATIVO.

Ley General del Medio Ambiente y los Recursos Naturales N°217

Tiene por objeto establecer las normas para la conservación, protección, mejoramiento y restauración del medio ambiente y los recursos naturales que lo integran asegurando su uso racional y sostenible, de acuerdo a lo señalado en la constitución política en su arto 60 y siguientes. Los principios establecidos en esta ley son de carácter inherente y de obligatorio cumplimiento a todos los sectores y habitantes del país.^{5, 2}

Ley Básica para la Regulación y Control de Plaguicidas, Sustancias Toxicas, Peligrosas y Otras Similares. N° 274

Tiene por objeto establecer las normas básicas para la regulación control de plaguicidas, sustancias toxicas, peligrosas y otras similares, así como determinar a tal efecto la competencia institucional y asegurar la protección de la actividad agropecuaria sostenida, la salud humana, los recursos naturales, la seguridad e higiene laboral y del ambiente en general para evitar los daños que pudieren causar estos productos por su impropia selección, manejo y mal uso de los mismos.⁸

Norma Técnica Obligatoria Nicaragüense para el Manejo Y Eliminación de Residuos Sólidos Peligrosos. NTON 05 015-02

Esta norma tiene por objeto establecer los requisitos técnicos ambientales para el almacenamiento, recolección, transporte, tratamiento y disposición final de los residuos sólidos peligrosos que se generan en actividades industriales. En contenido la norma establece criterios para el almacenamiento de las sustancias peligrosas, su manipulación y eliminación.8



5. MARCO TEÓRICO.

5.1 INDUSTRIA MUNDIAL DEL CUERO.

La industria mundial del cuero, ha cambiado notablemente en los últimos 20 años registrando una tasa de crecimiento media anual del 0.9%. En este período ha habido un gran cambio en la ubicación de las industrias manufactureras y de curtido de los cueros, ya que éstas se han desplazado de los países desarrollados a los países en desarrollo, donde los costos de elaboración son más bajos. Esta situación ha hecho que estos últimos países se vean en la necesidad de realizar esfuerzos por mejorar sus industrias.⁶

El principal uso del cuero y pieles a escala mundial es el calzado y seguirá siendo por mucho tiempo, por tanto, se prevé que la demanda de cuero este determinada por la demanda de calzado, aunque cada vez hay mayor uso de esta materia prima en productos como prendas de vestir y tapicería.⁶

En los años ochenta la fabricación de manufacturas de cuero, que inicialmente se centraba en la Unión Europea, sufrió un desplazamiento hacia los países de Asia y de Europa del este, gracias a los menores costos de mano de obra.

La industria del cuero y sus manufacturas a nivel mundial experimentó cambios sustanciales durante el último cuarto del siglo XX. En efecto, como uno de los resultados de la globalización, el comercio mundial del cuero presentó una clara tendencia a la concentración de la demanda entre las grandes empresas del sector, las cuales desarrollaron a optimizar sus procedimientos de compra y por tanto a reducir el número de sus proveedores.⁶



La escasa materia prima y una demanda creciente acentuada desde el 2000, con la subida consecuente de los precios, provocó una explosión de exportaciones cuero azul hacia Europa y Asia especialmente, amenazando desabastecer a las empresas de artículos terminados locales, provocando que muchos de los países emitieran normas restrictivas a la exportación de la materia prima⁶

Los cueros y pieles se obtienen como productos secundarios de la industria de la carne. Su producción es prácticamente estable a los cambios registrados en el precio de la demanda de cuero curtido, y responde más bien a las fuerzas que impulsan el mercado de la carne.⁶

La producción de cuero es un proceso que requiere gran concentración de mano de obra y puede tener efectos ambientales negativos. Debido a los menores costos de mano de obra y a una reglamentación ambiental menos exigente, muchos países en desarrollo han competido eficazmente con los países desarrollados. A mediados del decenio de 1980, los países en desarrollo producían aproximadamente el 40 % del cuero curtido mundial, mientras que ahora representan más del 60 %.6

Se estima que la producción mundial de cuero de bovino aumentó en 2005 Aproximadamente 1.5% en comparación al año 2004. En 2004, la producción mundial disminuyó como consecuencia de las restricciones al comercio que se impusieron con posterioridad a los informes sobre la encefalopatía espongiforme bovina en los Estados Unidos a principios del año. Esto determinó una mayor preocupación sobre la seguridad en la carne vacuna y la sanidad animal.⁶

Para 2005, el aumento de 3.1% en la producción de los países en desarrollo compensó la reducción de la producción de los países desarrollados. La producción de los Estados Unidos, que aún es el mayor país productor de cuero sin curtir, sufrió los efectos negativos de una combinación de dos factores, de las importaciones de carne vacuna proveniente de varios países y, en segundo lugar, la continuación de la



prohibición en Estados Unidos de importar animales vivos provenientes de Canadá, lo cual limitó la disponibilidad de animales para el sacrificio. La reducción del sacrificio de animales y, por lo tanto, de la producción de cueros en la Comunidad Europea (CE) se atribuye al aumento de importaciones de carne más económica especialmente proveniente de América del Sur. Además, frente a la nueva política de la CE, en vigor en 2005, que reemplazó varias primas pagadas por un único pago, los productores adelantaron la matanza de 2004 reduciendo, de tal modo, la disponibilidad de animales aptos para la matanza en 2005.6

En los países en desarrollo, la creciente tendencia en la producción de cueros y pieles se relaciona con los crecientes ingresos por cada cabeza, que estimulan un consumo más elevado de carne y de los productos con base de carne. Los fuertes precios de la carne vacuna sustentaron las ganancias en la producción en muchos países asiáticos, incluyendo China, Indonesia, Filipinas y Vietnam, a la vez que la fuerte demanda de exportaciones estimuló el sacrificio y la producción en América del Sur. Sin embargo, el crecimiento de la producción en Brasil sufrió una restricción en los últimos meses de 2005 por el brote de fiebre aftosa que dio como resultado prohibiciones a la importación sobre la carne vacuna brasileña por algunos de los principales países importadores y a la consecuente reducción en el número de sacrificios. 6,9

Tabla 1. Producción mundial de cuero y pieles de bovino. (Miles de toneladas) ³

Año	2010	2011	2012
Total Mundial	3,676.74 Mt	3,783.90 Mt	3,868.40 Mt
China	739.20 Mt	844.10 Mt	896.20 Mt
Estados Unidos	870.00 Mt	868.00 Mt	857.40 Mt
Brasil	730.00 Mt	740.00 Mt	770.00 Mt
Unión Europea	677.74 Mt	677.30 Mt	856.80 Mt
India	415.00 Mt	429.10 Mt	437.30 Mt
Argentina	244.80 Mt	225.40 Mt	250.70 Mt



5.2 CARACTERIZACIÓN DE LA TENERÍA EN NICARAGUA.

La elaboración de cuero en Nicaragua procede, en su mayoría de pieles de ganado vacuno obtenidas de mataderos industriales y rastros municipales, siendo el 55% abastecido por los mataderos industriales.⁶

La mayoría de los teneros elaboran sus productos a través de procesos totalmente artesanales y en lotes que no siempre son continuos. La cantidad de pieles procesadas por mes, varía entre 120 como mínimo hasta 1000 como máximo para obtener cuero en una gran variedad y cuero azul como productos semielaborados para comercializarse en otras industrias.⁶

En las tenerías las necesidades y los problemas principales son los siguientes:

Organización: La industria de tenería adolece de iniciativas de organización que les permitan fortalecerse como grupo y acceder a fuentes de financiamiento.⁶

La escasez de pieles crudas: La capacidad instalada de la industria de cuero en Nicaragua ha sido aprovechada en un poco más del 50%, siendo la razón principal de esto el acceso de los teneros nicaragüenses a comprar las pieles aptas para la exportación.⁶

Baja calidad de las pieles crudas: Es muy común que las pieles crudas vendidas a los teneros Nicaragüenses presenten marcas de hierro, cortes ocasionados durante destace, rasguños y daños causados por parásitos externos como las garrapatas. A esto hay que agregar que a veces las pieles crudas se encuentran en mal estado de conservación. Como resultado, las pieles pueden ser utilizadas solamente para hacer cuero de baja calidad a menudo utilizando técnicas de grabado para corregir la flor de la piel.⁶

Tecnología antigua y obsoleta: Las tenerías en Nicaragua no disponen de equipos modernos, esta industria se caracteriza por atraso tecnológico. La mayoría de las pequeñas tenerías no realizan inversiones en infraestructura.⁶



Impactos al medio ambiente: Los vertidos orgánicos e inorgánicos cuando son descargadas directamente al cuerpo de agua del rio chiquito ocasionan daños como contaminación del agua y del suelo en el hábitat natural .⁶

5.2.1 SITUACIÓN DE LAS TENERÍAS EN EL SECTOR DE LEÓN.

Los teneros en la ciudad de León se encuentran divididos en tres grandes grupos: Dos cooperativas de teneros artesanales (cooperativa primero de Julio y cooperativa Carlos Alvarado) y un tercer grupo integrado por teneros independientes (Tenería Centroamericana, Tenería Farason, Tenería el Águila), que poseen diferentes niveles de tecnificación.⁶

Este sector ha tenido diferentes apoyos a lo largo de las dos últimas décadas, siendo el más significativo el obtenido a través del Hermanamiento de la ciudad de León con la ciudad de Utrecht, Holanda. En el marco de este proyecto la Alcaldía municipal de León, la representación del hermanamiento y el entonces presidente de la cooperativa Carlos Alvarado firmaron un convenio, producto del cual la alcaldía concedió un terreno y la cooperación de Utrecht financío la construcción y acondicionamiento de un plantel industrial para que todos los teneros artesanales de la ciudad de León desarrollaran sus procesos productivos de manera centralizada e iniciaran un proceso de producción limpia y tratamientos de los vertidos de una manera conjunta.⁶

El hecho de existir una segunda cooperativa "Primero de Julio", dificultó la concretización de este proyecto, ya que esta situación fue interpretada como un favoritismo de apoyo a la cooperativa Carlos Alvarado, generando antagonismo entre las cooperativas que aún persiste hasta el día de hoy.⁶

La Alcaldía municipal y el Ministerio del Ambiente y Recursos Naturales (MARENA) ejercen presión para que este sector mejore sus procesos, lleve a la práctica acciones de producción limpia y de reducción de la contaminación del ambiente. Esta presión promueve un clima de interés y motivación por parte de este sector para comenzar a emprender dichas actividades.⁶



5.2.2 OPERACIONES Y PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE CUERO.

Las operaciones y proceso para la producción de cuero se agrupan en tres etapas:

ETAPA DE LA RIBERA

Comprende aquellas operaciones y procesos que permiten la eliminación del pelo de la piel, en esta etapa se presenta el mayor consumo de agua y su efluente presenta un pH elevado. Las operaciones y procesos que comprenden esta etapa son: remojo, pelambre y descarnado.^{6, 10}

Remojo:

Consiste en un tratamiento de la piel en bruto (verde salada, seca o sangre) con agua abundante, cuyo objetivo es la desinfección y limpieza de la piel tanto de estiércol, sangre como de productos empleados en su conservación como la sal de cloruro de sodio, si como también llevar a la piel al estado de hidratación que tenía en el animal vivo, es decir ablandarla y flexibilizarla.^{6, 10}

En el caso de una piel fresca que procede directamente del matadero, sin tratamiento previo de conservación, no hay mayores dificultades, pues un remojo simple (de limpieza) y remojo alcalino controlado (generalmente menos horas) hace posible pasar a las siguientes etapas.^{6, 10}

Las pieles saladas o secas, aquí el remojo no es tan sencillo, y el modo de desarrollar la rehidratación y extracción parcial de proteínas solubles no estructuradas, debe

optimizarse de tal forma que la actividad bacteriana no afecte negativamente la calidad o propiedades del material a curtir.^{6, 10}



Pelambre:

Luego de la operación de remojo, las pieles suficientemente hidratadas, limpias, con algunas proteínas eliminadas de su estructura, pasan a las operaciones de pelado, donde fundamentalmente se pretende, por un lado eliminar la epidermis junto con el pelo y por otro aflojar las fibras de colágeno con el fin de prepararlas apropiadamente para los procesos del curtido.^{6, 10} (anexo foto 5)

Las pieles son puestas en un baño de cal hidratada entre un 3-10% durante uno o más días, para acelerar el proceso se agrega sulfuro de sodio. El objetivo principal es separar las fibras y fibrillas del colágeno y facilitar el descarnado por el hinchamiento de la carne y el otro objetivo es preparar químicamente la piel para tener una mayor reacción con los curtientes. Además la presencia de sulfuro y cal, mantienen un pH aproximado 11-12.6

Descarnado:

Es una operación mecánica que elimina las carnazas y grasas unidas a la piel en estado de tripas, estos residuos presentan gran porcentaje de humedad.⁶

El descarnado es necesario en la endodermis (parte de la piel en contacto con el animal) quedan restos de carne y grasa que deben eliminarse, para evitar el desarrollo de bacterias sobre la piel.^{6, 10}

ETAPA DE CURTIDO

Comprende las operaciones y procesos que preparan la piel para ser curtida (es decir transformarla en cuero), constituyen esta etapa los siguientes procesos: desencalado, pickle, curtido y neutralizado. El consumo de agua no es tan alto como en la etapa de ribera. 6, 10



Desencalado:

Proceso donde se remueve la cal y el sulfuro de la piel para evitar el hinchamiento alcalino de la piel apelambrada, se puede decir que se trata de una operación de limpieza, que tiene por objetivo dejar la piel libre de sustancias químicas que no sean colagénicas, ya que solamente estas últimas se transforman en cuero al curtirse. El pH queda entre 8-9. El producto utilizado es sulfato de amonio.^{6, 10}

Piquelado:

Este proceso prepara la piel para la penetración subsecuente del material curtiente. Emplea cloruro de sodio que protege la piel de la acción posterior de los ácidos que bajan el pH a niveles de 2.5-3. Los ácidos más utilizados son el sulfúrico y el fórmico. Esta etapa solamente es para pieles que se curten al cromo.^{6, 10} (anexo foto 7, 8, 9)

Curtido:

Proceso por el cual se estabiliza el colágeno de la piel mediante agentes curtientes minerales o vegetales, siendo las sales de cromo las más utilizadas ya que el cromo, es altamente versátil, le proporcionan a la piel una estabilidad hidrotermica suave al tacto, además de lo relativamente barato y fácil de trabajarlo. La sal empleada es el sulfato básico de cromo. El pH para iniciar este proceso debe de ser bajo, generalmente en presencia de una parte del agua del pickle, aquí se genera un efluente con pH bajo generalmente entre 3.8-4.6,10 (anexo foto 6, 7, 8, 9)

Neutralizado:

Se efectúa agregando bicarbonato de sodio sólido o formiato de sodio al 0.5% al cuero curtido, con el fin de disminuir la acidez lo que permite una mayor penetración de los materiales empleados en los procesos posteriores, así como darle homogeneidad de



cargas permitiendo de esta forma una mayor uniformidad de materiales empleados en el recurtido teñido-engrase, genera un efluente con pH neutro.^{6, 10}

ETAPA DE ACABADO

Comprende las operaciones y procesos que le dan al cuero las características que requieren para la confección de diferentes artículos. En esta etapa se procede al recurtido, teñido, ablandado o suavizado, pintado, planchado y laqueado. 6, 10

Recurtido:

Se hace con el fin de rellenar los espacios blandos y endurecerlos, así como darle uniformidad de curtido al cuero.^{6, 10}

<u>Teñido:</u>

Se emplean tintes con bases de anilinas. 6, 10

Secado:

Se enmarcan las tiras ya teñidas y son puestas al sol por poco tiempo. 6 (anexo foto 12)

Ablandado:

El cuero ya lubricado se pasa por una máquina ablandadora la cual ablanda la piel para conferirle al cuero flexibilidad.⁶ (anexo foto 10, 11)

<u>Acabado:</u> se conoce con este nombre a la etapa final que consta del pintado, planchado y laqueado.^{6, 10} (anexo foto 14, 15, 16)



Tabla 2a. Productos químicos utilizados en las tenerías.⁶ (anexos foto 1, 2, 3, 4)

Operación unitaria.	Reactivo químico.	Características.
Recepción y selección.	Cloruro de sodio (NaCl).	Se utiliza como biocida para evitar la putrefacción de la piel y mantener la estructura de la piel por medio de deshidratación, evitando la producción de bacterias.
Pelambre.	Oxido de Calcio (CaO).	Facilita la disolución del pelo y el desdoblamiento de las fibras de la piel, para los procesos posteriores.
	Sulfuro de sodio (Na ₂ S).	Reactivo depilador que afloja y disuelve el pelo de la piel, produciendo un aflojamiento de la estructura fibrosa.
	Hidróxido de sodio (NaOH).	Es un compuesto fuertemente básico. Se utiliza para acelerar el pelambre de las pieles.
Desencalado.	Sulfato de Amonio (NH ₄) ₂ SO ₄ .	Reactivo utilizado para remover la cal y eliminar el hinchamiento alcalino de la piel y evitar posibles interferencias en las etapas posteriores del curtido.
	Cloruro de sodio (NaCl).	La sal ayuda como deshidratante
Piquelado.	Formiato de sodio (HCOONa).	Esta sal también ayuda como deshidratante.
	Ácido Sulfúrico (H₂SO₄).	Ayuda a acidular las pieles, hasta un determinado pH antes del curtido para evitar que las sales curtientes eleven su basificacion por la alcalinidad residual de los procesos de Desencalado.



Tabla 2b. Productos químicos utilizados en las tenerías.⁶

Operación unitaria.	Reactivo químico.	Características.
Curtido	Cromo trivalente Cr (III)	Es un metal pesado oxidado tres veces, que es utilizado para curtir pieles.
Neutralizado.	Bicarbonato de Sodio (NaHCO ₃)	Compuesto usado como basificante suave.
Teñido.	Anilina	Agente químico que sirve para dar color al cuero.
Engrasado.	Aceite de coco.	Sustancias que le dan mayor suavidad al cuero pueden ser sintéticas o Naturales.
Pintado.	Resina o Laca.	Se utilizan diferentes tipos de pinturas y lacas, de acuerdo al color acabado y destino del cuero.



5.3 ANALISIS FODA.

El análisis FODA es una herramienta para conocer la situación competitiva de una organización. Su principal función es detectar las relaciones entre las variables más importantes para diseñar estrategias adecuadas, sobre las bases del análisis del ambiente interno y externo que es inherente a cada organización.¹³

Dentro de cada uno de los ambientes se analizan las principales variables que la afectan; en el ambiente externo encontramos las amenazas que son todas las variables negativas que afectan directa o indirectamente a la organización y además a las oportunidades que nos señalan las variables externas positivas a nuestra organización. Dentro del ambiente interno encontramos las fortalezas que benefician a la organización y las debilidades, aquellos factores que menoscaban las potencialidades de la empresa.¹³

La identificación de las fortalezas, amenazas, debilidades y oportunidades en una actividad común de las empresas, lo que suele ignorarse es que la combinación de estos factores puede recaer en el diseño de distintas estrategias o decisiones estratégicas.¹³

Es útil considerar que el punto de partida de este modelo son las amenazas ya que en muchos casos las compañías proceden a la planeación estratégica como resultado de la percepción de crisis, problemas o amenazas.¹³



5.4 MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

El análisis volumétrico se utiliza extensamente para la determinación precisa de cantidades de analito del orden de milimoles. Así mismo, puede aplicarse a cantidades más pequeñas cuando se combina con técnicas instrumentales para la detección del punto final, por ejemplo, espectrometría o potenciometria. Los métodos volumétricos suelen ser rápidos y en muchas ocasiones existe la posibilidad de automatización.

Los métodos volumétricos de análisis se basan en la medida de un volumen de la disolución de un reactivo **R** necesario para que la reacción con el analito **A** se verifique cuantitativamente.

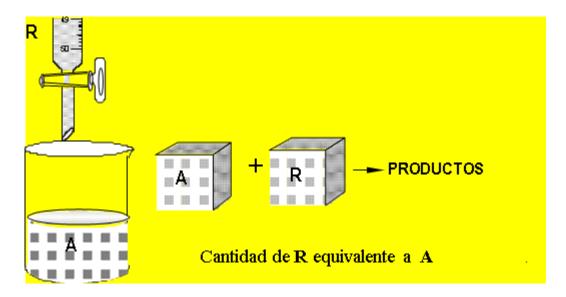


Figura 1. Método de valoración

Para llevar a cabo una volumetría se añade un volumen medido con gran exactitud, de una disolución de concentración conocida (reactivo valorante), para que se produzca una reacción cuantitativa con el analito que se ajuste exactamente a una ecuación definida. Para ello se necesita.¹²

- a) Disponer de una disolución de concentración conocida del reactivo valorante.
- b) Un indicador que señale cuando se ha añadido la cantidad de R equivalente a A.
- c) Instrumentos adecuados para llevar a cabo la medida del volumen.



5.4.1 TITULACIÓN.

La titulación es un método de análisis cuantitativo en el laboratorio, que se utiliza para determinar la concentración desconocida de un reactivo conocido, debido a que las medidas de volumen juegan un papel fundamental en las titulaciones, se le conoce como análisis volumétricos. Un reactivo llamado valorante de volumen y concentración conocida se utiliza para que reaccione con una solución del analito de concentración desconocida. Utilizando una bureta calibrada para añadir valorante, se determina la cantidad exacta que se ha consumido, cuando se alcanza el punto final. El punto final, es el punto en el que finaliza la valoración y se determina mediante el uso de un indicador.¹²

5.4.2 REQUISITOS PARA UNA TITULACIÓN.

- Seguridad acerca de la estequiometria de la reacción, conocer con certeza total cuantos moles de reactivos reaccionan con cada milimoles de analito.
- Disponer de un método, para detectar en que punto de la titulación, hemos adicionado el volumen del reactivo correspondiente al punto de equivalencia.
- La reacción debe ser rápida, el equilibrio debe alcanzarse instantáneamente luego de la adición de cada gota de reactivo, de otro modo la titulación se tornaría excesivamente lenta.
- Deben darse las condiciones para producir un punto final. 12



5.4.3 CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS.

Complexométricos:

El titulante es un agente complejante que forma un complejo soluble en agua con la sustancia analizada, un ion metálico. El titulante suele llamarse agente quelante. Pueden emplearse indicadores para formar un complejo de color fuerte con el ión metálico.

Precipitación:

El titulante forma un producto insoluble con las sustancias analizadas. Se pueden emplear indicadores para detectar el punto final o medir eléctricamente el potencial de la solución. ¹²

Ácido base

Muchos compuestos orgánicos e inorgánicos suelen ser ácidos o bases que pueden titularse con una solución estándar de una base fuerte o ácido fuerte. Los puntos finales de estas titulaciones se determinan con facilidad, empleando un indicador o siguiendo el cambio de pH con un pH-metro. ¹²

Oxido-Reducción

Se titula un agente oxidante con un agente reductor o viceversa. Debe existir una diferencia bastante grande entre sus propiedades de reducción, para que la reacción sea total y se produzca un punto final bien marcado. Pueden emplearse indicadores apropiados para estas titulaciones o diversos métodos electrométricos para detectar el punto final. ¹²



5.4.4 MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO.

Uno de los métodos de análisis fisicoquímico más empleado está basado en la medida de la absorción ó emisión de la energía radiante. La gran difusión de esta técnica es consecuencia de los factores siguientes:

- El amplio intervalo de longitudes de onda o de frecuencia de energía radiante y sus diferentes modos de interacción con la materia.
- La existencia en el mercado de instrumentos de medida cada vez más precisos.
- La ventaja inherente al método: Generalmente, el análisis es muy rápido una vez que se ha establecido el método, a no ser que se requiera un tratamiento previo para eliminar interferencias. El método es por tanto, muy cómodo para medidas repetidas de un mismo constituyente.
- Además, el método es en general, aplicable a la determinación exacta de cantidades de constituyente mucho menores que con los métodos gravimétricos o volumétricos, es por tanto muy adecuado para el análisis de trazas. 14,15

5.5 LEYES DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA

Cuando un haz de energía monocromática incide sobre una capa homogénea de una sustancia transparente, parte de la energía es absorbida y el resto transmitida, aunque en realidad una pequeña parte es reflejada. Si la energía radiante incidente tiene longitudes de onda en la región visible del espectro y el medio a través del cual tiene que pasar, absorbe selectivamente ciertas longitudes de ondas, el color observado corresponderá a las longitudes de ondas de la energía transmitida.^{14,15}



5.5.1 Ley de Beer

La ecuación fundamental para aplicar la Espectrofotometría en química analítica se denomina Ley de Beer-Lambert o simplemente Ley de Beer. Esta ley establece que la absorbancia es proporcional a la concentración de las especies absorbentes.

La ecuación es: A = a b c

En donde:

A = es la absorbancia.

a = es la absortividad.

b = longitud del recorrido óptico.

c = concentración de la muestra.

5.5.2 DESVIACIONES DE LA LEY DE BEER

Las desviaciones con respecto a la Ley de Beer se clasifican en tres categorías: Reales, Instrumentales y Químicas.

Reales: Se originan en cambios del índice de refracción del sistema analítico. A concentraciones de 10-3 o menor, el índice de refracción es constante, pero a concentraciones altas el índice de refracción puede variar considerablemente. 14,15

Instrumentales: Aparecen cuando la absorbancia se mide con un fotómetro de filtro en el que la radiación incidente está incluida en una banda amplia de longitudes de ondas sobre todo si el centro de la banda no coincide con la longitud de onda para la que se mide con máximo de absorción. 14,15

Químicas: Causados por desplazamientos de un equilibrio químico o físico en el que participa la especie absorbente, efectos de pH, hidrólisis, etc. 14,15



6. PARTE EXPERIMENTAL

Para actualizar la información sobre el proceso e insumos utilizados en la producción de cuero, se realizaron 5 visitas a la tenería, esto con el propósito de conocer las actividades del proceso productivo y sus diferentes etapas, materia prima y sustancias químicas utilizadas, así como el manejo de las aguas y residuos sólidos generados.

6.1 MUESTREO

Determinación del grado de pureza de los reactivos usados en la tenería TEGUESA.

Para llevar a cabo la toma de muestra de los reactivos utilizados en la tenería TEGUESA, se utilizaron frascos de vidrios limpios los que fueron rotulados de la siguiente manera:

Nombre del reactivo

Nombre de la persona que toma la muestra

Fecha de toma de muestra

Una vez recolectadas las muestras se trasladaron al laboratorio para su posterior análisis.



6.2 MATERIALES Y REACTIVOS

- Bureta 50 ml (pyrex)
- Balón aforado de 10, 50, 100,250, 500 ml (pyrex)
- Beaker 100 ml (pyrex)
- pipetas volumétricas de 10,25,50 ml (pyrex)
- Erlenmeyer de 250, 300 ml (pyrex)
- Embudo de vidrio
- Papel filtro
- Pinza para bureta
- Agitador magnético
- Pizeta
- Cápsulas de porcelana
- Gotero
- Espátula
- Balanza analítica
- Hidróxido de sodio (Fisher)
- Peróxido de Hidrógeno 30 vol. (Fisher)
- Ácido clorhídrico (Fisher)
- Almidón (Fisher)
- Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (ACROSS)
- Murexida (ACROS)
- Cloruro de sodio (Fisher)
- Carbonato de calcio (MERCK)



- Hierro limpio
- Tiosulfato de sodio (Fisher)
- Yodo
- Nitrato de mercurio (II)
- Verde de bromocresol (Fisher)
- Hidróxido de Amonio (Fisher)
- Ácido Nítrico Concentrado (Fisher)
- Ácido Sulfúrico (Fisher)
- Ácido Fosfórico (Fisher)

6.3 LAVADO DE CRISTALERÍA.

La limpieza del material de laboratorio es un proceso que implica la eliminación de impurezas. Una adecuada limpieza del material de laboratorio, es de gran importancia para garantizar la obtención de resultados confiables.

Dicha limpieza consiste en lavar todo el material que se va a utilizar primeramente con agua y jabón, se enjuaga con agua del grifo. A continuación, se realiza una segunda lavada con detergente no iónico y se enjuaga con agua destilada. Realizado este procedimiento el material queda listo para ser utilizado en la realización de los análisis.



6.4 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES.

6.4.1. SOLUCIONES PREPARADAS CON REACTIVOS UTILIZADOS EN LA TENERÍA.

Solución de Sulfuro de sodio (Na₂S).

Para preparar la solución de sulfuro de sodio. Se pesa 0.1213 g de sulfuro de sodio, se diluye en 50 mL de agua desionizada y se afora en un balón de 500 mL.

Solución de Óxido de Calcio (CaO).

Para preparar la solución de óxido de calcio (CaO), se pesa 0.0174 g de óxido de calcio (CaO), se diluye en 50 mL de agua desionizada y se afora en un balón de 500 mL.

Solución de Cloruro de Sodio (NaCl).

Para preparar la solución de cloruro de sodio (NaCl), se pesa 0.0828 g de cloruro de sodio (NaCl), se diluye en 50 mL de agua desionizada y se aforo un balón de 500 mL.

Solución de Bicarbonato de Sodio (NaHCO₃).

Para preparar la solución de Bicarbonato de sodio se pesa 0.1 g de bicarbonato de sodio, se diluye en 50 mL de agua desionizada y se afora en un balón de 500 mL.

Solución madre de Sulfato de Cromo Cr₂ (SO₄)₃ 5 ppm

Para preparar una solución de Sulfato de cromo se pesa 0.0095 g de Sulfato de Cromo se disuelve en 50 mL de agua desionizada y se aforo en un balón de 500 mL.

Solución hija de Sulfato de Cromo 0. 1 ppm

Se toma 2 mL de la Solución madre de Sulfato de Cromo Cr₂ (SO₄)₃ y se afora con agua desionizada a 100 mL.



6.4.2. SOLUCIONES PREPARADAS CON REACTIVOS DEL LABORATORIO.

Hidróxido sódico 2 N

Se pesa 4 g de hidróxido de sodio (NaOH), se diluye en 30 mL de agua desionizada y se afora en un balón 50 mL.

Solución de ácido etilendiaminotetraacetico (EDTA) 0.01176 M

Se pesa 0.3723 g de ácido etilendiaminotetraacetico (EDTA), se diluye en 30 mL de agua desionizada se afora en un balón de 100 mL.

Ácido clorhídrico 0.101N

Se miden 0.83 ml de ácido clorhídrico concentrado, se adiciona lentamente en 50 mL de agua desionizada y se afora en un balón de 100 mL.

Indicador Murexida

Se pesa 0.2 g de Murexida y 100 g de cloruro de sodio. En un mortero se mezclan hasta homogenizar.

Ácido clorhídrico 6 N

Se mide 12 mL de ácido clorhídrico concentrado, se adiciona lentamente en 10 mL de agua desionizada y luego se aforó en 25 mL.

Solución estándar de tiosulfato de sodio 0.02495 N

Se pesa 6.205 g de tiosulfato de sodio (Na₂SO₄), se disuelve en 100 mL de agua desionizada, se miden 1.5 mL de solución de hidróxido de sodio 6 N y se afora en un balón de 1 L.

Solución estándar de yodo 0.02494 N

Se pesa 20 g de yoduro de potasio (KI), se disuelve en agua desionizada y se añade 3.2 g de yodo, se afora a 1 L.



Solución estándar nitrato de mercurio patrón para titulación 0.0141 N

Se pesa 2.3 g de nitrato mercurio (II) Hg(NO₃)₂, se diluye en 100 mL de agua desionizada que contenía 0.25 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃) y se afora en un balón de 1 L .

Solución indicador verde bromocresol

Se pesa 10 mg de verde de bromocresol sal sódica y se afora en 10 mL de agua desionizada.

Solución de almidón

Se pesa 2 g de almidón calidad laboratorio y 0.2 g de ácido salicílico como conservador y se afora en 100 mL de agua desionizada, guardar en frasco color ámbar.

• Solución de permanganato potásico

Se pesa 4 g de permanganato potásico KMNO₄ y se afora en 100 mL de agua desionizada.

Solución de Azida sódica

Se pesa 0.5 g de azida NaN₃ y se afora en un balón de 100 mL de agua desionizada.

• Solución de Difenilcarbazida

Se pesa 250 mg de 1,5- difenilcarbazida y se afora en 50 mL de acetona.

Solución de ácido sulfúrico 0.2 N

Se miden 17 mL de ácido sulfúrico H₂SO₄ 6 N, se adiciona lentamente en 200 mL de agua desionizada y se afora en un balón de 500 mL.



6.5 ESTANDARIZACIÓN DE SOLUCIONES

Estandarización del EDTA 0.01176 M

Se pesa 0.05 g de CaCO₃, previamente secado por 2 h a 110°C y se diluye en 1 mL de HCl 3 N y se afora en un balón de 100 ml con agua desionizada hasta la marca.

Se miden 5.0 mL de CaCO₃, Se añaden 5 gotas de solución buffer pH =10, 3 gotas de indicador N.E.T y luego se titula con EDTA hasta coloración azul. Se realizan tres réplicas y se prepara un blanco.

Estandarización del ácido clorhídrico 0.101 N

Se pesa 2.5 g de Na₂CO₃ previamente secado por 2 h a 110°C se diluye en 100 mL con agua desionizada. La solución tiene 0.05 N.

Se miden 10 ml de Na₂CO₃ se añaden 3 gotas de verde de bromocresol y se titula con HCl hasta viraje de color azul-amarillo, se realizan 3 réplicas y se prepara un blanco.

Estandarización de nitrato de mercurio (II) Hg(NO₃)₂

Se pesa 0.0824 g de NaCl previamente secado por 2 h a 110°C se diluye en un balón de 100 mL con agua desionizada la solución tiene 0.0141N.

Se mide 5 ml de NaCl, se añade 1 mL de indicador, se añade 1 mL de indicadoracidificador se titula con nitrato mercurio hasta viraje de color verde azul- azul, se realizan 3 réplicas y se prepara un blanco.



• Estandarización de la solución tiosulfato de sodio 0.02495 N

Se pesa 0.071 g de KIO₃ se diluye en 100 mL con agua desionizada.

Se miden 25 mL de KIO₃ se añaden 10 mL de KI 10% y 10 ml de ácido sulfúrico 10%, se titula con la solución tiosulfato de sodio cuando la solución se torna a amarilla pálida se añaden gotas de la solución de almidón hasta viraje de azul-cristalino. Se realizan 3 réplicas y se prepara un blanco.



6.6 PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS.

6.6.1 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DEL GRADO PUREZA DE SULFURO DE SODIO. 12

Fundamento

La titulación es indirecta se añade exceso de KI para que el analito reaccione y produzca yodo libre, el cual es titulado posteriormente con tiosulfato de sodio previamente estandarizado.

Se usa almidón como indicador, se debe añadir cerca del punto final pues si se añade al principio de la titulación el almidón puede atrapar al yodo que no será liberado, dando errores en la lectura.

Procedimiento:

- Se miden 25 mL de la solución de sulfuro de sodio y transfiere a un erlenmeyer de 250 mL y se preparan tres réplicas.
- Se prepara un blanco.
- Se añaden 20 mL de yodo a todos los erlenmeyer
- Se añade 2 mL de ácido clorhídrico (HCI) 6 N
- Luego se valora con una solución de tiosulfato de sodio 0.02495 N, cuando la solución presente una coloración amarilla pálida se agrega 3 gotas de almidón al aproximarse al punto final y se continuó la valoración hasta la desaparición del color azul.



6.6.2 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DEL GRADO DE PUREZA DE ÓXIDO CALCIO. 12

FUNDAMENTO

Las valoraciones complexométricas son particularmente útiles para la determinación de una mezcla de diferentes iones metálicos en solución. Generalmente se utiliza un indicador capaz de producir un cambio de color nítido para detectar el punto final de la valoración.

Este método está basado en la capacidad de los iones calcio para formar un complejo tipo quelato con la sal di sódica del ácido etilendiaminotetraacetico (EDTA), en un medio tamponado a pH 12 para que los iones Mg²⁺ precipite en forma de hidróxido y no intervenga en la reacción.

El método título métrico de EDTA, el indicador utilizado en la valoración es la murexida, el cual forma con el calcio un complejo color rosa. El punto final de la valoración viene indicado por el cambio de color rosa – malva.

Procedimiento:

- Se miden 50 mL de la solución de óxido de calcio y se transfieren a un erlenmeyer de 250 mL y se preparan tres réplicas.
- Se prepara un blanco.
- Se añaden 2 mL de hidróxido de sodio (NaOH) 2M
- Se agrega la punta de espátula del indicador murexida
- Luego se valora con una solución EDTA 0.0117 M hasta la obtención del cambio del color pasando de color rosa a morado.



6.6.3 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DEL GRADO DE PUREZA DE CLORURO DE SODIO. 12

Fundamento

El cloruro se puede valorar con nitrato mercurio (II) Hg(NO₃)₂ porque se forma cloruro mercúrico soluble, ligeramente disociado. En la zona de pH 2,3 a 2,8 la difenilcarbazona indica el punto final de la valoración por la formación de un complejo purpura con los iones mercúricos en exceso. Se valora con nitrato mercurio Hg(NO₃)₂ hasta que vire de verde a azul.

Procedimiento

- Se miden 50 mL de la solución de de cloruro de sodio en un erlenmeyer de 250 ml y se preparan tres réplicas.
- Se prepara un blanco.
- Se añade 1mL del reactivo indicador-acidificador (solución de color verde-azul en este punto)
- Luego se valora con una solución Hg (NO₃)₂ 0.010368 N hasta punto final color púrpura y se continuo con la titulación hasta que la solución vire de verde azul-azul.



6.6.4 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DEL GRADO DE PUREZA BICARBONATO DE SODIO. 12

Fundamento

El análisis por volumetría ácido-base de muestra que contienen analitos ácidos o básicos requieren disponer de reactivos estandarizados, o sea las soluciones de ácidos y bases cuya concentración sea muy bien conocida. Con este fin se utilizan exclusivamente soluciones de ácidos y bases fuertes pues el cambio de pH que ocurre en las cercanías del punto de equivalencia es mayor que para electrolitos débiles.

En este método la alcalinidad se determina por titulación de la muestra con una solución valorada de un ácido fuerte como el HCL, mediante dos puntos sucesivos de equivalencia, indicado por medio del cambio de color de dos indicadores ácido-base.

$$CO_{3}^{-} - HCO_{3}^{-}$$
 y $HCO_{3}^{-} - H_{2}CO_{3}$

El indicador que utilizamos fue de verde de bromocresol y al valorar con HCL 0.1299 hasta que vire de azul celeste a amarillo.

Procedimiento

- Se miden 50 mL de la solución de bicarbonato en un erlenmeyer de 250 mL y se preparan tres réplicas.
- Se prepara un blanco.
- Se añaden 4 gotas de verde de bromocresol
- Luego se valora con una solución ácido clorhídrico (HCI) 0.101N, hasta el cambio de color azul celeste a amarillo.



6.6.5 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DEL GRADO DE PUREZA DE CROMO TOTAL.¹²

Fundamento

Este procedimiento mide únicamente al cromo hexavalente (Cr⁶⁺) por lo tanto, para determinar el cromo total hay que convertir todo el cromo a la forma hexavalente oxidando con permanganato potásico (KMNO₄). Se determina la absorbancia a 540 nm.

Procedimiento

Oxidación de cromo

- Se miden 25 mL de la solución hija de Sulfato de Cromo Cr₂(SO₄)₃ en un erlenmeyer de 250 mL y se preparan tres réplicas.
- Se añaden 5 gotas del indicador naranja de metilo.
- Se añaden gotas de hidróxido de amonio concentrado NH₄(OH), hasta que la solución sea justo básica al naranja de metilo.
- Se añade H₂SO₄ 1-1 gota a gota hasta que la solución se vuelva ácida.
- Se calienta hasta ebullición, se añaden 2 gotas de permanganato de potasio KMNO₄ hasta obtener un color rojo oscuro, se mantuvo en ebullición por 2 min y se añaden 2 mL de azida sódica NaN₃ con una suave ebullición (si el color rojo no desaparece se añade 1 mL de azida hasta que el color desaparezca por completo)
- Se deja a temperatura ambiente.
- Se añaden 5 gotas de ácido fosfórico H₃PO₄ concentrado.

Desarrollo del color

- Se ajusta la solución a un pH 1 con H₂SO₄ 2 N
- Se traslada la solución a un matraz volumétrico y se diluyó a 100 mL con agua desionizada
- Se añaden 2 mL de difenilcarbazida, se deja reposar 10 min.
- Se lee a 540 nm.



7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

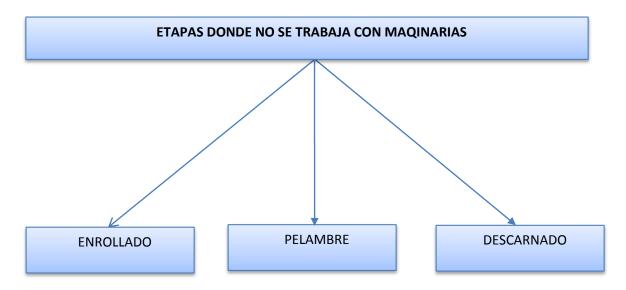
7.1 DESCRIPCIÓN DE LAS INSTALACIONES DE LA TENERÍA.

Se realizaron 5 visitas a las instalaciones de la tenería, estas fueron efectuadas en distintos etapas del proceso de lo cual se observó lo siguiente:

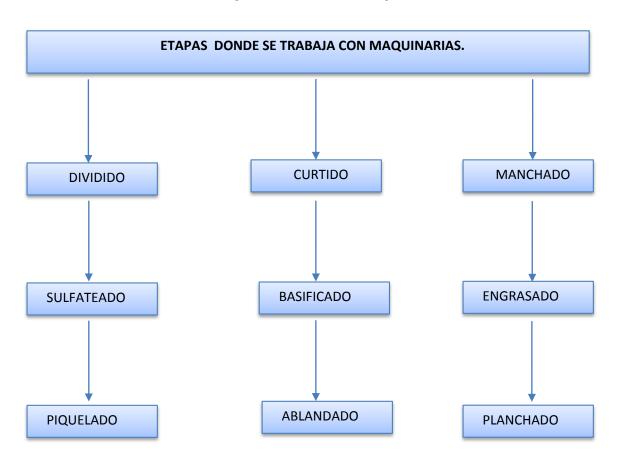
- La empresa no cuenta con espacios delimitados; oficinas de gerencia, recepción de pieles, comedor para los trabajadores.
- Los trabajadores no tienen funciones definidas.
- La bodega donde están almacenados los reactivos químicos no presentan las condiciones requeridas para su almacenamiento como consecuencia están expuestas a los factores ambientales.
- En las etiquetas de los reactivos químicos que se utilizan no describen la pureza del reactivo, ya que son reactivos comerciales.
- Los trabajadores manipulan reactivos químicos, residuos líquidos y maquinarias sin hacer uso adecuado de equipos de protección.



Etapas sin uso de maquinarias.



Etapas con uso de maquinarias.





7.2 RECURSOS QUE ENTRAN Y SALEN EN EL PROCESO.

Para la elaboración del cuero, intervienen una serie de sustancias químicas, que en su mayoría se utilizan disueltas en agua, que ayudan a preparar, curtir y darle diversos acabados a las pieles de ganado vacuno. Sin embargo estas sustancias químicas, son adicionadas al proceso sin ningún control operativo, es decir que se adicionan cantidades del reactivo en exceso ya que no se realizan los cálculos de acuerdo al peso de cada piel ya que no disponen de una báscula. Esto representa una salida de residuo del proceso de forma disuelta en los desechos líquidos o sólidos y que tienen un impacto representativo en el medio ambiente donde son dispuestos.

7.2.1 ENTRADAS DEL PROCESO

La materia prima para la elaboración de cuero es la piel de ganado vacuno, es la más común debido a que es un subproducto de la matanza de reses.

Las características que presentan las pieles de ganado vacuno que ingresan a la tenería son:

- Pieles frescas o acondicionadas con sal.
- Las pieles frescas, por lo general llegan sin ser lavadas, por lo que traen consigo estiércol, tierra y suciedad.
- Pieles provenientes de mataderos industriales y rastros municipales.
- En dependencia de la calidad, se encuentran pieles con repetidos herrajes, picaduras de animales, parásitos que ocasionan que se obtenga un cuero de baja calidad.



7.2.2 SALIDAS DEL PROCESO

En la salida del proceso de fabricación de cuero se obtienen los siguientes productos:

- Cuero Acabado, como producto principal para diversos usos (talabarterías, marroquinerías, calzado).
- Emisiones de solventes a la atmósfera (sulfuro de hidrógeno, amoníaco, solventes del pintado y laqueado, polvos provenientes del lijado, dióxido de carbono indirecto derivado del consumo de energía eléctrica o térmica).
- Residuos Sólidos como pellejos, cebo, estiércol, que pueden convertirse en peligrosos si tienen presencia de químicos, entre los cuales se encuentran ácidos y metales, cómo el Cr³⁺.
- Residuos líquidos y sólidos combinados con sustancias químicas que contienen materia orgánica e inorgánica, sulfuros y cromo.



Tabla 3. Reactivos utilizados durante todo el proceso en la tenería TEGUESA

Nombre del reactivo y fórmula química	Marca	Presentación	Aspecto Físico	Condición de Almacenamiento
Sulfuro de Sodio	Solvay	Bolsa de color café de 25 Kg.	Solido- amarillo	
Óxido de Calcio.	Coop-serv- multi-prod- de-cal- S.S.R.L Cooprocal.	Bolsa plástica transparente de 25 lb	Solido-Blanco	Cuarto con ventilación sin ninguna protección, todos los reactivos se
Cloruro de Sodio	Malan	Saco de 25 Kg.	Solido blanco	encuentran en el mismo sitio.
Bicarbonato de Sodio	-	Bolsa de color blanco 25 kg	Solido blanco	
Sulfato de Cromo	Brothers	Bolsa color café 25 kg	Solido verde	
Ácido Sulfúrico	-	Barril	Liquido aceitoso amarillento	



7.3 ANÁLISIS FODA PARA LA TENERÍA TEGUESA.

Fortalezas:

La tenería TEGUESA cuenta con los servicios básicos de energía, abastecimiento de agua, transporte infraestructura, maquinaria y medios necesarios para realizar las operaciones básicas del proceso de producción y la comercialización del producto.

Sus propietarios están conscientes del daño que ocasionan los residuos generados durante el proceso y están anuentes en implementar medidas que regulen la cantidad de residuo que se descargan en el rio Chiquito.

Aunque durante el proceso no existe un profesional especialista, la tenería cuenta con un equipo de trabajo que ha adquirido conocimiento empírico sobre esta actividad ya que ha sido transferida por muchas generaciones.

Participan en programas de capacitación por parte de organismos e instituciones que trabajan en función de regulaciones ambientales.

Debilidades:

Aunque dispongan de conocimiento básicos en la manipulación de reactivos químicos y tratamientos de residuos, la falta de conciencia ambiental por parte del personal provoca que no se implementen medidas que mitiguen la contaminación.

Los propietarios no invierten parte de sus utilidades en la modernización de maquinarias, reactivos químicos de calidad, infraestructura y equipamientos necesarios que brinden protección a los trabajadores y personas que visiten dicha empresa.



Oportunidades

Estandarización de los reactivos químicos en la producción de cuero con el propósito de adicionar la cantidad necesaria de reactivos, incrementar las utilidades, reducir el incremento de carga contaminante.

Cooperar en la implementación de programas de investigación enfocados a problemas ambientales por parte de organismos y universidades.

Demanda de cuero de buena calidad para su exportación y elaboración de productos derivados.

Amenazas:

Falta de regulación que favorezca el suministro de materia prima de calidad (pieles) Medidas gubernamentales que favorecen la exportación del ganado en pie y la importación de artículos de materiales sintéticos e imitaciones de cuero.

Prácticas no adecuadas en ganaderías y en mataderos.

Exigencia por la aplicación de legislaciones ambientales.



Tabla 4. Productos químicos utilizados y contaminantes que se generan en cada proceso de producción del cuero.

ETAPAS	PRODUCTO QUIMICO UTILIZADO.	CONTAMINANTES GENERADOS.
Remojo	Hidróxido de Sodio.	Materia orgánica.
Pelambre	Sulfuro de sodio, óxido de calcio,	Residuos sulfuro y materia orgánica.
Descarnado	Ninguno	Residuos sólidos carnazas y grasas.
Dividido	Ninguno	Carnazas
Sulfateado	Sulfato de amonio	Nitrógeno amoniacal, residuos de sulfato.
Piquelado	Cloruro de sodio, ácido sulfúrico.	Residuos de cloruros, pH ácido y sales disueltas.
Curtido	Sulfato de cromo III.	pH ácido y sales de cromo.
Neutralizado	Formiato de sodio, Bicarbonato de sodio.	Residuos Formiato, Sodio, Bicarbonato
Recurtido	Sulfato básico de cromo, Cloruro de sodio.	Sales de Cromo y Cloruros.
Teñido y Engrase	Anilinas, tintes, aceite mineral y vegetal, agua	Aceites y tintes orgánico.
Acabado	Ninguno	Recorte de cuero.



7.4. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE PUREZA.

7.4.1. SULFURO DE SODIO

Se prepara la muestra pesando 0.1213 g de sulfuro de sodio y se aforo a 500 mL con agua desionizada y se toma 25 mL para la titulación.

Volumen utilizado de yodo 20 mL

Concentración de yodo 0.02654 N

Volumen de tiosulfato de sodio gastado en la titulación 8.2 mL

Concentración de tiosulfato de sodio 0.02495 N

Fd: factor de dilución de la muestra.

$$S^{2-} \text{ mg/l} = \frac{(\text{VI}_2 \times \text{NI}_2) - (\text{VS}_2\text{O}_3 \times \text{NS}_2\text{O}_3) \times 16000 \times \text{Fd}}{\text{mL de la muestra}}$$

mg S²⁻ = (20 mL × 0.02654 N) – (18.2 mL × 0.02495 N) × 16
$$mg S^{2-} = (0.5308 - 0.45409) × 16$$

$$mg S^{2-} = 1.2274$$

$$mg Na_2S = \frac{1.2274 mg S^{2-} \times 77.8 mg Na_2S}{32 mg S^{2-}}$$

$$mg Na_2S = 2.98$$



$$mg \ de \ muestra = \frac{121.3 \ mg \ muestra \ \times 25 \ mL}{500 \ mL}$$

mg de muestra = 6.065

% de pureza
$$Na_2S = \frac{2.98 \text{ mg } Na_2S}{6.065 \text{ mg de muestra}} \times 100$$

% de pureza $Na_2S = 49.13 \%$



7.4.2. ÓXIDO DE CALCIO.

Se prepara la muestra pesando 0.0699 g de óxido de Calcio y aforamos a 500 mL con agua desionizada, luego de esa muestra tomamos 12.5 mL y diluimos a 50 mL con agua desionizada.

Volumen gastado de EDTA: 2.03 mL

Molaridad del EDTA: 0.0117 M

Peso formula de CaO: 56.08 g/ mol

El contenido de calcio se calcula de la siguiente forma:

mg Ca²⁺ = (Volumen gastado de EDTA
$$\times$$
 Concentracion EDTA) \times Pf mg Ca²⁺ = (0.00203 L \times 0.0117 mol/L) \times 40.0 g/mol \times 1000 mg/g mg Ca²⁺ = 0.95004

$$mg CaO = \frac{0.95004 mg Ca^{2+} \times 56.07 mg CaO}{40 mg Ca^{2+}} = 1.3317 mg CaO$$

mg de muestra =
$$\frac{69.9 \text{ mg CaO} \times 12.5 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} = 1.7475 \text{ mg muestra}$$

% de pureza Ca
$$0 = \frac{mg de CaO}{mg de muestra}$$

% de pureza de CaO =
$$\frac{1.3317 \text{ mg CaO}}{1.7475 \text{ mg de muestra}} \times 100 = 76.20 \% \text{ CaO}$$



7.4.3. CLORURO DE SODIO.

Se prepara la muestra pesando 0.0828 g de cloruro de sodio y se aforo a 500 mL con agua desionizada luego se tomaron 50 mL para la titulación.

Volumen gastado de nitrato de mercurio Hg(NO₃)₂= 10.07 mL

Concentración del Nitrato de mercurio Hg(NO₃)₂ = 0.010368 N

Peso formula de NaCl = 58.5 g/mol

El contenido de cloruro se calcula de la siguiente forma:

mg Cl = (V gastado Hg(NO
$$_3$$
) $_2$ × Concentracion Hg(NO $_3$) $_2$) × Pf mg Cl = (0.01007 L × 0.010368 N) × 35 g/mol × 1000 mg/g mg Cl = 3.6542

$$mg NaCl = \frac{3.6542 mg Cl \times 58.55 mg NaCl}{35 mg Cl} = 6.11 mg NaCl$$

mg de muestra =
$$\frac{82.8 \text{ mg de muestra} \times 50 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} = 8.28 \text{ mg muestra}$$

% de pureza NaCl =
$$\frac{\text{mg NaCl}}{\text{mg muestra}} \times 100$$

% pureza NaCl =
$$\frac{6.11 \text{ mg NaCl}}{8.28 \text{ mg muestra}} \times 100$$



7.4.4. BICARBONATO DE SODIO

Se pesaron 0.1 g el reactivo NaHCO₃ de la tenería y aforamos a 1 L de agua desionizada.

Volumen gastado de HCL = 7.00 mL

Concentración del HCL = 0.1299 M

P_F NaHCO₃ = 84 g/mol

$$mg~de~HCO_3=$$
 (Volumen gastado HCl \times Concentracion HCl) \times Pf $mg~de~HCO_3=$ (0.007 L \times 0.1299 mol/L) \times 61 $g/mol~\times$ 1000 mg/g $mg~de~HCO_3=$ 55.46

$$mg \ NaHCO_3 = \frac{55.46 \ mg \ de \ HCO_3 \times 84 \ mg \ NaHCO_3}{61 \ mg \ de \ HCO_3}$$
$$mg \ NaHCO_3 = 76.37$$

% de pureza
$$NaHCO_3 = \frac{mg \ NaHCO_3}{mg \ de \ muestra} \times 100$$

% de pureza
$$NaHCO_3 = \frac{76.37 \ mg \ NaHCO_3}{100 \ mg \ de \ muestra} \times 100$$

 $\%\;de\;pureza\;NaHCO_3=76.37\;\%$



7.4.5. CROMO TOTAL

Se prepara una solución de 0.1 mg/L de cromo III a partir de la sal Cr_2 (SO_4)₃ de la siguiente manera pesar 0.3769 mg/L Cr_2 (SO_4)₃ y se diluye a 1000 mL, se realiza el procedimiento descrito en 6.4.1 y se obtiene la absorbancia.

mg/L	Abs
0.1	0.055
0.1	0.056
0.1	0.055
Ppm	0.055

$$Fd = \frac{100}{25} = 4$$

$$mg/L \ Cr^{3+} = \frac{0.055 - 0.03738}{0.81123} \times 4$$

$$mg/L \ Cr^{3+} = 0.8688$$
 % de pureza $Cr_2(SO_4)_3 = \frac{mg/L \ Cr_2(SO_4)_3}{mg/L \ muestra} \times 100$

% de pureza
$$Cr_2(SO_4)_3 = \frac{0.3275 \ mg/L \ Cr_2(SO_4)_3}{0.3769 \ mg/L \ muestra} \times 100$$

% de pureza $Cr_2(SO_4)_3 = 86.89 \%$



Tabla 5. Porcentaje de pureza obtenido en el laboratorio.

NOMBRE DEL REACTIVO	PORCENTAJE DE PUREZA.
Sulfuro de sodio	49.13 %
Oxido de calcio	76.20 %
Cloruro de sodio	73.79 %
Bicarbonato de sodio	76.38 %
Cromo total	84.2 %



8. CONCLUSIONES.

- 1. Se determinó la pureza de los siguientes reactivos: Sulfuro de Sodio (Na₂S), Oxido de calcio (CaO), Cloruro de sodio (NaCl), Bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y sulfato de cromo Cr₂(SO₃)₄, para contribuir a los procesos de la producción del cuero y no consumir más reactivo químico de lo necesario y mejorar la calidad del producto.
- 2. Es necesario la asistencia técnica por personal cualificado durante el proceso del curtido para optimizar el proceso.
- 3. La tenería TEGUESA no cuenta con una báscula para pesaje de pieles, la adición de los reactivos químicos para el proceso de curtido de pieles debe realizarse con respecto al peso de las pieles a procesar. Es importante señalar que una vez que la piel ya ha adquirido su porcentaje de químicos, no sigue absorbiendo aunque su tiempo de retención en el agua de químicos sea mayor.
- 4. No cuentan con las condiciones adecuadas que garanticen la protección de reactivos químicos.
- En la tenería TEGUESA su proceso mayoritario es artesanal sin embargo es importante recalcar que realizan todas las etapas del proceso de curtido de cuero.
- En las etapas de pelambre y curtido es donde se genera mayor cantidad de desechos químicos, el cauce del rio chiquito y sus alrededores son los que reciben mayores impactos de esta actividad.
- 7. Se realizó un análisis FODA con el objetivo de contribuir a la mejora del proceso productivo e infraestructura de la tenería TEGUESA.



9. RECOMENDACIONES.

- 1. Implementar análisis de pureza para optimizar el proceso del curtido.
- 2. Compra de una báscula para pesaje de las pieles, contribuirá a mejor control del proceso y a mejorar la adición de reactivos químicos requeridos sin que existan excedentes, de esa manera plantear un procedimiento operativo para no trabajar de manera empírica.
- 3. Se debe realizar inversión en infraestructura, maquinarias, condiciones adecuadas para sus trabajadores para garantizar la competición de los productos elaborados
- **4.** Brindar higiene laboral a los trabajadores ya que se observó que carecen de materiales.
- 5. La tenería TEGUESA debe regirse por normas ambientales para controlar la adición de los insumos que les ayude a mejorar su calidad, su proceso y por ende, el impacto de su actividad
- **6.** Realizar estudios que incluyan la medición de otros parámetros de importancia contemplados en el decreto 33-95, tales como DBO Y DQO es decir demanda bioquímica del oxígeno y demanda química de oxígeno.
- 7. Reutilizar las aguas de pelambres y hacer un sistema de recuperación de cromo, para evitar contaminar más el rio chiquito.



10. BIBLIOGRAFIA.

- Decreto 33-95 disposiciones para el control de la contaminación provenientes de las descargas de aguas residuales domésticas, industriales y agropecuarias, 1995.
- 2. Ministerio del ambiente y los recursos naturales (MARENA).
- 3. Manual de buenas prácticas ambientales para el sector de las tenerías, elaborado por el centro de producción más limpia de Nicaragua en coordinación con la unidad de gestión ambiental MIFIC, junio 2008.
- 4. Diccionario terminológico de química.
- 5. Ley general del medio y los recursos naturales, ley 217 Nicaragua, 1996.
- **6.** Manual de buenas prácticas ambientales para el sector MYPYME- Tenerías (junio 2008).
- 7. Propuesta de una metodología de producción más limpia para el sector de las tenerías. (El Salvador ciudad universitaria Agosto 2008).
- Constitución política de Nicaragua y sus reformas, República de Nicaragua América central 2012.
- **9.** Ministerio de fomento industria y comercio (Nicaragua) junio 2007.
- 10. Miriam del Carmen Alegría Madrigal, Estimación del grado de agotamiento de productos químicos en los procesos de pelambre y curtido de pieles (Tesis), 1999.
- CIATEC, Guía para el manejo seguro de productos químicos usados en la industria curtidora. M



- **12.** Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales. APHA-AWWA-WPCF. Edición 17. Díaz de Santos 1992.
- 13. Norma ISO 14001. Sistemas de Gestión Ambiental.
- 14. Química Analítica, Skoog and West
- 15. Análisis Instrumental, Douglas R. Skoog sexta edición .



ANEXOS

Determinación del grado de pureza de Sulfuro de Sodio

Volumen de la muestra: 25 mL

Tiosulfato de Sodio Na₁SO₃: 0.02495 N

REPLICAS	Volumen gastado mL
1	18.5
2	18.2
3	18.0
Volumen Promedio	18.2



Determinación del grado de pureza de Oxido de calcio

Volumen de la muestra: 50 mL,

REPLICAS	Volumen gastado mL EDTA: 0.0117M
1	2.05
2	2.00
3	2.05
Volumen Promedio	2.03



Determinación del grado de pureza de Cloruro de Sodio

Volumen de la muestra: 50 mL

Nitrato Mercurio Hg(NO₃)₂: 0.010368 N

Blanco: 0.2

10.27 - 0.2 = 10.07

REPLICAS	V gastado mL
1	10.27
2	10.27
3	10.27
Volumen promedio	10.07



Determinación del grado de pureza del Bicarbonato de Sodio

Volumen de la muestra: 50 ml

Concentración del valorante: 0.1299 M

REPLICAS	V gastado mL
1	7.01
2	7.00
3	7.00
Volumen Promedio	7.00



Determinación del grado de pureza de cromo total

Curva de calibración de Cromo

mg/L	Absorbancia
0.1	0.119
0.25	0.242
0.4	0.367
0.6	0.525
0.8	0.687
1.0	0.845

a: 0.03738

b: 0.81123

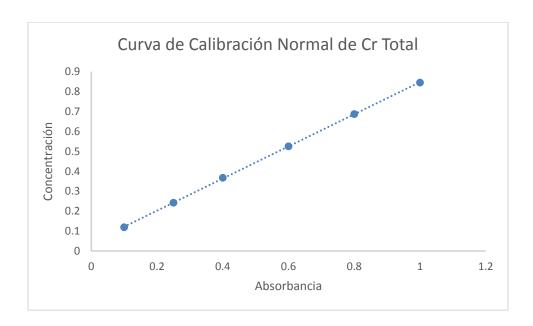
r²: 0.9999

LD: 0.014

LC: 0.047



Curva de Calibración





Límites máximos permisibles a cumplir en las tenerías internacionales.

Parámetro	Unidad	Expresión	Límites máximos permisibles DGNTI-COPANIT 39-2000	Limites máximo permisibles
рН	рН	рН	5.5 – 9	5.5-9
Grasas y aceites	mg/L	G y A	150	20
Cromo total	mg/L	[Cr]	10	5
Sulfuros	mg/L	S ⁻²	5	1
Sodio	mg/L	% Na	35	35



Operaciones para una mejor producción de cuero.

• Separación de desagüe

Para la mayoría de las curtiembres se sugiere la separación en dos líneas, una línea de desagüe que conduzca las aguas provenientes de las etapas de remojo, encalado, pelambre y descarnado y la otra línea que conduzca los efluentes provenientes de las etapas de desencalado, piquelado y curtido.

Con lo anterior se separan las aguas de ribera que cuentan con un alto contenido de carga orgánica y pH básico, de las del proceso de curtido que contienen pH acido y algunos compuestos que inhiben la degradabilidad de las aguas residuales por su condición tóxica como es el caso del cromo, los ácidos.

Beneficios: Permite un mejor aprovechamiento de subproductos como las grasas

Reuso del baño de remojo

La presente alternativa busca aprovechar el retiro manual de sal de las pieles para hacer varios reusos del baño de remojo. Lo que es posible, ya que la función de remojo es la de humedecer y recupera la flexibilidad de las pieles saladas.

Se sugieren tres reusos del baño de remojo, lo cual puede aumentar de conformidad con los resultados y experiencia del empresario.

Beneficios: Reducción del consumo de agua y del volumen de descarga de aguas residuales.

Reuso del baño de pelambre

Esta alternativa se formula, teniendo en cuenta únicamente los valores de agua, de cal y sulfuro de sodio, por tratarse de los insumos que representan mayor costo e impacto al medio ambiente.



Retirar y filtrar la solución de pelambre para luego almacenarla en un tanque. En el filtro se retiene el pelo y demás sólidos suspendidos resultantes del proceso de pelambre, con lo que se estaría removiendo una alta carga contaminante, ya que la etapa de pelambre es una de las que más cargas aportan.

Beneficios: Ahorro de agua y de insumos químicos, reducción de la DBO por la detención del pelo filtrado.

Aprovechamiento de los residuos de descarne.

La operación de descarne involucra la remoción de los tejidos adiposos, subcutáneos, musculares y el sebo adherido a la cara interna de la piel, para permitir una penetración más fácil de los productos curtientes.

Con esta recuperación se puede obtener una ganancia económica ya que las grasas del cuero pueden ser utilizadas para la fabricación de jabones y cosméticos.

Beneficios: se disminuye el aporte de grasas, DBO, a la fuente receptora.

Reuso del baño del curtido

Generalmente el baño de curtido es mucho menor que el de pelambre, sin embargo por la importancia toxicológica y económica del cromo, su recuperación tienes grandes connotaciones.

El baño es almacenado en un tanque en concreto o plástico, previo el paso de este por un tamiz de malla fina (0,5 mm) para la retención de los sólidos. Teniendo especial cuidado porque la malla fina o tamiz este construida o revestida en un material que resista la acción corrosiva del baño a tratar, se recomienda el uso de acero inoxidable.

Beneficios: Ahorro de la sal de cromo, Reducción de las cargas acidas y toxicas descargadas al rio chiquito.





Reactivo químico Bicarbonato de Sodio utilizado en la tenería Teguesa. Foto 1



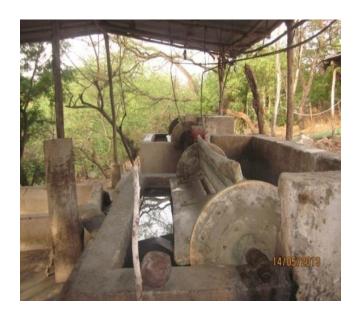
Reactivo Químico Sulfato de cromo III utilizado en la tenería Teguesa. Foto 2



Reactivo químico Oxido de Calcio utilizado en la tenería Teguesa. Foto 3



Bodega donde almacenan el cido sulfúrico en la tenería Teguesa. Foto 4



Etapa de pelambre en la tenería Teguesa. Foto 5



Etapa de Curtido en la tenería Teguesa. Foto 6

Etapa de Curtido y piquelado en la tenería Teguesa. Foto 7, 8, 9











Máquina de Ablandado en la tenería Teguesa. Foto 10, 11



Proceso de secado del cuero en la tenería Teguesa. Foto 12



Máquina para dividir el cuero en la tenería Teguesa. Foto 13



Máquina para planchar el cuero en la tenería Teguesa. Foto 14



Cuero listo para la exportación en la tenería Teguesa. Foto 15

Recortes de cuero en la tenería Teguesa. Foto 16

