



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS
Y DESIGNACION DE DIRECTOR DE TESIS

México, D.F. a 22 de Septiembre del 2004

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIT en su sesión ordinaria No. 09 celebrada el día 22 del mes de Septiembre conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

González Cabuto Berania
Apellido paterno materno nombre

Con registro: B

0	3	1	3	2	3
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de: Maestría en Ciencias en Ingeniería Textil

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
"Efecto del tratamiento de estirado en el Pretant y otras propiedades físicas de la piel"

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

A)Determinación de las características elásticas y plásticas de la piel, ensayos dinamométricos y el pretant. B)Microscopía óptica y análisis de imagen. C) Estudio de las curvas de relajación, para poder determinar el comportamiento de los diferentes componentes estructurales de la piel.

2.- Se designa como Director de Tesis al C. Profesor:
Dr. Agustí Marsal Monge/ M. en C. Guadalupe Nuñez Robles

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:
IIQAB CSIC/ SEPI ESIT IPN

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

El Director de Tesis

Dr. Agustí Marsal Monge.

El Codirector de Tesis

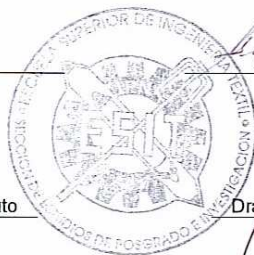
M. en C. Guadalupe Nuñez Robles

El Aspirante

Ing. Berania Gonzalez Cabuto

El Presidente del Colegio

Dra. Ing. Arja María Islas Cortes





INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 9 del mes de Agosto del 2005 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIT para examinar la tesis de grado titulada:
"Efecto del tratamiento de estirado en el Pretant y otras propiedades físicas de la piel"

Presentada por el alumno:

<u>González</u>	<u>Cabuto</u>	<u>Berania</u>							
Apellido paterno	materno	nombre(s)							
			Con registro: B	0	3	1	3	2	3

aspirante al grado de:

Maestría en Ciencias en Ingeniería Textil

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de tesis

Dr. Agustí Marsal Monge

M. en C. Guadalupe Nuñez Robles
(Co-director)

Dr. Ing. Arún R. Naik Kardile

Dr. Ing. Gabriel Guillén Buendía

Dra. Ing. Ana María Islas Cortes



EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dra. Ing. Ana María Islas Cortes



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS.

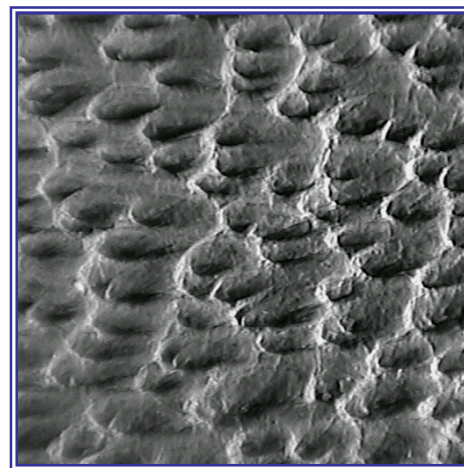
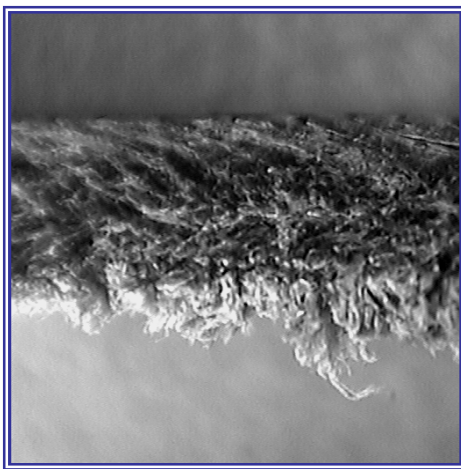
En la Ciudad de México el día 9 del mes de agosto del año 2005, la que suscribe Berania González Cabuto, alumna del programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Textil con número de registro BO31323 adscrita a la Escuela Superior de Ingeniería Textil, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Agustí Marsal Monge y Codirección de la M. en C. Guadalupe Nuñez Robles, cede los derechos del trabajo titulado "Efectos del tratamiento de estirado en el Pretant y otras propiedades físicas de la piel" al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académico y de investigación.

Los usuarios de la información no pueden producir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección gbcabutto@hotmail.com ó beranya29@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Berania González Cabuto



**“Efecto del tratamiento de estirado en el Pretant
y otras propiedades físicas de la piel”:**



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

“MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA TEXTIL”

DIRECTOR:

DR. AGUSTÍ MARSAL MONGE

CODIRECTOR:

M. EN C. GUADALUPE NUÑEZ ROBLES

PRESENTA:

ING. BERANIA GONZÁLEZ CABUTO

Agradecimientos
Agradecimientos

AGRADECIMIENTOS.

Esta tesis de maestría se realizó gracias al vínculo entre el Instituto Politécnico Nacional (IPN), la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC) y el Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona (IIQAB) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

DR. AGUSTÍ MARSAL (CSIC)

Agradezco su aceptación, dirección, apoyo total, continuidad y confianza para realizar este proyecto, así como el ánimo, atenciones y enseñanza que hicieron de esta estancia una experiencia muy agradable.

DR. ALBERT MANICH BOU (CSIC)

Gracias por su apoyo total, dirección, confianza, tiempo, paciencia, orientación y sobre todo la dedicación para facilitar el aprendizaje continuo, no sólo en la realización de este proyecto sino en toda esta agradable estancia.

DRA. M. DOLORS DE CASTELLAR BERTRAN (CSIC)

Por su aceptación, apoyo total, hospitalidad, orientación, confianza, enseñanza e interés continuo con grandes aportaciones para hacer posible este proyecto, haciendo gracias también a sus atenciones una estancia muy agradable.

DR. ARUN NAIK KARDILE (UPC)

Agradezco su aceptación para el desarrollo de este proyecto, su orientación, atenciones y apoyo en la Universidad Politécnica de Cataluña.

DRA. ANA MARÍA ISLAS CORTES Y DR. GUILLÉN BUENDÍA(IPN)

Que con su apoyo, orientación y confianza hacen posible el crecimiento de la sección de posgrado de la Escuela Superior de Ingeniería Textil del Instituto Politécnico Nacional.

M. EN C. GUADALUPE NUÑEZ(IPN)

Por su apoyo, orientación, enseñanza y confianza para la elaboración de este proyecto.

DR. RAÚL RICARDO DIAZ(IPN)

Director de la Escuela Superior de Ingeniería Textil del Instituto Politécnico Nacional.

DR. LUIS H. FABILA CASTILLO(IPN)

Coordinador General de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Politécnico Nacional.

CSIC-DEPARTAMENTO DE ECOTECNOLOGÍAS

Conxita, Rosita y Carmelita, gracias por su gran apoyo, enseñanza, aportaciones, ánimo constante, atenciones y amistad...

Ing. Ramón Saurí, Ing. Josep Carilla y Dr. Jaime Cot, agradezco su apoyo, interés, atenciones y ánimo constante...

Amelia, Fina, María, Montse, Sarita y Eduard (por platicar conmigo), gracias por su ánimo constante y amistad...

Dr. Luis Jullí y Dr. Miguel Vendrell, agradezco su interés, atenciones y enseñanza en cada una de sus conversaciones...

Por estos motivos y más en general agradezco al CSIC el apoyo y esta agradable estancia...

Dedicatorias

DEDICATORIA.

Principalmente agradezco a Dios por colmarme de bendiciones y hacer posible mi crecimiento personal y profesional...

A mis queridos Padres...

Arturo y Ma. Luisa las bendiciones más grandes de mi vida...

Quienes incondicionalmente con su cariño, dedicación, cuidados, esfuerzo, experiencia y confianza me han orientado, enseñado y apoyado en cada etapa de mi vida y a cualquier distancia para poder lograr ser lo que soy...

A mis queridos hermanitos...

Carlitos...

Gracias por ser parte de mi vida, por tu madurez, apoyo, entusiasmo, cariño y confianza a cualquier distancia...

Arturín y familia...

Arturín, gracias por tu apoyo, cariño y orientación, por que gracias a Dios están creciendo nuestras alegrías con mi sabrinita y mi cuñada Claus...

A mis queridas familias González y Cabuto...

Por su apoyo y cariño en cada etapa de mi vida y a cualquier distancia...

A mis amigos...

A Kary, Karla, Marthiux, Lucy, Tony y David, por su gran apoyo y amistad antes, durante y después de esta agradable estancia en España...

Sobre todo a ti Hugo G. R. H. por tu gran apoyo en todo... Gracias... TAM...

También agradezco a mis queridos amigos que he conocido en diferentes etapas de mi vida, que a cualquier distancia siempre han estado conmigo y que en este momento están leyendo estas líneas...

A mis profesores...

Que en diferentes etapas de mi vida al compartir sus conocimientos, experiencia y tiempo han contribuido a mi formación profesional y personal...

A mi querido Instituto Politécnico Nacional especialmente a la Escuela Superior de Ingeniería Textil...

 ÍNDICE.

AGRADECIMIENTOS.

DEDICATORIA.

RESUMEN

ABSTRACT.

GLOSARIO.

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	7
2.1. LA PIEL.....	7
2.1.1. Partes de la piel.....	7
2.1.2. Estructura de la piel.....	11
2.1.3. Propiedades físico-químicas de la piel.....	13
2.1.4. Principales tipos de pieles.....	15
2.1.5. Composición química de la piel vacuna.....	20
2.1.6. Calidad de las pieles.....	25
2.2. PROCESO DE FABRICACIÓN DEL CUERO.....	28
2.2.1. Recepción y almacenaje de las pieles.....	29
2.2.2. Operaciones de ribera.....	29
2.2.3. LA CURTICIÓN.....	37
2.2.4 OPERACIONES POSTERIORES AL CURTIDO.....	41
3. JUSTIFICACIÓN.....	45
4. OBJETIVOS.....	49
5. DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS ELÁSTICAS Y PLÁSTICAS DE LA PIEL, ENSAYOS DINAMOMÉTRICOS Y EL PRETANT.....	52
5.1. GENERALIDADES.....	54
5.1.1 Factores que influyen en la elasticidad-plasticidad.....	55
5.2. MÉTODO.....	58
5.3. MATERIAL.....	62
5.4. EQUIPO	65
5.5. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	68
5.5.1. Estudio de la influencia de las condiciones de ensayo, de los tratamientos de atemperado y estirado sobre la elasticidad y plasticidad.....	68
5.5.2. Estudio de las condiciones de estirado.....	83
5.5.3 Incremento permanente de dimensiones.....	106

6. MICROSCOPIA ÓPTICA, PROCESO DE CAPTURA Y ANÁLISIS DE LAS IMÁGENES.....	108
6.1. GENERALIDADES.....	110
6.2. MÉTODO.....	111
6.2.1. Proceso de captura y análisis de imagen.....	111
6.2.2. Organigrama de trabajo.....	113
6.3. MATERIAL.....	114
6.3.1. Características de las muestras analizadas en el MIP4.....	114
6.4. EQUIPO	115
6.5. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	116
6.5.1. Reportaje de las imágenes-análisis visual comparativo.....	118
7. ESTUDIO DE RELAJACIÓN.....	125
7.1. GENERALIDADES.....	127
7.1.1. Relajación de esfuerzos.....	127
7.1.2. Modelos mecánicos, espectro de tiempos de relajación y retardo.....	128
7.2. MÉTODO.....	131
7.3. MATERIAL.....	133
7.4. EQUIPO	134
7.5. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	137
8. CONCLUSIONES.....	148
9. RECOMENDACIONES.....	152
10. BIBLIOGRAFÍA.....	156
11. RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS.....	160
12. ANEXO	167

Resumen
Resumen

RESUMEN.

En este trabajo, se abordan los ensayos dinamométricos relacionados con las propiedades elásticas y plásticas del cuero, recordando los trabajos de Grassman y su ciclo de histéresis, para ver qué relación hay entre los procesos del cuero y los resultados obtenidos sobre estas propiedades. Para ello, se parte de cuatro tipos distintos de piel bovina, curtida al cromo y engrasada suministrada por Curtidos Mare Nostrum que se diferencian fuertemente en sus procesos de recurtición, secado y mecanizado y que fueron sometidos a diferentes tratamientos de estirado.

Partiendo de los conceptos básicos en relación a la piel, propiedades y características, se han efectuado los siguientes estudios:

1.- Determinación de las características elásticas y plásticas de la piel, ensayos dinamométricos y el pretant. Evaluación de la influencia de las condiciones de ensayo, los tratamientos de atemperado y estirado sobre la elasticidad y plasticidad.

2.-Microscopía óptica y análisis de imagen, para analizar algunas características de la piel, con el fin de recolectar información cualitativa, cuantitativa y estructural a partir de las imágenes obtenidas.

3.-Estudio de las curvas de relajación, para poder determinar el comportamiento de los diferentes componentes estructurales de la piel a causa de la tensión y en función de las condiciones de ensayo y de proceso.

Se han realizado estudios para determinar el confort por medio de ensayos dinamométricos y el pretant. Dado que en la fabricación de curtidos la compra de la materia prima se realiza fundamentalmente a peso, mientras que la venta del producto acabado generalmente se hace por área, cualquier proceso que consiga incrementar el rendimiento en superficie tiene un gran interés económico. Este hecho confirma la importancia de los estudios realizados en este trabajo.

Se ha relacionado la conducta a la relajación de las diferentes pieles estudiadas y sus características elásticas y plásticas con propiedades tales como sujeción, adaptabilidad y recuperación y con la forma que inciden en el confort. Estas características se han estudiado en función de los procesos de acondicionado y secado de la piel.

Abstract
Abstract

ABSTRACT.

In order to evaluate the existing relationship between the operations of leather processing and the elastic and plastic properties of leather, several dynamometric tests have been carried out in this work taking into account Grassman's works, mainly his hysteresis cycle. To this end, we have taken four different articles of tanned and fatliquored bovine leather provided by Curtidos Mare Nostrum, which strongly differ in their processes of retanning, drying and mechanization, and that have been subjected to different stretching treatments.

Starting from the basic concepts related to the skin, properties and characteristics, the following studies have been carried out:

1. Determination of the elastic and plastic characteristics of the leather, dynamometric tests and the pretant. Evaluation of the influence of the leather process conditions and that of conditioning and stretching treatments on elasticity and plasticity.
2. Optical microscopy and image analysis to gather qualitative, quantitative and structural information from the images of the studied materials with the aim of studying some of their characteristics.
3. Study of the relaxation curves to determine the behaviour of the different structural components of the hide because of the stress as a function of test and process conditions.

Studies have been performed to determine the comfort by means of dynamometric tests and the pretant. Given that in leather production the raw material is bought by weight and the finished product is sold by area, any process focussed to increase the yield area is of paramount economic interest. Consequently, this fact emphasizes the importance of the studies carried out in this work.

The behaviour of the studied hides on relaxation and their elastic and plastic characteristics has been related with properties such as fitting, adaptability and recovery and with the way that they affect to comfort. These characteristics have been studied as a function of the conditioning and drying processes of the hides.

Glosario
Glosario

GLOSARIO.

Acabado del cuero:

Tratamientos que van dirigidos a proporcionar mejoras, propiedades especiales, basadas en el tratamiento superficial del cuero para darle el aspecto final con el cual es comercializado.

Albúmina:

Miembro de un grupo de proteínas simples, solubles en agua y soluciones de sal, coagulado por calor, presentes en tejidos de animales, vegetales ó fluidos.

Basicidad:

Relación de cromo presente en un licor de cromo trivalente y los radicales ácidos asociados con el.

Calero:

Consiste en una hidrólisis de proteínas que produce un aflojamiento de la estructura fibrosa del colágeno, dicho en otras palabras, el calero “vacía la piel”.

Colágeno:

Sustrato fundamental aportado por la piel para la obtención del cuero, es el principal constituyente cuantitativo de la piel en estado fresco, es decir, al salir del animal.

Crupón:

Es la parte más homogénea, compacta y valiosa, tiene un peso aproximado del 45% del total de la piel fresca.

Cuello:

Parte de la piel que presenta muchas arrugas y tiene un peso aproximado del 25 % del total de la piel.

Cuero:

Se refiere a la piel de un animal maduro o plenamente desarrollado, de gran tamaño cuando ha sido curtida para evitar su putrefacción. Cuando se utiliza con este sentido, puede complementarse con el nombre del animal, tipo de curtido, uso, etc., por ejemplo cuero de vaca; cuero de buey; cuero para correas; cuero de curtición vegetal, etc.

Curtición:

Tiene como objetivo principal conseguir una estabilización del colágeno respecto a los fenómenos hidrolíticos causados por el agua y/o enzimas además de dar a la piel una resistencia a la temperatura superior a la que tiene en estado natural, puede existir la curtición con extractos vegetales, con cromo y otros metales o productos.

Descarnado:

Esta operación se realiza después del remojo, consiste en limpiar el lado carne de la piel de restos de carne y grasa que puedan haber quedado en ella.

Desencalado:

Operación en la cual se elimina a los álcalis en los líquidos presentes en los espacios interfibrilares e hidróxido cálcico precipitado entre las fibras de la piel.

Desengrase:

Operación realizada siempre por lo general en pieles bovinas, ovinas y porcinas que contienen cierto % de peso seco de grasa natural desigualmente repartido para eliminar en parte esta grasa propia de la piel.

Engrase:

En esta operación, se lubrican las fibras del cuero con el objetivo de obtener un cuero que no se rompa al secarlo y que presente flexibilidad y tacto adecuados.

Embadurnado:

Mezcla pálida, acuosa depilatoria aplicada al lado de la carne de la piel, para aflojar el vello.

Ecurrido:

Consiste en hacer pasar el cuero entre dos cilindros rodeados de fieltro que presionan la piel provocando la salida del baño residual de curtición situado entre las fibras. La humedad del cuero escurrido es aproximadamente de un 60 %.

Faldas:

Son las partes más irregulares y fofas y tienen un peso aproximado del 30 % del total de la piel.

Marroquinería:

Fabricación de artículos con cuero como cinturones, bolsos, etc.

Neutralización:

Tratamiento con agua y sales alcalinas para evitar la crispación de la flor y posibles precipitaciones de cromo. Se regula la penetración y el pH final según el artículo deseado.

Olificación:

La condensación de complejos hidroxilo a más grandes por la unión de iones metálicos por medio de puentes OH entre ellos; favorecido por calentamiento.

Piel:

Término genérico que significa la cubierta exterior de un animal. También se denominan así, las pieles de peletería curtidas y acabadas con su pelo.

Píquel:

Tratamiento de pieles con soluciones salinas y ácidas en el mismo baño que impide la acción de las enzimas del rendido y prepara la piel para la curtición.

Polifosfatos:

Se emplean como precurtientes y recurtientes, basándose en el hecho de que a pH ácidos se forman polifosfóricos que tienen poder curtiente, son muy enmascarantes y compatibles, tanto con el cromo como con el vegetal.

Proteolisis:

La rotura de una proteína por acción de enzimas.

Rendido:

Operación que tiene como objetivo el aflojamiento de la estructura del colágeno mediante la adición de enzimas proteolíticas.

Sintan:

Agente curtiente sintético o artificial.

Rebajado:

Operación que consiste en hacer pasar la piel entre dos cilindros mecánicos, de los cuales uno es liso, mientras el otro tiene cuchillas en forma de "V" que cortan sacando viruta del cuero.

Recurtición:

Operación en la que se introducen diferentes sustancias en el cuero ya curtido por lo que se intenta modificar ciertas propiedades como el tacto, el relleno, la firmeza, capacidad de teñido, resistencia al sudor, etc.

Secado:

Esta operación se encarga de evaporar el agua que contiene los cueros. Según el tipo de curtido y el producto final deseado ya sea por métodos mecánicos o manuales, por ejemplo: al aire libre, en cámara y tunel, por bomba de calor, pasting, secoterm, vacío, etc.

Tiff:

Formato de archivo de imagen. (Tag Image File).

Tintura:

Operación que sirve para cambiar el color que tiene el cuero debido a los productos curtientes. El color obtenido después de teñir, se puede modificar en el engrase, teniéndolo en cuenta para el producto final deseado.

1. Introducción

1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN.

La comodidad, más conocida en nuestra jerga profesional como CONFORT, se logra con unas buenas propiedades mecánicas y fisico-químicas de los materiales. En relación a las primeras, las características de elasticidad-plasticidad son determinantes.

Con los ensayos dinamométricos podemos interpretar el fenómeno de histéresis el cual se produce cuando el material presenta una deformación permanente. ^[3]

Se puede decir que la valoración del pretant o histéresis se obtiene por la comparación entre la deformación experimentada por la piel en sus 3 etapas:

- 1.-Deformación reticular.
- 2.-Deformación elástica.
- 3.-Deformación destructiva.

Durante su fase de tracción y de retracción a distintos niveles de cargas. Con este ensayo también podremos conocer directamente la influencia de la deformación inmediata, la deformación diferida, la histéresis en sus dos ciclos, la recuperación elástica inmediata y diferida en diferentes condiciones de carga, dirección, atemperado y estirado además de otras condiciones propias del tratamiento de estirado como son el tiempo, el área y la temperatura. ^[23]

En la relación al incremento de área-calidad, se debe tener en cuenta un buen conocimiento de cómo el cuero responderá a la aplicación de tensiones ya que esto influye sobre las propiedades físicas del cuero final producido, lo cual interviene en su calidad.

Con el conocimiento de diferentes modelos mecanísticos para el estudio de relajación servirán para representar el comportamiento que se producen a los distintos niveles de organización del cuero.

Durante su fabricación, el cuero semiprocesado (wet-blue) está sometido a diversos grados de tensión mecánica en el transcurso de varias operaciones tales como el escurrido a máquina el repasado, el pinzado y el ablandado. Esta tensión da lugar a un estiramiento del cuero lo que influye indudablemente sobre el área final, lo cual es de gran importancia para el curtidor.

Con el fin de optimizar la relación incremento de área-calidad es importante tener un buen conocimiento de cómo el cuero semiprocesado responderá a la aplicación de estas tensiones y de cómo estas influyen sobre las propiedades físicas del cuero final producido.

Cuando los materiales viscoelásticos son estirados por medio de tensiones y luego se liberan, no recuperan inmediatamente sus dimensiones originales sino que retienen una cierta proporción del estiramiento inicial, que es lo que se llama “deformación”. Así, consideremos una muestra de una longitud inicial L_0 que se estira hasta que su longitud sea L_i y que se mantiene estirada durante un cierto espacio de tiempo. Al liberar la muestra, esta se encoge hasta una longitud L_f .

La “deformación” viene definida por:

$$\% \text{ Deformación lineal} = [(L_f - L_0)/(L_i - L_0)] \times 100$$

En un primer trabajo, Wright y Attenburrow [21] determinaron la influencia de la proporción de estiramiento aplicado a muestras “wet – blue” sobre la deformación permanente producida. Encontraron que la relación deformación/estiramiento aplicado no era lineal y que cuando el cuero “wet-blue” se estiraba alrededor de un 5 % se producía un cierto grado de deformación. Esta deformación se reducía con el tiempo y, por debajo de un valor crítico del estiramiento aplicado, caía a aproximadamente cero en diez minutos. Este valor crítico de estiramiento aplicado estaba asociado con el punto de inflexión de la curva tensión-estiramiento, de modo que por encima de este valor se producía una deformación permanente más duradera debido a que las fibras de colágeno habían estado estiradas.

En otro trabajo, los mismos autores Wright y Attenburrow [23] examinaron la influencia del secado en condiciones de estiramiento sobre la deformación permanente y sobre las propiedades mecánicas de cuero semiprocesado. Para ello, cortaron muestras de cuero “wet-blue” las sometieron a diferentes grados de elongación y las dejaron secar estando estiradas. Encontraron que, en estas condiciones, se produce una deformación permanente elevada debida a la formación de adhesiones/reticulaciones que se originan durante el secado. Esta deformación no se reduce de forma notoria al rehumectar y los cueros así producidos son tanto más rígidos cuanto mayor es el estiramiento aplicado. Confirmaron también que el cuero secado estando estirado tiene una menor elongación a la rotura debido a la deformación previa de la red fibrosa. Debido a la formación de un mayor número de adhesiones que tiene lugar al secar en condiciones de estiramiento, la capa de flor es más rígida que la del corium.

O’Leary y Attenburrow [23] midieron la energía de desgarro y la sensibilidad a la entalladura para evaluar la resistencia de los dos principales estratos del cuero, la flor y el corium. Observaron que la capa de flor es menos resistente que el corium ya que solo tenía el 20 % de la energía de desgarro de esta. Asimismo, confirmaron que la resistencia de la flor era considerablemente más sensible a la presencia de cortes agudos en las probetas. Los autores sugirieron que estas diferencias de resistencia entre los dos estratos del cuero estaban asociadas a la mayor capacidad que tiene la estructura fibrosa de la capa del corium en impedir la propagación del desgarro.

Ya se ha indicado anteriormente que el secar al cuero semiprocesado estando estirado es una manera muy eficaz de provocar un incremento permanente de sus dimensiones, es decir, de su área ^[22]. Sin embargo, la experiencia indica que el secado del cuero en estas condiciones puede producir un incremento no deseado de su dureza (o rigidez). Debido a que la bibliografía era más bien escasa en cuanto a trabajos publicados que trataran de la relación cuantitativa existente entre grado de estiramiento aplicado durante el secado y dureza/blandura del cuero resultante, Sturrock y Col. ^[25] determinaron el módulo de flexión de cuero bovino curtido al cromo secado bajo condiciones de estiramiento uniaxial en función del porcentaje de estiramiento aplicado durante el secado y del ángulo θ formado entre la muestra de ensayo y el eje de estiramiento aplicado (eje largo de la muestra).

Los autores demostraron que el módulo de flexión dependía fuertemente tanto del porcentaje de estiramiento aplicado como del ángulo θ y que esta dependencia estaba directamente relacionada con los cambios en la orientación de las fibras producidos por la acción del estiramiento aplicado durante el secado.

2. Antecedentes

2. Antecedentes

2. ANTECEDENTES.

2.1 LA PIEL

La piel es la estructura externa del cuerpo de los animales. Es una sustancia heterogénea, formada por varias capas superpuestas y cubierta con pelos o lana. Las funciones de la piel son:

- ✓ Protección (función principal)
- ✓ Regulación de la temperatura corporal.
- ✓ Eliminación de las sustancias de desecho
- ✓ Albergar órganos sensoriales que permiten la percepción de sensaciones térmicas, táctiles y sensoriales.
- ✓ Almacén de sustancias grasas.

En la piel se ven reflejadas muchas características importantes del animal como la edad, el sexo, la dieta, el estado de salud, etc. ya que responde claramente a los cambios fisiológicos del animal. ^[1]

2.1.1. Partes de la piel.

La parte superior de la piel se llama “flor” y la inferior “carne”, cuando la piel se divide en dos capas, la piel inferior se llama “serraje” y la superior “flor”. A la piel desollada se le puede llamar “piel fresca” o “piel en verde”, una piel se puede diferenciar principalmente en tres partes: (Figs. 1-2)

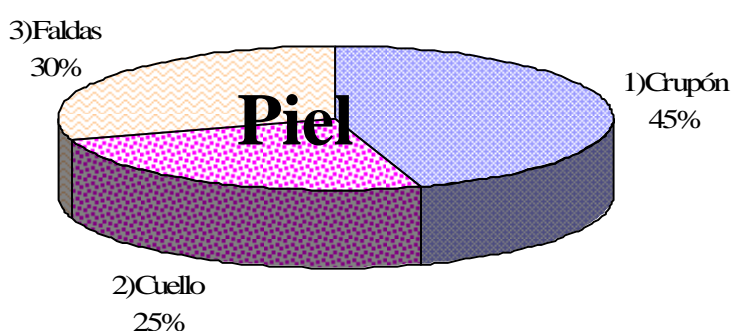


Fig. 1 Porcentaje de las principales partes en que se divide la piel.

1) Crupón:

Es la parte más homogénea, compacta y valiosa. Tiene un peso aproximado del 45 % del total de la piel fresca, esta parte se comercializa por lo general por cortes a la mitad, siguiendo el espinazo.

2) Cuello:

Parte de la piel que presenta muchas arrugas y tiene un peso aproximado del 25% del total de la piel fresca.

3) Faldas:

Son aquellas partes más irregulares y fofas que tienen un peso aproximado del 30% total de la piel fresca.

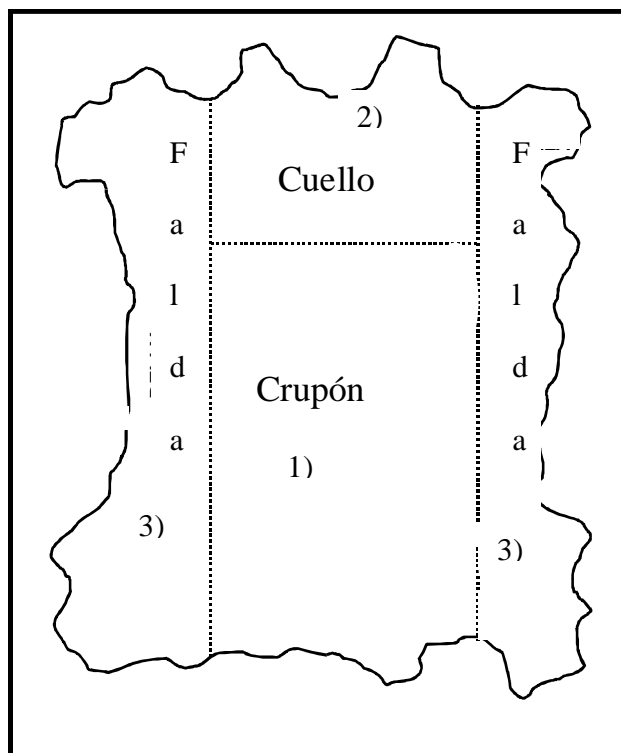


Fig. 2 División de la piel

2.1.2 Estructura de la piel

La estructura histológica de la piel varía de una especie a otra, e incluso se pueden encontrar diferencias en el mismo animal en función de la parte de la piel que se haya tomado como muestra. Los factores que tienen mayor influencia en dichas diferencias son la raza, las regiones de procedencia, las condiciones de crianza, etc. A pesar de estas diferencias la estructura de la piel es semejante en ovinos, bovinos y equinos.

Se distinguen las siguientes capas (desde el exterior hacia el interior) (Figs. 3-4):

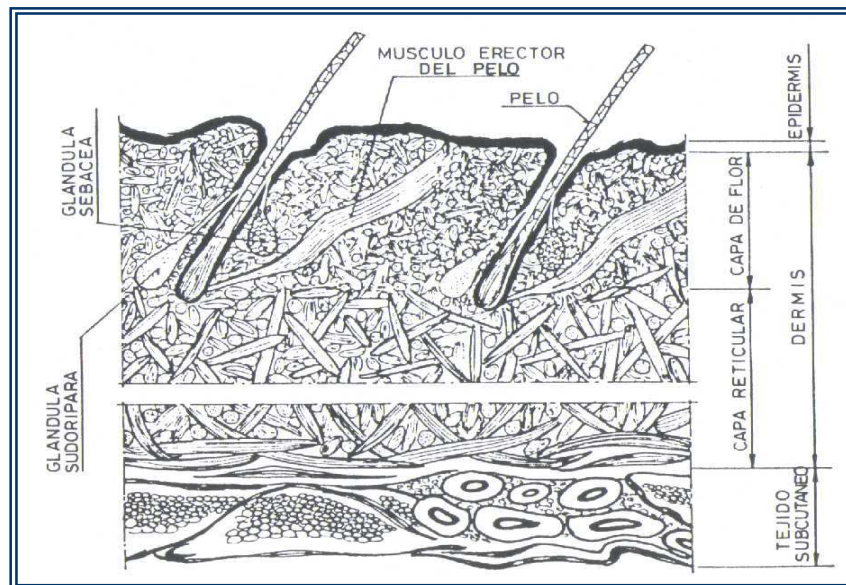


Fig.3 Estructura de la Piel

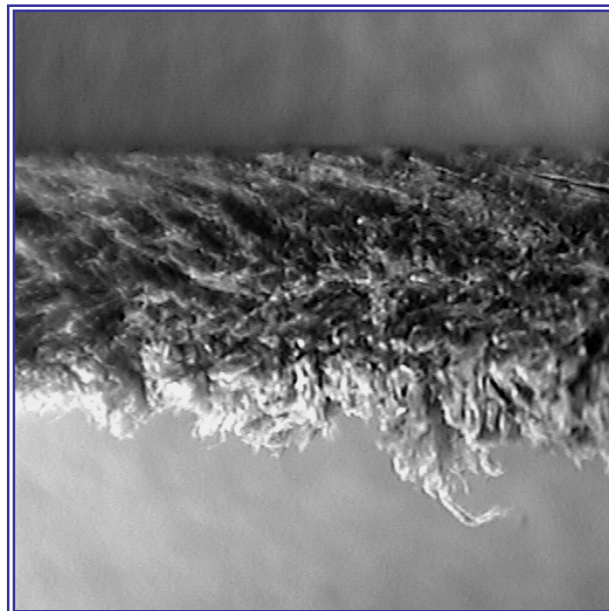


Fig. 4 Imagen de un corte transversal de una piel bovina.

a) Epidermis:

Capa delgada y estratificada (1% del espesor de la piel). Se elimina en la curtición durante la etapa de apelmbrado. Consta de diferentes capas:

1.-*Capa córnea:*

A partir de la capa granular, las células se van secando y aplastando (forma de escamas). En la capa córnea las células ya están muertas. Este proceso degenerativo se denomina **queratinización**. Durante la vida del animal, la capa córnea se va desprendiendo en forma de láminas que van siendo reemplazadas por otras células que están por debajo.

2.-*Capa granular:*

Presenta un desarrollo variable, presenta menor grosor que la capa basal y es la capa a partir de la cual comienza a darse la degeneración de los núcleos.

3.-*Capa basal (de Malpighi):*

Está formada por células vivas de poca resistencia. A partir de esta capa se originan todas las producciones epidérmicas (pelo, lana, uñas, pezuñas) y los gránulos de melanina.

La epidermis se encuentra separada de la dermis por la membrana hialina. (Fig. 5)

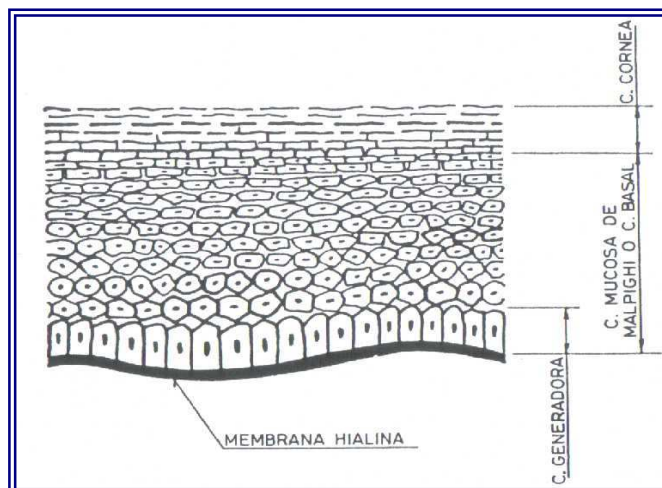


Fig.5 Capas de la epidermis

b) Dermis:

Es la parte principal y más resistente de la piel (84% del espesor de la piel). Es la parte aprovechable en la fabricación del cuero. La dermis está constituida por fibras colagénicas entrecruzadas, de aquí que su función principal sea la sujeción. Consta de diferentes capas:

1.-Capa flor (o papilar):

Desde membrana hialina hasta la base de los folículos pilosos. Está formada por un entretrejido de fibras con una orientación perpendicular a la superficie de la piel; las fibras son finas y apretadas, formando un empaquetamiento muy compacto. Desde el punto de vista químico contiene fibras de colágeno y elásticas. Además contiene: capilares sanguíneos, glándulas sudoríparas y sebáceas, folículos pilosos, nervios sensoriales, etc. Es la capa que condiciona el aspecto del cuero acabado.

2.-Capa reticular:

Se extiende a partir de la base de los folículos pilosos. Contiene fibras gruesas y fuertes entrecruzadas que le confieren aspecto de red. Su componente principal es el colágeno. Es predominantemente fibrosa, aunque además contiene vasos sanguíneos y nervios.

3.-Tejido subcutáneo:

Es la capa que asegura la unión con el cuerpo del animal. Constituye el 15% del espesor de la piel. Se elimina en la operación de descarnado. Consta de fibras largas dispuestas paralelamente a la superficie de la flor, entre las que hay células grasas.^[1]

2.1.3 Propiedades físico-químicas de la piel:

La piel contiene un elevado número de grupos ionizables ácidos (ácido aspártico, glutámico) y básicos (lisina, arginina, hidroxilisina). Esto provoca que al sumergir la piel en baños ácidos o básicos, reaccione con ambos, dando lugar al fenómeno de hinchamiento. Además, debido a la naturaleza proteica del colágeno, se puede producir una modificación en su estructura molecular y, en consecuencia, ocasionar cambios en las propiedades de la proteína original, dando lugar al fenómeno de desnaturalización térmica o química.

❖ Punto isoeléctrico

La carga global de la piel varía según pH del baño en el que se encuentra debido a su carácter anfótero. El valor de pH intermedio en el que la carga global de la piel es nula se denomina punto isoeléctrico. (Fig. 6)

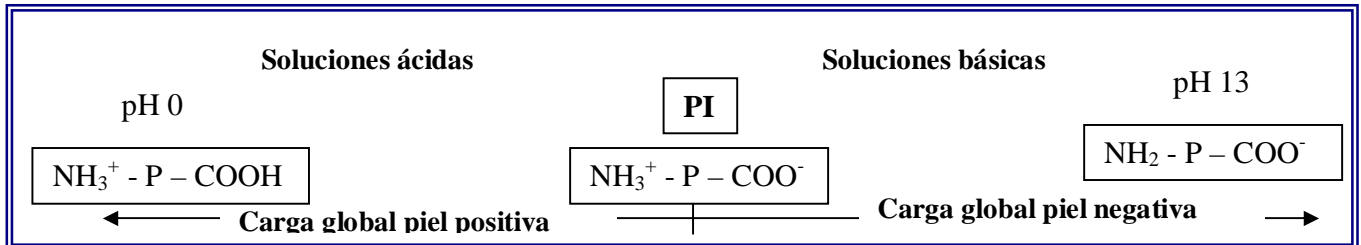


Fig. 6 Cargas globales de la piel.

En su punto isoeléctrico la piel presenta:

- Mínimo poder de hinchamiento
- Mínimo poder de combinación con ácidos y bases
- Mínimo valor de presión osmótica
- Mínimo potencial de membrana
- Mínima viscosidad

❖ Hinchamiento

El hinchamiento de la piel se produce al sumergir ésta en soluciones. Puede ser:

- a) Liotrópico: sales neutras rompen enlaces de hidrógeno entre cadenas polipeptídicas por lo que la estructura interna del colágeno se debilita. La piel permanece blanda. El hinchamiento liotrópico deja un cierto grado de hinchamiento irreversible.
- b) Osmótico: ácidos o álcalis minerales. La piel es translúcida, turgente y elástica. El hinchamiento osmótico es reversible.

❖ Desnaturalización

Es la pérdida de la conformación nativa que tienen las proteínas. La desnaturalización del colágeno puede ser térmica (a la temperatura de contracción T_c las fibras pueden sufrir una contracción de hasta el 35% de su longitud) o química. En ambos casos, se desmorona la estructura rígida de la protofibrilla y se transforma en una mezcla compleja de cadenas polipeptídicas flexibles en forma de ovillo. La hidrólisis de la proteína es la ruptura de la cadena en polipéptidos, en cambio su desnaturalización en la desorganización de su estructura molecular. ^[8]

2.1.4. Principales tipos de pieles

Se ha descrito de una manera general la estructura correspondiente a una piel vacuna; ahora bien, dentro de cada especie animal en particular, la estructura y la proporción relativa de las diferentes capas de la piel pueden variar considerablemente. Además, las pieles difieren en su estructura, para una misma especie, debido a una serie de factores como son: su modo de vida, estación del año, edad, crianza, etc. El sexo y la edad tienen tanta influencia sobre las características de la piel como la tiene sobre otros cambios físicos y corporales.

En la industria de tenería se utilizan principalmente las pieles vacunas, las de cordero y las de cabra; en una proporción mucho menor las pieles de caballo y de cerdo y aún en menores cantidades las pieles de reptil y pescado. Las pieles de peletería deben considerarse aparte. A continuación se describe la estructura característica de cada una de ellas.

1) PIELES VACUNAS

En la práctica industrial las pieles vacunas se clasifican según el tamaño y naturaleza del animal en terneras, novillos, vacas, bueyes y toros. Una vez clasificada la piel se pesa, y el valor obtenido se indica por medio de cortes sobre la cola del animal. Este peso se conoce como peso sangre o peso en verde y es el que sirve como base para su comercialización. Los márgenes de peso que se emplean en el comercio de las pieles vacunas en bruto son: (Tabla 1.)

Tabla 1. Clasificación de pieles vacunas.

Terneras	0-8kg	8-12kg.	12-20kg
Novillos y vacas	20-32kg.	32-40kg.	Más de 40 kg.
Bueyes y Toros			Mas de 45kg.

Las pieles de cada uno de estos lotes se clasifican a su vez en primeras y segundas según los defectos visibles que presenten tales como marcas de fuego, barros y mayor o menor número de cortes.

❖ Pieles de ternera:

Se refieren indistintamente, a las pieles de los animales machos y hembras. En la piel de ternera la capa de flor tiene, por lo menos, un espesor que es la mitad del grueso total de la piel. La capa reticular está en estado de desarrollo y representa la otra mitad. Las pieles de ternera son las que presentan la flor más fina por tener el poro de la piel más reducido y, además, porque al ser animales muy jóvenes su flor tiene pocos defectos. Poseen una estructura dérmica fina y cerrada, tanto más apreciada cuanto más joven es el animal del que procede. Las pieles mejores corresponden a la de los "terneros de leche". A partir del momento en que el animal comienza a comer alimentos sólidos la piel adquiere una estructura más basta. Las terneras, generalmente, son animales jóvenes destinados para carne.

❖ Pieles de novillo:

En esta etapa de crecimiento del animal, la profundidad de los folículos pilosos es algo menor, pero son mucho más finos que los correspondientes a los del animal adulto. Al aumentar la edad del animal la capa reticular se va desarrollando gradualmente, al mismo tiempo, la membrana hialina se vuelve más pronunciada por tener los folículos pilosos más gruesos. La capa de flor no aumenta de espesor. La capa reticular se va haciendo más gruesa al desarrollarse en ella más fibras de colágeno. Las arterias y venas se hacen más numerosas para poder suministrar a las células, en esta etapa de tanta actividad, la mayor demanda de sangre. Las pieles de novillo presentan una flor mejor que las de vaca porque, en su mayoría, proceden de animales destinados a carne, ya sean machos o hembras. Proporcionan las pieles en sangre más estimadas a causa de su regularidad y de su resistencia mecánica. Las faldas la parte de la culata y el crupón tienen un espesor regular y las arrugas del cuello están poco marcadas. Estas Pieles corrientemente son muy llenas y tienen poca superficie con relación a su peso.

❖ Pieles de vaca.

Se refieren a las de los animales hembras que ya han parido. Se reconocen por tener ubres. Las vacas tienen la Piel más distendida, es decir, posee más superficie por unidad de peso. Dan pieles delgadas. La estructura dérmica es poco cerrada y basta por tener un poro grosero, ya que ordinariamente se matan cuando no sirven para la reproducción. Puesto que han permanecido en establos la mayor parte del tiempo, la parte de la culata acostumbra a presentar defectos.

❖ Pieles de buey y toro.

Corresponden a la de los animales ya maduros. Debido a su larga vida suelen presentar defectos de flor, tales como cicatrices, granos, barros, etc. La capa de flor es más pronunciada, es decir, tiene un mayor relieve. Su poro es más grosero. Existen pelos jóvenes que sustituyen a los que se secan, y por tanto éstos como sus folículos se encuentran en todos los estados de desarrollo. Los haces de fibras de la capa reticular se han desarrollado al máximo y los fibroblastos se encuentran en estado pasivo. La capa reticular alcanza, ahora, un espesor aproximado que representa los dos tercios del grueso total. El espesor de la capa de flor es casi el mismo que tenía cuando el animal era joven.

Dentro de esta categoría podemos diferenciar entre:

a) Bueyes: la castración tiene una influencia decisiva sobre la estructura de la piel. El buey que ha sido castrado de joven proporciona una piel que se aproxima a la de vaca, pero es más gruesa y tiene más nervio sobre la parte del crupón. En el caso de los bueyes castrados, ya demasiado viejos, el cuello es muy arrugado y se parece al de los toros.

b) Toros: dan pieles vacías e irregulares. El cuello, las faldas y la parte de la culata son muy gruesos. El corte vertical de la piel, a todo lo ancho del crupón, muestra un espesor menor en el espinazo. La piel es esponjosa. El cuello muy arrugado es una evidencia que sirve para reconocer una piel de toro.

2) PIELES DE CORDERO

Existe una gran variedad de razas ovinas lo que hace que sus pieles sean tan diferentes. En general la calidad de la piel está en razón inversa del valor de su lana; las mejores son las de los animales de lana gruesa. Las que tienen mejor lana son las de las ovejas merinas y, al contrario, las que proporcionan la piel de peor calidad.

Las pieles de cordero se clasifican por la longitud de su lana en pieles de lana corta, de lana larga y de lana media; por el tipo de lana, de menor a mayor calidad, en mestizos y peludos, entrefinos y merinos; por el tamaño de la piel, y considerando que sean corderos de lana media en: (Tabla 2.)

Tabla 2. Clasificación de pieles de cordero

-No-natos	4-5 kg./docena
-Lechales	5-12 “
-Normales	12-15 “
-Corderos de peso más de	15 “

3) PIELES DE CABRA

La cabra es un animal muy resistente que puede vivir con sobriedad de alimentos, y de la que se pueden aprovechar su carne y su leche. Se adapta fácilmente a climas rigurosos y son muy comunes en Asia, Africa y Sudamérica. Las pieles de cabra muchas veces son originarias de pequeñas aldeas que se encuentran en zonas muy diversas, por tanto su calidad varía considerablemente; otro factor importante, además del tipo del animal, es el método de conservación que se haya seguido.

Las pieles de cabra se pueden clasificar de acuerdo con la edad del animal en:

- Cabritos: se refiere a las crías que se mantienen mamando hasta la edad de unos 2 meses.
- Pastones: son los animales de 2-4 meses de edad que ya comienzan a pastar, no se distingue sexo.
- Cabriolas: son los machos de 4-6 meses de edad.
- Cegajos: son las hembras de 4-6 meses de edad.
- Cabras: hembras de más de 6 meses.
- Machetes: machos de más de 6 meses.

La piel fresca de cabra, en algunos aspectos, se parece a la vacuna, en otros a la piel de oveja. Sin embargo, en conjunto, la piel de cabra tiene una estructura característica. La epidermis es muy delgada, tan sólo de algunas décimas de espesor. La capa de flor ocupa más de la mitad del espesor total de la dermis. Las glándulas y las células grasas, que son las responsables de la esponjosidad del cuero de oveja, son mucho menos abundantes en las pieles de cabra. La cabra, como la ternera, tiene, a causa del menor desarrollo de las glándulas, los folículos pilosos rectos y por esta razón el pelo también crece recto. Los haces de fibras de las capas de flor y reticular son parecidos a los de oveja, en cuanto a tamaño y ángulo de fibra, pero son mucho más compactos. Esta particularidad se acentúa en la capa de flor cuya estructura compacta y muy cerrada está atravesada por numerosas fibras elásticas, lo que hace que la flor de cabra sea muy dura y muy resistente al uso.

4) PIELES DE CERDO

La piel de cerdo tiene una estructura cuyas características la hacen única. No existe capa reticular compacta, que en este caso está sustituida, casi totalmente, por agregados de células grasas. Esta particularidad hace que la piel de cerdo sea muy grasienta, con un contenido en grasa aproximado del 30%. El cerdo tiene muy poco pelo, es grueso, bastante duro, se encuentran asentados en pequeños grupos y se llaman cerdas.

Sus raíces son muy largas y atraviesan la parte utilizable de la piel dejando agujeros en el cuero acabado. Hay tres tipos generales de pieles de cerdo bien diferenciados y originarias de países muy diferentes:

- El pecari: es una variedad de cerdo salvaje, pequeña y muy magra, originaria de México, Países centroamericanos, Brasil y Argentina. Proporciona un cuero graneado que se ajusta muy bien a la fabricación de zapatos, guantería y prendas de vestir.
- El cerdo doméstico europeo: en la Europa del Este, sobre todo, se cría un cerdo doméstico que habitualmente se desuella después de la matanza y luego se sala. Estas pieles saladas más tarde se procesan en las tenerías. Se obtienen cueros con flor de una gran variedad que tienen mucha aceptación en el mercado por su calidad. Por esta razón, estas pieles, se exportan en grandes cantidades.
- El cerdo doméstico inglés y U.S.A.: es más grande, y mucho más grasiento que el europeo. Después de la matanza normalmente se escaldan. El agua caliente afloja el pelo que luego se carda, y así se recupera. El animal no se desuella. Más tarde se recortan las partes correspondientes a los jamones, al lomo y al "bacon". La parte de la piel correspondiente al lomo se recupera y se utiliza principalmente para obtener gelatina. Recientemente, en los EE.UU., se ha desarrollado un sistema de desuello mecánico para las pieles de cerdo que permite su recuperación. Estas pieles curtidas y acabadas se destinan a la fabricación de calzado tipo ante.

5) PIELES DE EQUINOS

Todos estos tipos de pieles carecen de una calidad uniforme ya que en la mayoría de los casos se destinan a otros usos muy distintos que a los del consumo humano. Las pieles de caballos, asnos y mulos son más delgadas y tienen una forma más alargada que las de los bovinos. En estas pieles se distinguen claramente dos partes: la delantera, muy homogénea y de una estructura dérmica muy parecida a la de los bovinos; la parte de los cuartos traseros, o de la culata, constituida por un entramado fibroso mucho más compacto y grueso a base de fibras muy finas. Esta parte de la piel es muy dura y, generalmente, se separa del resto y se trabaja a parte. Las mejores pieles de caballo proceden de Francia, Bélgica Holanda y Escandinavia.

6) PIELES DE REPTIL

Los réptiles son animales de sangre fría, por tanto su piel no necesita capa termostática o capa de flor, por la misma razón carece de pelo y de glándulas. Su piel, en vez de pelo y epidermis, posee una capa de escamas queratinizadas. Su tejido fibroso es diferente del de los animales de sangre caliente, siendo en este caso mucho más horizontal y compacto. De esta manera la piel que resulta es delgada y muy dura y menos flexible que la de los mamíferos. Las pieles de réptil que más interés tienen para los curtidores son las de lagarto, serpiente, cocodrilo y caimán. Todos estos tipos de pieles habitualmente se secan al sol por lo que su remojo resulta extraordinariamente difícil. También se comercializan como pieles saladas, y pieles saladas secas.

7) PIELES DE ANIMALES MARINOS

Las pieles de los animales marinos tienen un empleo bastante limitado y siempre son grasientas y difíciles de tratar. Su estructura es completamente diferente de las de los lagartos y serpientes puesto que su medio ambiente es el agua. Las que más aplicaciones tienen son las de tiburón. Su piel está provista de unas escamas placoideas muy pequeñas (dentículos) que forman una capa inerte llamada zapa. Las pieles curtidas en bruto, es decir con los dentículos, se utilizan como superficie abrasiva en muchos productos; curtidas, sin ellos, se emplean para zapatos, carteras, bolsos, artículos de viaje, guantes, etc. ^[26]

2.1.5. Composición química de la piel vacuna (Fig.7):

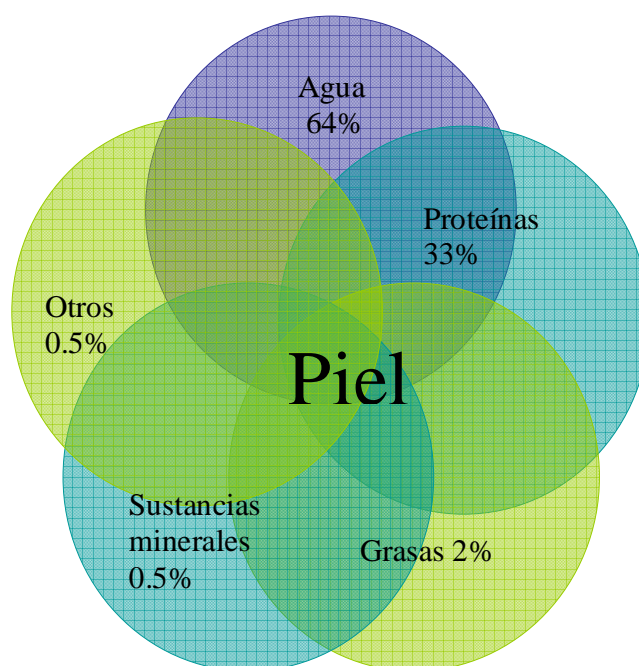


Fig. 7 Composición química de la piel vacuna.

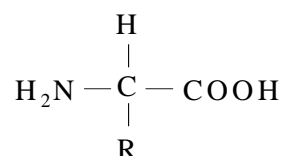
1) Agua (64%)

El principal constituyente de la piel es el agua. A pesar del gran contenido en agua la piel no presenta una gran sensación de humedad, esto se debe a que alrededor de un 20% del agua se encuentra combinada con las proteínas (de forma similar al agua de cristalización). Esta propiedad es uno de los puntos básicos de la confortabilidad del calzado y prendas de cuero frente a los materiales plásticos, ya que permite absorber la transpiración.

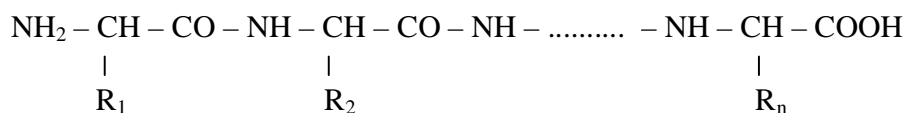
2) Proteínas (33%)

Las proteínas son sustancias de peso molecular elevado formadas por largas cadenas de α -aminoácidos.

α -aminoácidos: (la cadena lateral "R" es de naturaleza cíclica o aromática)



Mediante enlaces peptídicos (-CO-NH-) se forman largas cadenas polipeptídicas que constituyen las proteínas.



La piel fresca es una retícula de proteínas fibrosas (Fig. 8) bañadas en un líquido acuoso que contiene proteínas globulares, grasas y sustancias minerales:

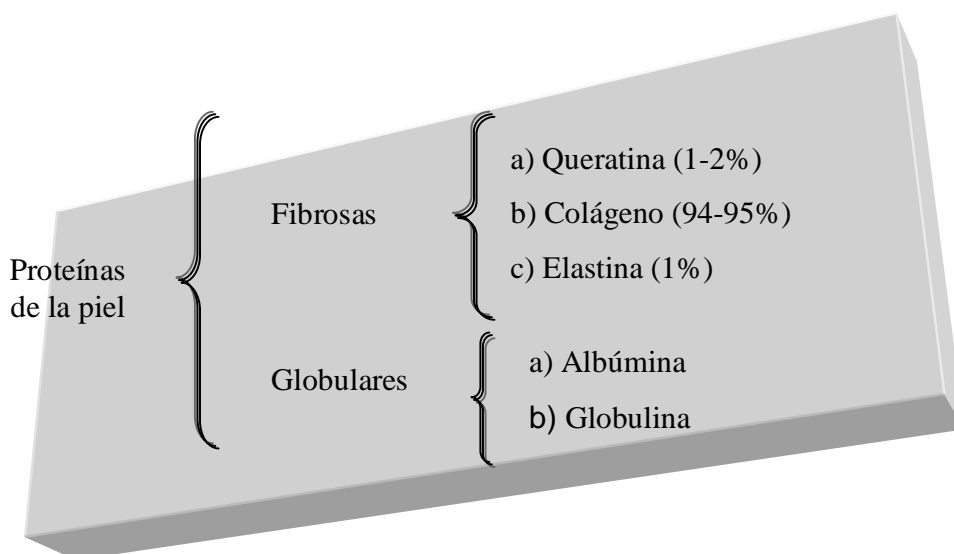


Fig.8 Proteínas de la piel

a) Queratina:

Presente en el pelo y la epidermis. Su característica esencial es la presencia de cistina, aminoácido que proporciona a la molécula una gran estabilidad.

b) Colágeno:

Es la proteína más abundante de la piel, la responsable de la rigidez de la piel. Contiene hidroxiprolina. Más reactivo que la elastina, pero menos que las proteínas globulares. No contiene cistina. Está presente en la piel, cartílagos, tendones, huesos. Por su estructura y reactividad, en él se basan las diversas operaciones que derivan de la producción del cuero. El colágeno es el responsable, además de la rigidez de la piel, de la tenacidad y de la viscosidad.

Las fibras de colágeno están formadas por fibrillas que, a su vez, están formadas por 7000 protofibrillas. La protofibrilla está formada por 3 cadenas polipeptídicas (α hélices), las cuales contienen unos 1000 aminoácidos por cadena. Las 3 cadenas se enrollan entre sí para formar la triple hélice característica. (Fig. 9)

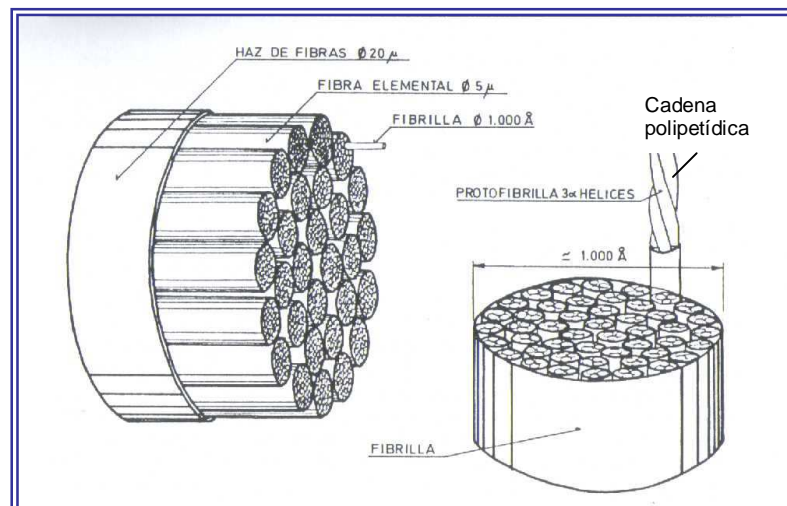


Fig. 9 Fibras de colágeno

La molécula de colágeno también llamada protocolágeno, está compuesta por tres hélices polipeptídicas levógiras enrolladas entre sí formando una superhélice dextrógira. Al estar enrolladas en sentido contrario, se evita el desenrollamiento de las tres cadenas.

Una molécula de tropocolágeno tiene una longitud de 300 nm y un diámetro de sólo 1.4 nm. (Fig. 10)

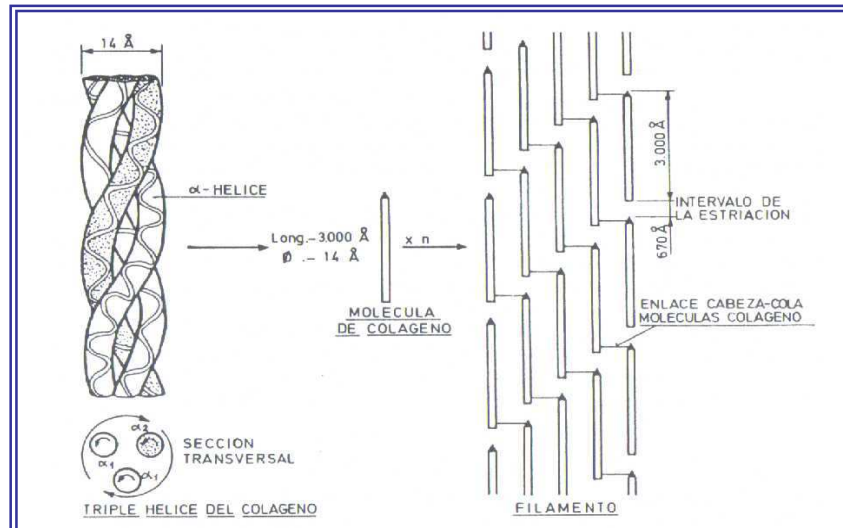


Fig. 10 Molécula de colágeno

La unión entre las tres cadenas del colágeno se da por:

- ❖ Interacción por puentes de hidrógeno
- ❖ Interacción polar o salina
- ❖ Interacción hidrófoba
- ❖ Interacción covalente

El colágeno se diferencia de las demás proteínas de la piel por su elevado contenido en hidroxiprolina. Es insoluble en agua. Es más reactivo que la elastina, pero menos que las proteínas globulares. Resiste bien agentes reductores en medio básico (ya que no tiene cistina).

Estructura de los aminoácidos del colágeno:

Gli – X – Y – Gli – X – Y – Gli – X – Y – Gli – X – Y – Gli – X – Y – Gli – X – Y – Gli

Donde,

Gli: glicina

X: prolina

Y: hidroxiprolina

Al observar la estructura de la molécula se observa que la parte central de la superhélice es muy pequeña, por lo que debido a que el residuo más pequeño es la glicina y las tres cadenas polipeptídicas dan una vuelta cada tres residuos, la glicina queda en la parte central de la superhélice.

El colágeno está concentrado en cartílagos, huesos, tendones y aparece de forma numerosa en la dermis o las fascias (láminas protectoras que cubren los músculos), ya que es necesario para esta función un material que resista la tracción y el cambio de volumen. Además actúa de carcasa que sostiene la estructura de todos los órganos y vísceras del organismo, como por ejemplo: los vasos sanguíneos mantienen su forma tubular gracias a que alrededor de su pared tienen una trama en espiral de fibrillas de colágeno.

c) Elastina:

Posee grupos ácidos y básicos y muchas cadenas laterales no polares, por lo que resiste bien la acción de álcalis y ácidos diluidos.

d) Proteínas globulares:

Forman parte de la sustancia intercelular. Proceden del protoplasma de las células vivas de la piel y del plasma sanguíneo que les sirve de alimento. Muy reactivas químicamente, se desnaturalizan fácilmente por el calor. Las albúminas son solubles en agua y las globulinas no.

3) Grasas (2%)

Los componentes más abundantes entre los lípidos de la piel son los triglicéridos, éstos forman depósitos grasos que sirven de reserva nutritiva al animal. Se acumulan principalmente en el tejido subcutáneo constituyendo el tejido adiposo.

4) Sustancias minerales (0.5%)

En la piel se encuentran fosfatos, carbonatos, sulfatos, cloruros de sodio, potasio, magnesio y calcio; azufre y hierro. El componente principal es el cloruro de sodio.

5) Otros (0.5%)

La piel además contiene hidratos de carbono, aislados como tales, o en forma de amino-azúcares.^[27]

2.1.6. Calidad de las pieles.

Para una misma especie, todas las pieles no tienen la misma estructura dérmica, pudiendo existir diferencias profundas. Las diferencias, aún se acentúan más, de unas especies a otras.

La piel del animal salvaje o semi-salvaje es de mejor calidad, refiriéndonos siempre a la estructura de la fibra, que la del animal doméstico de la misma especie. Para los animales domésticos, se puede tener en cuenta, sin embargo, unos factores determinantes, como son: el clima, el alojamiento, la alimentación, la raza, la edad, el sexo, el pelaje, el estado de salud, etc.

La influencia del clima, en particular de la temperatura, es evidente a priori, en razón del rol protector que tiene la piel. Para una misma raza, los animales criados a la intemperie, y en regiones de clima riguroso, proporcionan pieles de estructura compacta, mientras que los criados en regiones de clima templado o, a cubierto, dan pieles muy finas y menos compactas.

El alojamiento es una consecuencia de lo anterior. Los animales criados en establos tienen una piel, de estructura dérmica, menos compacta, y de flor más fina que los criados a la intemperie. Con relación a los animales criados en establos, hay que tener muy en cuenta las condiciones higiénicas, de una manera muy en particular, el estado de las literas.

La dieta influye sobre la salud del animal y, por consiguiente sobre las características y calidad de la piel. En general, una nutrición pobre hace que el animal sea de menor tamaño al desarrollarse menos; su piel es más delgada y más pobre en sustancia piel. Al contrario, el engorde artificial antes del sacrificio del animal perjudica a las pieles, porque hace que aumente su contenido en grasa.

Cada raza proporciona unas pieles cuyas características son muy típicas. Como regla general, se puede decir, que las razas lecheras tienen una piel más delgada que las razas mixtas o destinadas para carne.

La influencia de la edad es muy sensible; en general, la piel de los animales jóvenes es siempre de mejor calidad que la de los adultos. Algunas veces va ligada con la dieta. Así por ejemplo, las mejores pieles de bovinos son las que proceden de los becerros lechales, que tienen una estructura dérmica compacta y una flor muy fina. Desde que el animal comienza a alimentarse con alimentos sólidos, la piel se va tornando cada vez más basta.

Por otra parte, además del efecto natural que ejerce el envejecimiento sobre la calidad de la piel, a medida que la edad aumenta se van acumulando daños sobre la piel del animal, debidos a marcas, rasguños, enfermedades, etc.

La influencia del sexo sobre la piel, es importante. En general, la piel de las hembras es más fina que la de los machos. En las hembras, influye el número de partos sobre la estructura de la piel de la zona del vientre, quedando ésta más deteriorada a medida que éstos aumentan. También influye la castración sobre la calidad de la piel; si ésta ha ocurrido a una edad muy temprana, se obtiene una piel mucho más regular.

El pelo o lana se desarrolla a expensas de la dermis, por tanto, el valor de la piel estará en razón inversa del valor del pelaje. Este aspecto es muy importante en el caso de la piel ovina.

La piel es el reflejo del estado de salud del animal. En general, la piel obtenida por desuello de los animales muertos por enfermedad, los cuales se conocen con el nombre de mortecinos, es vacía y esponjosa, debido a que la sangre queda dentro de la piel.

Defectos de pieles del animal vivo.

Los defectos que aparecen durante la vida del animal, pueden alterar la estructura de la piel y repercutir económicamente sobre ella. Esta devaluación dependerá, de su intensidad y naturaleza, pudiendo llegar a ser muy importante. Estos defectos pueden ser defectos producidos por una acción mecánica, defectos de origen parasitario, defectos por enfermedades, defectos producidos por excrementos y orina, etc.

- Entre los daños mecánicos más comunes se encuentran:

a) Las quemaduras producidas por marcas de fuego:

En algunos países, y con el fin de poder identificar a los animales, los marcan con hierros candentes o con pinturas que deterioran la piel.

b) Las marcas producidas por pinchos y alambres de espinos:

Ocurren en el caso de los bovinos y ovinos, y son más o menos importantes. Se deben a las zarzas, matorrales, etc., o a los alambres de espinos de las dehesas; en este último caso son mucho más importantes.

c) Las cicatrices de las operaciones quirúrgicas, las marcas producidas por aguijonazos y espuelas también producen daños sobre la piel.

- De los defectos de origen parasitario podemos citar:

a) La sarna:

Es una afección de la piel producida por ácaros. De entre todas ellas, solamente hay una que tiene importancia para la industria de curtidos; es la sarna psoroptica. En éste caso, la piel se pliega, el pelo se cae y la piel se infecta muchas veces, pues los animales sienten una picazón muy intensa que les impulsa a rascarse vigorosamente con cualquier cosa que encuentran.

b) Las garrapatas y las viñas son otros parásitos externos que afectan a la piel.

c) Los barros:

Son orificios circulares o sus cicatrices curadas, producidos por unas larvas parásitas en la piel de los bovinos. La mosca hembra deposita sus huevos sobre la base de los pelos del animal en las zonas de las patas y vientre. Algunos días después nacen unas larvas que penetran dentro del cuerpo del animal a través de los folículos pilosos, o por la boca, al lamerse el animal. Una vez dentro del cuerpo, emprenden una marcha hacia la región dorsal y lumbar en donde se alojan bajo la piel, entre carne y piel. Aquí comienzan a desarrollarse y se forman unos abultamientos visibles desde el exterior. Para respirar perforan la piel, procurándose un orificio. Al fin llegan a la madurez, y para abandonar a su huésped, las larvas agrandan el orificio y escapan a través de él cayendo al suelo.^[26]

2.2. PROCESO DE FABRICACIÓN DEL CUERO

El cuero es un producto que se obtiene estabilizando las proteínas de la piel mediante la curtición. Durante el proceso de fabricación del cuero, las operaciones fundamentales son las siguientes: (Fig. 11)

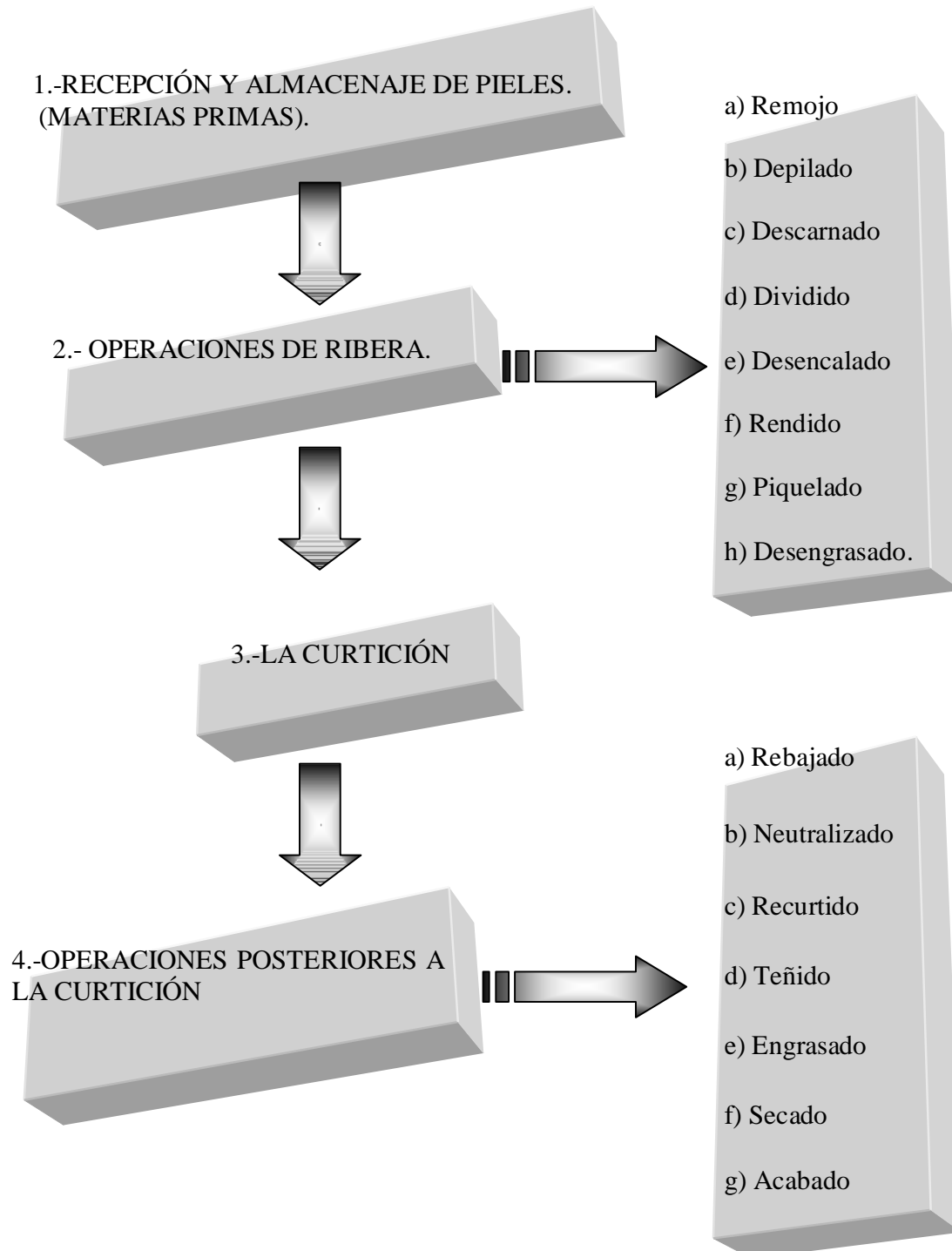


Fig. 11 Proceso de fabricación del cuero.

1.-RECEPCIÓN Y ALMACENAJE DE PIELES (MATERIAS PRIMAS).

El objetivo es tener preparadas las pieles para el proceso. Con éste propósito se ha destinado en las tenerías un espacio para el almacenaje de las pieles que el curtidor recibe, y que se mantiene frío y ventilado. Las pieles han sido previamente sometidas a algún procedimiento de conservación por el proveedor, son clasificadas por el espesor, luego son pesadas en paquetes. Cada paquete es identificado por el tamaño, peso, tipo de piel y cualquier otra información que será muy útil para el proceso posterior. El curtidor determina la cantidad de piel a procesar en función a la demanda y la capacidad de procesamiento de la tenería. La cantidad de la piel con la que se inicia el proceso de fabricación del cuero, constituye un lote y es considerado en todas las operaciones como una unidad.

2.-OPERACIONES DE RIBERA.

El objetivo principal de las operaciones de ribera, es eliminar del corium y aquellos elementos que le acompañan a la piel en bruto y que no son adecuados para su transformación en cuero.

a) REMOJO

Objetivo:

Restaurar la humedad perdida por las pieles durante la preservación, almacenamiento, además de limpiar la piel de materia extraña, orgánica e inorgánica.

Como resultado del proceso de conservación (secado o salado), las pieles han perdido bastante de su humedad natural, por lo que el curtidor debe restaurar la humedad, a fin de que el procesamiento que tendrá lugar posteriormente cumpla su propósito.

El agua repuesta durante el remojo sirve como un diluyente, haciendo posible la eliminación de sal y otros materiales (proteínas globulares, ácido hialurónico) que se encuentran en el interior de la estructura fibrosa de la piel. También es un vehículo para la penetración de las sustancias químicas que se utilizarán en las etapas siguientes. La piel salada contiene un 12,5% de sal común y un 44,5% de humedad, lo que representa que su concentración salina es del orden del 22%^[8] Normalmente durante el proceso de remojo se incrementa la humedad hasta aproximadamente un 65%, y la concentración de sal en el baño a niveles próximos al 5%.^[9] La sal residual contribuye a contrarrestar la acción bacteriana. Durante el remojo usualmente se añaden agentes humectantes y desinfectantes. Las pieles son remojadas en recipientes adecuados (bombos, molinetes, etc.), en los cuales son movidas en el líquido de modo que se flexibilizan y absorben gradualmente agua. Se requieren de 8 a 24 h para un remojo apropiado, dependiendo del espesor de las pieles. En esta etapa también se eliminan: materiales sólidos, suciedad y sangre, por lo que después del remojo las pieles se encuentran más limpias y poseen una mayor suavidad.

b) DEPILADO

Objetivo:

Obtener la superficie del corium libre de pelo o lana y de epidermis, y producir un aflojamiento de la estructura fibrosa del colágeno con el fin de prepararla adecuadamente para las siguientes etapas del proceso. ^[8]

La superficie del grano debe ser limpiada del pelo o lana y epidermis a fin de que el cuero tenga una atractiva apariencia cuando este acabado, sin embargo utilizar un procedimiento para retirar el pelo o lana, implica tener en cuenta los efectos que tendrá sobre la estructura del grano, el aflojamiento de las fibras colagénicas, el tipo de cuero deseado y las repercusiones medioambientales.

La depilación se puede realizar con diversos procesos, según el propósito que se persiga se pueden distinguir dos tipos:

a) Los procesos con destrucción del pelo: En estos el pelo es disuelto por hidrólisis, siendo cada vez menos utilizados por ser más contaminantes.

b) Los procesos que permiten la recuperación del pelo o lana: En el caso de pieles ovinas se aplican para recuperar la lana por su valor económico, en el caso de pieles vacunas, caprinas, equinas, se aplican para reducir la degradación del pelo y evitar su descarga en el efluente líquido. El interés por desarrollar estos procesos en las últimas décadas se debe principalmente a razones de protección ambiental.

Por otra parte, según el agente depilante los procesos de depilación pueden ser:

- 1) Procesos de tipo químico.
- 2) Procesos enzimáticos.
- 3) Procesos químico- enzimáticos.

En los distintos procesos los agentes del depilado no deben afectar el colágeno de la piel, puesto que de hacerlo afectarían la calidad del producto final a obtener.

El aflojamiento del pelo en los depilados químicos y químico-enzimáticos puede efectuarse:

- 1) Utilizando baños de apelmbrado en los que se disuelven los productos (en bombos, tinas, molinetas o mezcladoras tipo hormigonera).
- 2) Aplicando pastas preparadas con los agentes depilantes por el lado carne de la piel (embadurnado).

En los depilados enzimáticos, se puede:

- 1) Utilizar los métodos de resudado en los que se hacen actuar sobre las pieles microorganismos productores de enzimas en condiciones controladas de temperatura y humedad.
- 2) Emplear baños acuosos en los cuales se disuelven los preparados enzimáticos, o
- 3) Aplicar preparados de consistencia pastosa sobre la piel de manera similar al embadurnado.

Los agentes de depilado más ampliamente utilizados en la industria del cuero hoy en día son el sulfuro de sodio (Na_2S) y el sulfuro hidrógeno de sodio (NaHS). Anteriormente fueron también usados el sulfuro de calcio y el sulfuro de arsénico, el último fue completamente reemplazado hace bastante tiempo por razones de cuidado de la salud. ^[12]Estas sustancias se utilizan solas o en combinación con cal. Mucha menor importancia tienen apelambrados en los que se hace uso de ácidos, amoníaco, aminas, otros compuestos reductores o productos hidrotropicos.

Entre los procesos de depilado que actualmente se vienen incorporando en la industria del cuero, Cantera, ^[13] mencionan los tres siguientes:

- 1) Inmunización controlada con cal y depilado basado en sulfuro de sodio (con disminución en la cantidad añadida) y cal.
- 2) Inmunización controlada y depilado basado en sulfuro de sodio (con disminución en la cantidad añadida) apoyado por el uso de nuevos productos comerciales no enzimáticos (basados en mercaptanos y aminas), y cal.
- 3) Inmunización controlada y depilado basado en sulfuro de sodio (con disminución en la cantidad añadida), apoyado por el uso de productos enzimáticos con actividad proteolítica y lipolítica, en presencia de cal. Afirmando que en la práctica industrial se muestra una tendencia por utilizar la segunda alternativa.

El orden de adición de las sustancias, su concentración, la temperatura, el movimiento del baño, y el tiempo, tienen una incidencia directa sobre los resultados del proceso de depilación, si primero se añade el sulfuro de sodio y luego la cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), el pelo se disuelve, sin embargo si primero se añade la cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), y luego se añade el sulfuro de sodio, es posible la recuperación del pelo. La adición de cal permite una protección parcial del pelo (inmunización) frente al ataque reductor del sulfuro de sodio, este disuelve las proteínas de la capa generativa de la epidermis de forma que el pelo se suelta y puede ser recuperado por filtración. La concentración y la temperatura influyen en la velocidad a la cual el depilado se realiza. Por ejemplo altas concentraciones y temperaturas, usadas en la destrucción del pelo, dan como resultado que el pelo sea disuelto y removido en pocas horas. Sin embargo si se quiere recuperar el pelo, se utilizan concentraciones más débiles y un tiempo de proceso mas largo. El pelo recuperado es entonces lavado secado y vendido para varios usos tales como fieltro, o componente en la fabricación de abonos.

La cal y el sulfuro usados en el depilado producen una solución fuertemente alcalina. Las fibras de las pieles bajo estas condiciones adquieren una considerable afinidad por el agua, lo cual causa que ellas absorban una gran cantidad de humedad y se hinchen. Una piel depilada con el tratamiento sulfuro de sodio-cal se hincha aproximadamente dos veces su espesor normal, condición conocida como hinchamiento alcalino. Debido a este fenómeno, no es necesario un rápido movimiento del baño, se utilizan generalmente de 1 a 5 rpm y durante tiempos cortos, rodar y descansar para homogenizar la solución.

La utilización del sulfuro hidrógeno de sodio (Na.HS) permite disminuir este hinchamiento de la piel. Según Herfeld y Lasserre citados por Adzet,^[8] el sulfhidrato tiene también la ventaja de incrementar en un 30-35% la solubilidad de la cal, en tanto que el sulfuro sódico y la sosa la disminuyen.

La subsiguiente adición de cal después del tratamiento con sulfuro de sodio o sulfuro hidrógeno de sodio, se conoce como calero.

El calero generalmente dura de 18 a 24 hs, pero su duración para la fabricación de cuero en determinados artículos puede ser de varios días, ejemplo en el caso de pieles de guantería. Para cueros más compactos el tiempo de pelambre es mas corto (18hrs.).

Otros efectos del apelmado químico en solución son: el aflojamiento de la estructura fibrosa de la piel, la eliminación de proteínas solubles (albúminas y globulinas residuales luego del remojo), la degradación hidrolítica de las proteínas protoplasmáticas de la capa de Malpighi, una pequeña degradación hidrolítica del colágeno y saponificación parcial de grasa natural de la piel.

El aflojamiento de la estructura reticular del colágeno durante el calero, se produce por la deamidización de la aspargina y glutamina (ramificaciones laterales de las cadenas polipeptídicas del colágeno) que se transforman en ácido aspártico y ácido glutámico, con la rotura de puentes de hidrógeno formados entre los aminoácidos de cadenas polipeptídicas vecinas. A mayor tiempo de calero el cuero que se obtiene posee menor resistencia al desgarrar.

c) DESCARNADO

Objetivo:

Eliminar los tejidos subcutáneo y adiposo.

El descarnado consiste en retirar de la piel los tejidos subcutáneo y adiposo, se realiza manualmente o a máquina, estos tejidos se quitan en las primeras etapas de fabricación del cuero, pues constituyen una barrera para la penetración de los productos químicos en las etapas posteriores.

d) DIVIDIDO

Objetivo:

Obtener una piel con un espesor regular y proporcional al que debe tener el cuero terminado.

Consiste en seccionar la piel en forma paralela al lado flor, utilizando una máquina de dividir. La parte que conserva la flor será el cuero acabado, y la parte que conserva el lado carne es el serraje, el cual según su espesor puede ser o no aprovechable.

El dividido tradicionalmente se realiza luego de descarnar la piel, en este estado permite mejorar la penetración de los productos, y utilizar el serraje para la obtención de gelatina, pero también puede realizarse en piel curtida al cromo, en este caso el serraje tendrá escaso valor.

e) DESENCALADO

Objetivo:

Eliminar la cal y los agentes químicos alcalinos del interior de la piel.

La realización del depilado y el calero, llevaron a la piel a una condición altamente alcalina, y como efecto ha experimentado un hinchamiento. La cal se encuentra combinada con la piel de distintas formas: combinada por enlace salino con los grupos carboxílicos del colágeno, disuelta en los líquidos que ocupan los espacios interfibrilares, depositada en forma de lodos sobre las fibras y en forma de jabones cálcicos formados por saponificación de las grasas.^[8]

Lavando la piel procedente del pelambre, es posible eliminar parte de la cal, sin embargo para eliminar la cal que se encuentra combinada con los grupos carboxílicos del colágeno, es necesario utilizar sustancias desencalantes. Las cuales al combinarse con la cal o sustancias alcalinas presentes, deben permitir la obtención de productos que sean fácilmente solubles en agua de modo que sea posible su eliminación por lavado de la piel.

En el desencalado se usan sales como sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o cloruro de amonio (NH_4Cl) , ácidos como: el sulfúrico (H_2SO_4) , clorhídrico (HCl) , fórmico (HCOOH) , o láctico $(\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH})$.

Las reacciones que usualmente se mencionan para estas sustancias son las siguientes: (Tabla 3)



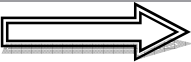
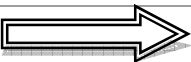

1) $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$		$\text{CaSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH}$
2) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2$		$\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH}$
3) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$		$\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
4) $2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2$		$\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
5) $\text{HCOOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$		$\text{Ca}(\text{HCOO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Tabla 3. Reacciones químicas en el desencalado.

O'flaherty, ^[14] indican que las sales de amonio (particularmente el sulfato), son utilizadas casi universalmente. La utilización del cloruro de amonio permite la formación del cloruro de calcio, el cual tiene un efecto solubilizante de las proteínas de la piel, y el ión cloruro promueve una inicial desagregación de las fibras colagénicas. Sin embargo la experiencia práctica muestra que las pieles sometidas al desencalado con sulfato de amonio, son más firmes y tienen los flancos más llenos.

Durante el desencalado, el hinchamiento alcalino comienza a desaparecer, y las pieles empiezan a retomar a un espesor más normal. Los agentes del desencalado también ajustan el pH para que sea el adecuado para la acción de los rindentes en la etapa siguiente.

El desencalado es una operación corta (1h a 2h), suponiendo una temperatura de 35°C. Al ser menos efectivo el desencalado en frío, el tiempo que se utilice será mayor a menores temperaturas. En caso de realizarse en bombo, la velocidad de giro usual es de alrededor de 6 r.p.m. El incremento del efecto mecánico con relación al pelambre permite favorecer la difusión de los productos al estar la piel más deshinchada. Otros factores que influyen en el desencalado son: el grosor de la piel (a mayor grosor el tiempo de desencalado será mayor) y el tipo de pelambre aplicado, cuando es de sulfuro, el desencalado es más lento.

f) RENDIDO

Objetivo:

Eliminar sustancias que no se transformarán en cuero y obtener una satisfactoria separación interna de las fibras del colágeno.

La eliminación de los componentes químicos que no son necesarios para la producción del cuero que se inicio en el remojo, se completa con el rendido y el desengrasado, así como también se completa la reducción del hinchamiento de la piel. Sin embargo uno los principales objetivos de esta etapa es obtener una satisfactoria separación interna de las fibras del colágeno a fin de asegurar la máxima superficie reactiva a los agentes curtientes que serán aplicados posteriormente.^[14]

Se utilizan enzimas proteolíticas que permiten conseguir un mayor aflojamiento y ligera peptización de la estructura del colágeno, se produce una ligera degradación de las fibras y una separación de estas en fibrillas. Si el efecto es excesivo se producen pérdidas de sustancias en la piel y se obtiene un cuero vacío. Debido a ello y en función al cuero que se desea obtener se aplican los productos rindentes en las cantidades, tiempo y temperatura más convenientes. El rendido es importante en aquellos artículos que deben ser de un tacto blando y suave.

Finalizada la operación de rendido, las pieles se lavan bien con agua fría, a fin de cortar el efecto del rendido, eliminar de la piel las enzimas y productos de degradación, y llevar la piel a la temperatura del piquel.

g) PIQUELADO

Objetivo:

Llevar las pieles a un ambiente ácido para el curtido.

Etapa en que se interrumpe definitivamente la acción enzimática, y se prepara la piel para la etapa de curtición, además gracias a que se incorpora en la piel una importante cantidad de ácido, se elimina totalmente el álcali residual. Se realiza sumergiendo la piel en un baño que contiene sal y ácido en la cantidad necesaria para obtener un pH de 3-3,5 para el piquel de fabricación y menor a 1,5 para el piquel de conservación. La adición de sales en el piquel tiene como propósito impedir el hinchamiento ácido del colágeno y producir conjuntamente con el ácido un efecto deshidratante de las fibras colagénicas.

Entre las sales que se pueden utilizar se tiene: el cloruro de sodio (NaCl), el sulfato de sodio (Na₂SO₄), el cloruro amónico, (NH₄Cl), el sulfato amónico (NH₄)₂SO₄, los formiatos sódico (HCOONa) y cálcico ((HCOO)₂Ca). De estas, el cloruro de sodio es la sal más económica y más usualmente utilizada. Heidemann^[12] afirma que con ácidos fuertes, una completa inhibición del hinchamiento de la piel se consigue con una concentración aproximada al 4% de cloruro de sodio y que las tenerías en general usan una concentración aproximada al 6% de cloruro de sodio, como precaución de seguridad.

Entre los ácidos tenemos: ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico. El que se emplea con mayor frecuencia es el ácido sulfúrico. Las disoluciones de ácido sulfúrico, son exotérmicas por lo que en la práctica es mas conveniente prepararlas con antelación y añadirlas a temperatura ambiente. Habitualmente se utilizan en el piquel concentraciones del orden del 1 a 2% de ácido con respecto al peso tripa, el ácido se diluye previamente y se añade de modo que se obtenga un descenso gradual del pH y se eviten posibles perjuicios sobre la piel.

O'flaherty, sostiene que la temperatura para obtener un piquel satisfactorio debe ser menor a los 27°C. La importancia de mantener relativamente bajas temperaturas se debe a que, para concentraciones de ácido y sal dentro de los rangos de trabajo, el factor que tiene el más drástico efecto sobre la solubilización de la sustancia piel, es la temperatura. Por otra parte indica que el tiempo necesario de piquel para equilibrio esta entre 8 y 24h.

h) DESENGRASE

Objetivo:

Permitir una mejor penetración y acción de las sustancias que se aplican en las etapas posteriores: curtientes, engrasantes, colorantes, etc.

Si la grasa natural que contiene la piel no es removida durante la manufactura del cuero, pueden incrementarse el número de defectos en el producto finalizado. Problemas tales como un teñido o finalizado desigual, o la aparición de manchas en el cuero curtido, están a menudo directamente en relación con la grasa natural no removida. Estos defectos pueden casi siempre ser evitados desengrasando en una etapa temprana del proceso de fabricación del cuero.

La remoción de la grasa natural de los espacios interfibrilares permite una mejor acción de las sustancias que se utilizan en el proceso de fabricación del cuero. Los productos típicos para el desengrase son los tensoactivos, los disolventes y las enzimas lipolíticas. Los tensoactivos se utilizan por sus propiedades humectantes, emulsificantes y detergentes, siendo en general los tensoactivos de carácter no iónico los mas adecuados para el desengrase de las pieles. Los disolventes empleados son del tipo no miscible en agua (generalmente productos de la destilación del petróleo). Las enzimas lipolíticas se utilizan por su capacidad de degradar la grasa facilitando su emulsión.

La eliminación de la grasa natural de las pieles descarnadas se puede realizar: solo con tensoactivos, y disolventes, solo con disolventes, con enzimas lipolíticas, utilizando presión u otros procedimientos tales como mediante CO₂ supercrítico (procedimiento que aun no tiene aplicación industrial).

Al utilizar tensoactivos solos o con disolventes para favorecer la emulsión de la grasa, la temperatura de trabajo usualmente esta alrededor de los 35°C, y el pH próximo a 4, se desengrasan pieles piqueladas o precurtidas, realizándose la cantidad necesaria de lavados para conseguir la limpieza total de las pieles.

2.2.3. La Curtición.

Objetivo:

Convertir la piel en un material estable e imputrescible, de modo que con el se pueda producir artículos útiles de cuero.

Con la curtición se mejoran muchas de las propiedades de la piel, se obtiene una mayor estabilidad dimensional, mayor resistencia a la abrasión, mayor resistencia a agentes químicos, al calor, y también mayor capacidad para soportar repetidos ciclos de humedecimiento y secado. Aún así sin tratamientos posteriores tales como lubricación, secado, acabado, las pieles curtidas no tienen muchas de las cualidades deseadas para la fabricación de artículos de cuero que satisfagan alguna necesidad de los usuarios.

La curtición se puede realizar con productos orgánicos o inorgánicos como se muestra en la figura 12:

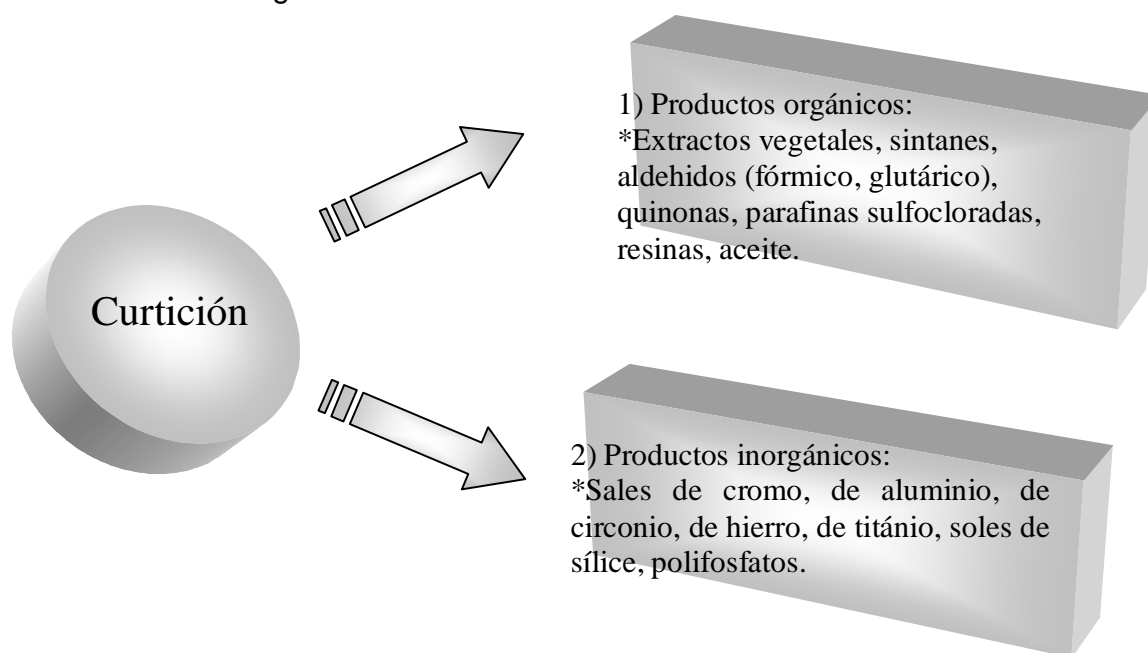


Fig. 12 Productos para la curtición

En la curtición con productos orgánicos tienen mayor aplicación industrial los extractos vegetales, siendo la más destacada la obtención de cuero para suela de zapato, otros productos son cueros para: plantillas, forro de zapato, correas de transmisión, marroquinería, tapicería.

Los agentes curtientes fundamentales en los extractos vegetales, son los taninos, compuestos de carácter fenólico, que según su procedencia pueden tener estructuras diversas. Entre los extractos vegetales los que tienen mayor importancia industrial son los extractos de quebracho y mimosa.

El proceso de curtición vegetal tiene dos etapas fundamentales:

- 1) La penetración del curtiente al interior de la piel.
- 2) La fijación del tanino sobre el colágeno.

La teoría de la curtición vegetal ^[15] sostiene que los taninos y el colágeno se unen por enlaces del tipo puente de hidrógeno y por enlaces dipolares, es decir por enlaces no covalentes y que por consiguiente son reversibles con cierta facilidad. Estos enlaces se forman principalmente entre los grupos hidroxílicos de los taninos y los grupos peptídicos o amídicos de la proteína, pero no se descarta la posibilidad de que se puedan formar enlaces puente de hidrógeno con la participación de otros grupos reactivos tanto por parte del colágeno como de los taninos.

En la práctica de la curtición vegetal de los cueros para suela en bombo, la duración de la curtición es de 1 a 3 días. Las pieles se precurten con 1% sobre peso tripa de un sintan auxiliar, siendo el pH del baño de 6,5. Se añade un 3% de extracto de quebracho soluble, se reutiliza licor residual de la anterior curtición, con lo cual el pH baja hasta aproximadamente 4, se refuerza el licor con extracto atomizado, hasta que el cuero este atravesado, se puede acidificar con ácido fórmico hasta un pH de 3, 9-4 para aumentar la fijación de los taninos. En la curtición vegetal la temperatura no debe sobrepasar los 39-40 °C.

En la curtición con productos inorgánicos, el método mas utilizado es el curtido al cromo, el cual permite fabricar una amplia variedad de artículos, tales como cueros para empeine de zapato, cueros para guantería, para confección, o cueros industriales para correas de transmisión, se aplica también para obtener productos de peletería. Las principales ventajas de este método son:

- 1) Puede ser realizada en un tiempo más corto (4 -6 h) que los métodos clásicos iniciales.
- 2) Hace posible una excelente preservación de la proteína de la piel, a costo bajo y con ligera coloración de la piel.

La curtición al cromo, está basada en la reacción entre la piel y una sal de cromo trivalente usualmente un sulfato básico de cromo, a partir del cual en solución se forma un complejo de cromo catiónico. La estabilización de la proteína se logra por formación de enlaces transversales en los cuales participan estos complejos de cromo y los grupos carboxilo aniónicos de los aminoácidos de las proteínas de la piel. Las etapas en la formación de enlaces transversales durante la curtición al cromo son las siguientes:

1) Los complejos de cromo catiónicos reaccionan con los grupos carboxilo aniónicos de las proteínas de la piel. (Fig. 13)

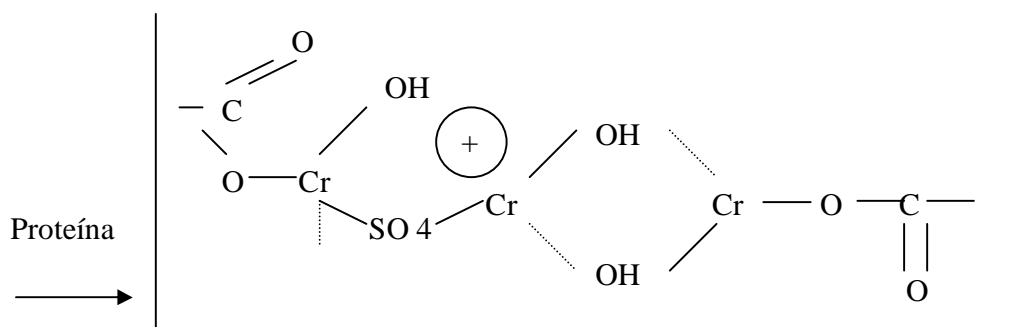


Fig. 13 Reacción de la primera etapa en la formación de enlaces transversales durante la curtición al cromo.

2) A medida que el pH de curtición aumenta, el sulfato asociado con el cromo es desplazado por el hidroxilo. Los grupos hidroxilo llegan a ser compartidos por los átomos de cromo mediante olación. (Fig.14)

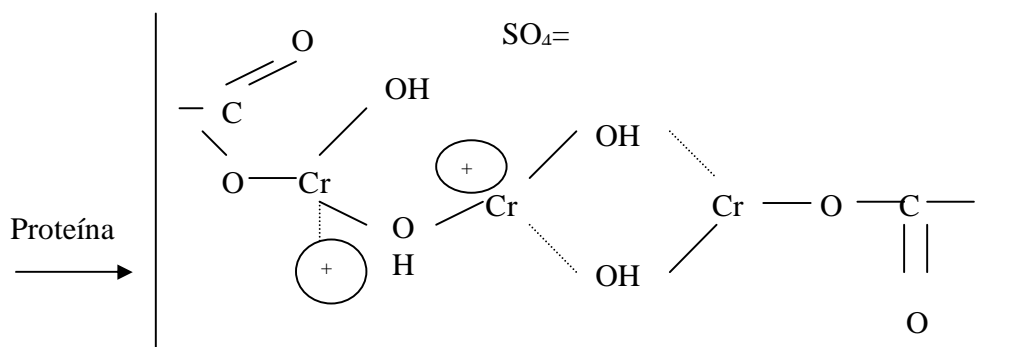


Fig. 14 Reacción de la segunda etapa en la formación de enlaces transversales durante la curtición al cromo.

3) Con la pérdida de humedad, los enlaces transversales llegan a ser más estables a medida que los complejos se desprenden de iones de hidrógeno, produciéndose la oxolación. (Fig. 15)

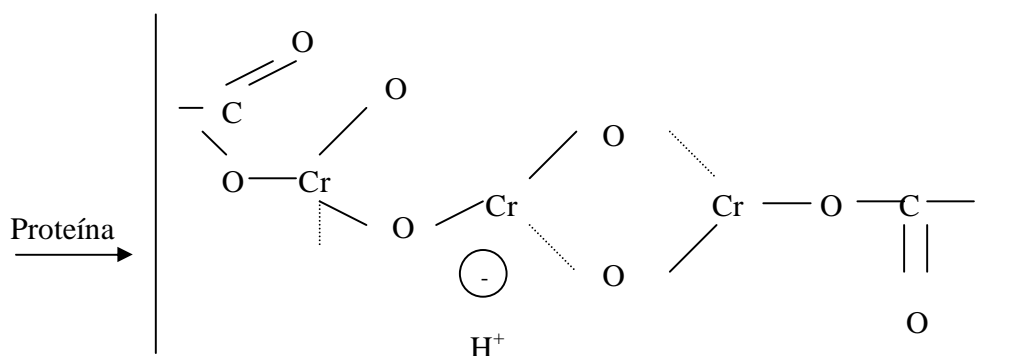


Fig. 15 Reacción de la tercera etapa en la formación de enlaces transversales durante la curtición al cromo.

La realización de la curtición al cromo involucra^[12]:

- 1.- La aplicación de sulfato de cromo (III), (un producto técnico que contiene cerca del 26% de Cr_2O_3 de 33% de basicidad), usando 5-10% lo cual corresponde a una oferta de cerca de 1.25% -2,5% Cr_2O_3 sobre peso de piel.
- 2.- Un ajuste del pH a 3,5 - 4,2 con incremento durante el curtido por basificación.
- 3.- Un incremento en la temperatura mayor a 5°C , típicamente justo sobre 40°C .
- 4.- Un tiempo de tratamiento en bombo de al menos 6 horas.

Los factores que afectan el proceso de curtición al cromo son:

- a) El pH.
- b) La basicidad.
- c) La naturaleza de los complejos.
- d) La concentración.
- e) La temperatura y el tiempo.

El adecuado control de estos factores permite producir la calidad del cuero deseada.

2.2.4. OPERACIONES POSTERIORES A LA CURTICIÓN.

a) REBAJADO

Objetivo.- Ajustar el espesor al requerido para el uso final.

Antes de realizar el rebajado se realizan operaciones destinadas a preparar las pieles, se escurren para remover el exceso de humedad, y se clasifican por espesor. Normalmente el rebajado se realiza sobre el cuero después de la curtición, una vez escurrido en máquina hidráulica, y tiene por finalidad la regulación final del espesor del cuero, después de esta operación ya no se hace ningún otro ajuste del grosor.

b) NEUTRALIZADO

Objetivo.- Disminuir la acción del exceso de ácido sobre las fibras, elevar el pH del cuero y facilitar la penetración de productos en operaciones posteriores.

En el neutralizado se elimina parte del exceso de ácido sulfúrico que se encuentra en el cuero, y que procede del piquel o que se generó al fijarse la sal de cromo, por otra parte en la neutralización del cuero al cromo además de aumentar el pH disminuimos su carga positiva, lo cual favorecerá la penetración de los productos recurtientes y engrasantes que en la mayoría de los casos son aniónicos [8].

Esta operación consta normalmente de tres fases: un lavado inicial con agua, un tratamiento con productos salinos para neutralizar el cuero dependiendo del artículo que se desea obtener y un buen lavado final.

c) RECURTIDO

Objetivo.- Impartir especiales propiedades de uso final con otros curtientes químicos:

El hecho de que cuero curtido al cromo requiera recurtido es una situación particular, pues esta necesidad no existe cuando las pieles son curtidas con extractos vegetales. La operación de recurtido da al curtidor la oportunidad de combinar las propiedades deseables de más de un agente curtiente en su cuero, buscando conseguir o mejorar cualidades tales como: modificar el aspecto de la flor, obtener un tacto mas blando especial, mejorar la plenitud de la piel, aumentar el grosor del cuero, mejorar la compacidad de la estructura de la piel, mejorar la resistencia al desgarrar o tracción, mejorar la resistencia de la rotura de la flor, obtener facilidad y capacidad de retención del grabado, conseguir buen comportamiento de la piel al lavado en seco y en húmedo. El recurtido puede hacerse con una gran variedad de productos, entre estos tenemos: sales de cromo, sales de aluminio, sintanes, extractos vegetales, resinas acrílicas, compuestos inertes. La etapa del recurtido generalmente toma mucho menos tiempo que el curtido original al cromo.

d) TEÑIDO

Objetivo.-

Conferir una coloración determinada ya sea superficial, parcial o total, con un colorante soluble en agua.

Con pocas excepciones, tales como en cueros curtidos con extractos vegetales con su aspecto natural, al cuero se le proporcionan colores artificiales mediante el teñido, siendo este aspecto visual una parte esencial de sus propiedades estéticas (Fig.16).

La tonalidad del cuero teñido, es influenciada en cierto grado por el color inicial del cuero curtido, así las tonalidades potenciales de cuero curtido al cromo que tiene un color azul verdoso, no serán muy brillantes, esto también se cumple con cueros curtidos con extractos vegetales, o con sales férricas. Sin embargo el recurtido con sales de aluminio del cuero curtido al cromo puede ser usado para mejorar la brillantez. Existe una variedad de sustancias colorantes de muy diversa composición química entre ellos tenemos por ejemplo: los colorantes ácidos, los básicos, los substantivos o directos, los complejos metal-colorante.

La reacción del colorante con el cuero es una reacción heterogénea, entre un compuesto soluble y un sustrato insoluble, la fijación del colorante se logra a través enlaces y fuerzas de atracción intermolecular que dependen de la estructura de colorante y proteína de la piel.

La aplicación de los colorantes conduce a tinturas que pueden ser: superficiales, intermedias y atravesadas. El colorante es un producto caro y existe la tendencia a utilizar la menor cantidad posible, para zapatos generalmente las tinturas son superficiales, si se tiene que esmerilar el cuero, se hace una tintura intermedia o atravesada. El proceso de teñido en bombo, empieza con un lavado y en muchos casos con un recurtido, se utilizan baños relativamente calientes (40°C a 60°C), y largos de 300% a 500%, los bombos tienen una velocidad entre 15 a 20 r.p.m. El pH es un parámetro muy importante en esta operación, pues los colorantes ácidos se fijan a más bajo pH, los colorantes básicos se fijan más a pH más alto que los colorantes ácidos, mientras que los colorantes directos tienen alta fijación sobre un alto rango de pH .

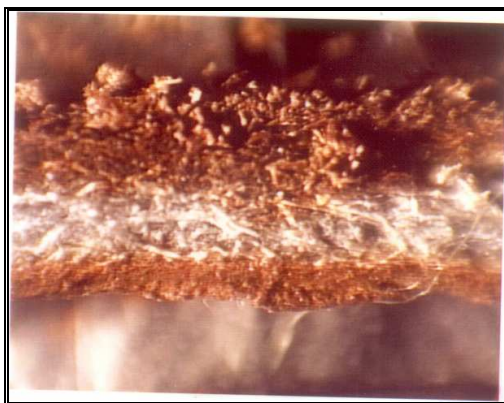


Fig. 16 Imagen de la penetración de un tinte en la piel.

e) ENGRASADO

Objetivo.-

Dar flexibilidad al cuero.

Se consigue colocando entre las fibras sustancias lubricantes (aceites solubles en agua), se realiza en bombo con una velocidad de giro de 12 a 16 rpm, la cantidad de sustancia utilizada depende del tipo de cuero a producir adicionándose mas en el caso de cueros para confección que requieren tener mayor suavidad.

Luego de engrasar las pieles se las deja en reposo generalmente una noche, al día siguiente se escurren y se estiran, se quita las arrugas, de modo que queden lo más planas posible.

f) SECADO

Objetivo:

Eliminar agua por evaporación y favorecer la acción de los reactivos químicos que se encuentran en el interior de la piel.

Las sustancias que se han utilizado en el curtido, teñido, engrasado, han sido colocadas en íntimo contacto con las fibras, sin embargo algunas de ellas no han reaccionado completamente, y todavía se encuentran en las soluciones entre las fibras. El secado no solo permite remover la humedad para obtener el cuero en una forma usable práctica, sino también a que se produzcan estas reacciones, que contribuyen a la calidad final del cuero.

Se pueden utilizar distintos métodos, controlando adecuadamente las condiciones de secado para obtener resultados uniformes:

1) Secado con aire natural.

Es el método más antiguo y que todavía tiene gran uso. Las pieles son colocadas en colgadores y son secadas por el paso del aire alrededor de ellas. La velocidad a la cual el aire pasa sobre las pieles determinará la velocidad del secado. Usualmente se utilizan ventiladores para ayudar a la circulación del aire.

2) Secado con aire caliente.

Se fundamenta en que al calentar el aire su humedad relativa disminuye, por lo tanto puede más fácilmente remover la humedad del cuero.

3) Secado al vacío.

El más significativo avance en las técnicas de secado aplicadas al cuero es el desarrollo del secado al vacío. En él se utiliza una placa calefactora sobre la que se coloca la piel, el calor es proporcionado directamente a las pieles bajo condiciones de vacío, debido a ello el punto de ebullición del agua en el cuero disminuye y se encuentra en la vecindad de los 38°C. En estas condiciones el tiempo de secado es pequeño comparado con los métodos anteriores.

g) ACABADO

Objetivo.-

Contribuir a la durabilidad y belleza del cuero.

Antes de realizar el acabado y luego del secado, los cueros deben acondicionarse, ablandarse, y volverse a secar más o menos tensados para que queden lo mas planos posibles, se recortan las zonas que no sirven para la manufactura, se clasifican observando tamaño, espesor, defectos, y luego en función al artículo a obtener se esmerilan y se desempolvan .

El acabado es un conjunto de tratamientos, esencialmente de superficie, que se aplican a los cueros como parte final del proceso de fabricación. Los productos que se utilizan se pueden clasificar en los siguientes grupos: pigmentos, colorantes, ligantes, auxiliares y lacas. Para su aplicación los productos se mezclan entre sí constituyendo las formulaciones. El acabado es el resultado de la aplicación de varias formulaciones mediante operaciones mecánicas. Cada una de estas formulaciones tiene una composición y función específica y diferente. Las distintas capas del acabado suponen una o varias aplicaciones, pero el conjunto debe presentar una continuidad y coherencia orientadas al éxito del resultado final ^[8].

3. Justificación

3. Justificación

3. JUSTIFICACIÓN.

Las propiedades mecánicas y físicas-químicas de los materiales son un factor importante en la calidad, por lo tanto la elasticidad de la piel se valora mediante la tendencia a recuperar las dimensiones originales de la piel después de la deformación provocada por la actuación de una fuerza exterior.

El estudio de la histéresis nos ayuda a determinar la reacción de propiedades plásticas y elásticas de la piel ya que la fuerza aplicada sobre las probetas provoca una deformación de las mismas que se transmite a la estructura tridimensional de fibras de colágeno que la componen.

El estudio del incremento de área-calidad es uno de los principales factores de gran importancia para el curtidor, así que es importante conocer la influencia de las tensiones sobre las propiedades físicas del cuero.

El confort de la piel se puede definir con los estudios de relajación que se aplicarán en este estudio.

Debido a la importancia de las pruebas de estirado de la piel para aumentar el área y por tanto, el valor comercial de la misma, es interesante estudiar la influencia del proceso de estirado en las características mencionadas anteriormente. Además no existen hasta este momento estudios conocidos sobre este tema.

4. *Objetivos*

4. *Objetivos*

4. OBJETIVOS.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la influencia de las condiciones de estirado (incremento de área, tiempo, temperatura del baño de estirado) sobre las características elásticas y plásticas de la piel, observando otras características con la ayuda de la microscopía óptica.

También se estudiará la relajación de esfuerzos de la misma para determinar la influencia de las condiciones de estirado sobre la relajación, característica esencial en la comodidad al uso particularmente para el calzado.

En los ensayos de relajación también se considerará la influencia de las tensiones previas en los ensayos de histéresis a que han sido sometidas las muestras de piel.

Nota: La interpretación de algunos resultados presentados en este trabajo, se pueden leer en kilogramo fuerza (kgf.) ó en decaNewton (daN) ya que:

1kgf. = 9.81 Newton.

1kgf. = 0.981 daN.

Por lo tanto, redondeando:

1kgf. = 1 daN

5. *"Determinación de las características*

elásticas y plásticas de la piel,

ensayos dinamométricos y el pretant".

5. DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS ELÁSTICAS Y PLÁSTICAS DE LA PIEL, ENSAYOS DINAMOMÉTRICOS Y EL PRETANT.

5.1 GENERALIDADES

En el ensayo de tracción se trata de conocer la fuerza necesaria para lograr la rotura del material y el alargamiento que sufre en ese momento. Las propiedades de la piel dependen tanto de la estructura de la piel, como de la influencia de los diversos procesos de ribera y de tenería.

La elasticidad de la piel se valora mediante la tendencia a recuperar las dimensiones originales de la piel después de la deformación provocada por la actuación de una fuerza exterior.

El módulo de elasticidad sería la fuerza necesaria para alargar un determinado % la longitud, y la deformación a la rotura el % de alargamiento conseguido hasta que el material se rompe.

Al aplicar una fuerza si ésta no supera un determinado valor (límite de fluencia), al cesar la misma, la probeta recupera sus dimensiones originales. A partir de dicho límite el material presenta una deformación permanente debido al FENÓMENO DE HISTÉRESIS. [3]

El cuero es uno de los materiales que junto a una baja elasticidad a la rotura, presenta una deformación permanente considerable conocida como PRETANT.

Grassman [3] considera que las fibras libres del cuero son poco elásticas, (alargamientos del 30%), si bien los grandes haces de fibras son más elásticos de forma que, al someter al cuero a tracción se obtiene un gráfico en forma de S con tres etapas:

- 1) Deformación reticular, donde se observan deformaciones relativamente grandes a bajas cargas que se corresponden con la orientación de los haces de fibras en la dirección del esfuerzo (etapa de reclutamiento).
- 2) Deformación elástica, donde los haces de fibras ya orientados se someten a tracción y el gradiente de deformación disminuye por cuanto el material presenta una resistencia creciente a la deformación (etapa de tracción).
- 3) Deformación destructiva, donde se produce rotura de enlaces entre los haces de fibras e incluso, en las fibras, aplanándose la curva de tracción.

Aquí radica una de las características que más va a diferenciar al cuero de sus sustitutos, y lo que va a proporcionar comodidad al usuario:

- El cuero se deforma bastante a pequeñas cargas repetitivas, lo que hace que se pueda adaptar fácilmente a pequeñas deformaciones anatómicas del pie.
- El cuero puede resistir sin deformarse grandes cargas, por lo que mantendrá su conformación durante el uso.

Explotar estas características es misión del fabricante de calzado para mantener un elevado nivel de calidad.

Hace tiempo era bastante común el uso del tensómetro, para conocer cual era el comportamiento del material, en cuanto a elasticidad, a bajas, medias y altas cargas. Realizando el ensayo a bajas y medias cargas, se tenía idea de cómo responde el cuero a tensiones escalonadas, permitiendo diferenciar diversos materiales, por sus propiedades elásticas, pues se originan curvas que representan el alargamiento en función de la tensión, que tienen poca pendiente a bajas cargas, y que se verticalizan rápidamente al incrementar la tensión. El ensayo permite ser explotado más, pues se puede ir incrementando la tensión, y al alcanzar cierto valor cesar la misma, permitiendo que el material manifieste sus propiedades elásticas, e intente recuperar sus dimensiones originales. Afortunadamente, el cuero no recupera totalmente las mismas, y mantiene una deformación permanente. Este ciclo, sobre la misma probeta, puede ser repetido, a diversas cargas, y con ello conocer como se comporta esta deformación permanente. Ensayando en las mismas condiciones diversos artículos producidos en una tenería, se puede diferenciar claramente las propiedades de unos y otros, y se puede adaptar el tipo de material a las exigencias del calzado.

5.1.1. Factores que influyen en la elasticidad-plasticidad.

La fuerza aplicada sobre las probetas provoca una deformación de las mismas que se transmite a la estructura tridimensional de fibras de colágeno que la componen. La red tridimensional de fibras se deforma provocando alteraciones en la conformación de la misma hasta producir deformaciones en los mismos haces de fibras componentes. La facilidad con que se desplazan los haces de fibras entre sí respondiendo a los esfuerzos a los que son sometidos, dependerán de la humedad de la piel y de los agentes de engrase de la misma. En líneas generales puede afirmarse que la piel cuenta con elementos estructurales que experimentarán una deformación puramente elástica que, al cesar el esfuerzo, recuperarán inmediatamente su conformación inicial (REI).

Otros componentes experimentarán una deformación viscoelástica los cuales, con un cierto retardo se adaptarán a nuevas configuraciones más estables almacenando la energía suficiente para que, al cesar el esfuerzo, retornen de manera paulatina a una nueva posición de equilibrio próxima a su posición inicial. La reversibilidad diferida de estos componentes depende de la lubricación entre cadenas (RED).

Otros elementos experimentarán una deformación plástica irreversible, sin posibilidad de retornar a una nueva configuración al cesar el esfuerzo. Toda la energía aplicada se ha disipado en la deformación reticular, en nuevas conformaciones más estables de la red tridimensional de fibras de colágeno, o bien en desplazamientos irreversibles de las fibras por rotura de enlaces entre fibras adyacentes o de las mismas fibras, resultando en desplazamientos irreversibles de la estructura de soporte del material (DP).^[3]

El desplazamiento paulatino de los enlaces entre cadenas adyacentes se conoce cómo fenómeno de “reptación”.

Las dislocaciones sucesivas de los enlaces juegan un papel primordial en la relajación de las tensiones creadas por la presencia de interfases dentro del sólido así como en la aceleración del crecimiento cristalino.

En la figura 17, se observa la rotura y sucesiva regeneración de los cinco puntos de enlace que unen dos moléculas adyacentes A y B. Las tensiones se van comunicando sucesivamente hasta adquirir una conformación estable en una nueva situación. El desplazamiento sucesivo se conoce como “reptación”.

Es importante resaltar que el desplazamiento de los enlaces en una dirección conduce a una deformación del material.

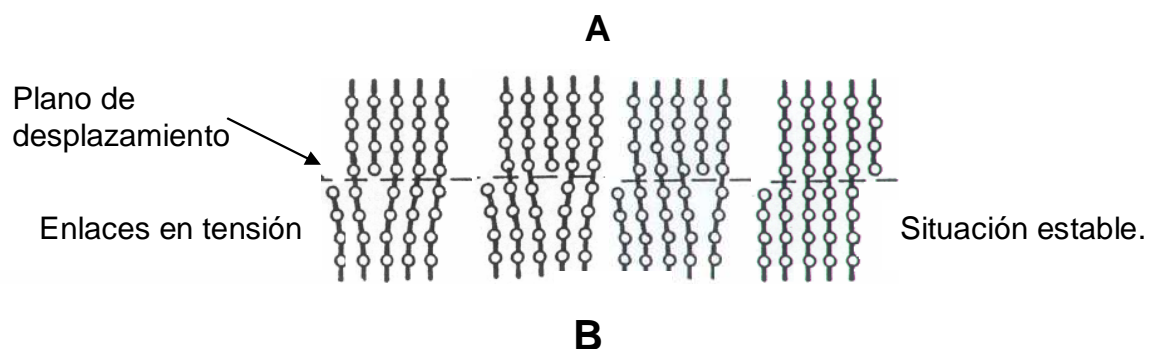
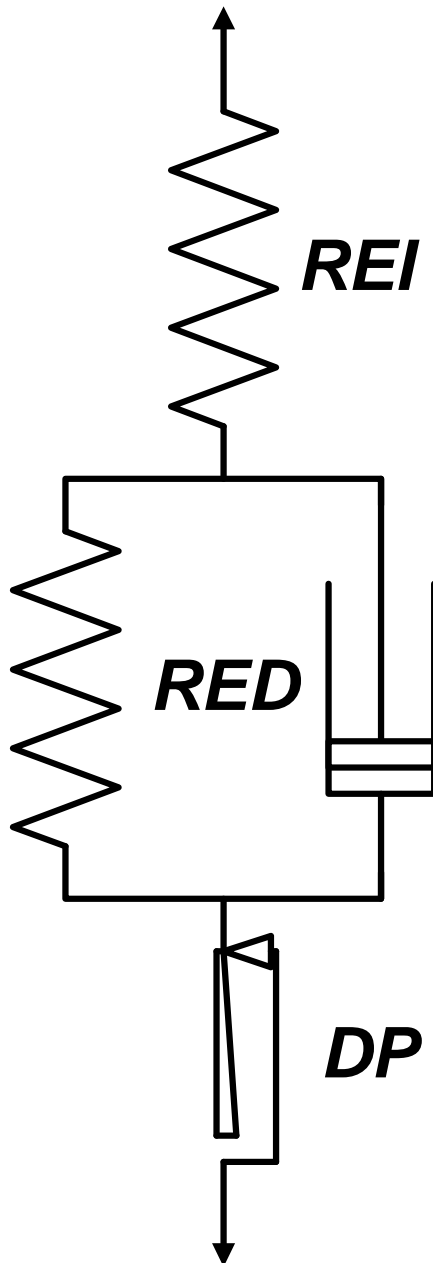


Fig. 17 Representación de la reptación.

Un modelo que puede explicar estos tres tipos de deformación se presenta en la figura 18. El muelle superior explicaría la elasticidad inmediata de la piel. El elemento de Kelvin-Voight formado por un muelle en paralelo con un émbolo viscoso, explicaría la elasticidad diferida de la piel. Por último, el patín de Kepes inferior traduciría las deformaciones permanentes que se producen a niveles crecientes de tensión.



DEFORMACIÓN ELÁSTICA:

- Sigue la ley de Hooke. El esfuerzo es proporcional a la deformación.
- Depende de la energía almacenada en la deformación puramente elástica.
- Se recupera completamente.
- El módulo es proporcional a los enlaces originados entre las fibras de colágeno (curtición, recurtición).

DEFORMACIÓN VISCOELÁSTICA:

- Depende de la energía almacenada en la deformación viscoelástica.
- Se deforma paulatinamente favoreciendo la relajación de esfuerzos en la piel y, al eliminar la tensión tiende a recuperar la forma inicial.
- Depende de los agentes de engrase y de la humedad de la piel.
- Explica la velocidad de rotura de enlaces, y de regeneración en otra proporción (reptación).

DEFORMACIÓN PLÁSTICA:

- Elemento de fricción sólida con resistencia creciente a la deformación.
- Deformación reticular.
- Deformación a cargas elevadas con desplazamientos irreversibles entre fibras y por rotura de fibras.
- Es puramente plástica.
- Permite la adaptación de la piel a cualquier forma.

Fig. 18 Modelo de la deformación elástica, viscoelástica y plástica^[3]

5.2 MÉTODO

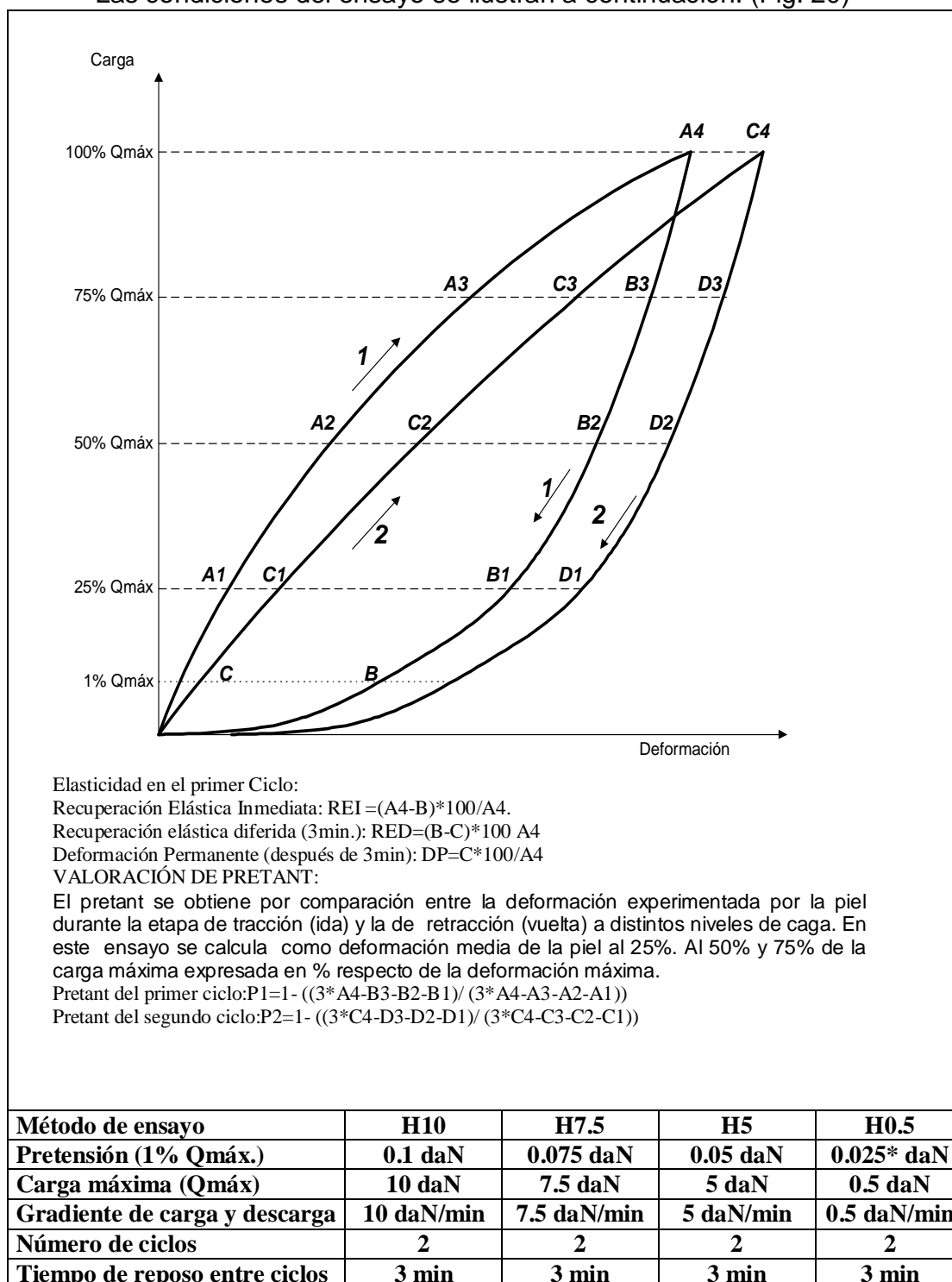
Los ensayos se realizaron en un dinamómetro universal para ensayos mecánicos Instron 5500R (Fig.26), con el cual podremos determinar de las características elásticas y plásticas de la piel, así como de su pretant basado en dos ciclos de deformación (histéresis) a 0.5, 5, 7.5 y 10 kgf.

Los artículos se acondicionaron durante un mínimo de 48 horas en atmósfera normalizada (20°C y 65% HR) y a continuación se procedió a troquelar probetas de tracción 4 en sentido longitudinal y 4 en sentido transversal (Fig.19), asignando grupos de 2 probetas convenientemente seleccionadas para ser representativas de la muestra a los ensayos de determinación del pretant a los cuatro niveles de carga.



Fig. 19 Probetas troqueladas

Las condiciones del ensayo se ilustran a continuación: (Fig. 20)



*Pretensión: 5% de la carga máxima por limitaciones en la sensibilidad del aparato.

Fig. 20: Método de ensayo para la determinación de las características elásticas y plásticas de la piel, así como de su pretant basado en dos ciclos de deformación a 0.5, 5, 7.5 y 10 kgf.

Procedimiento de ensayo dinamométrico en el INSTRON (Fig. 21):

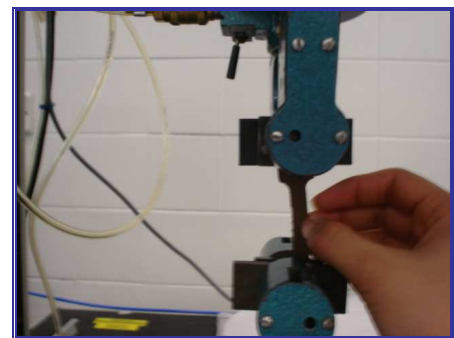
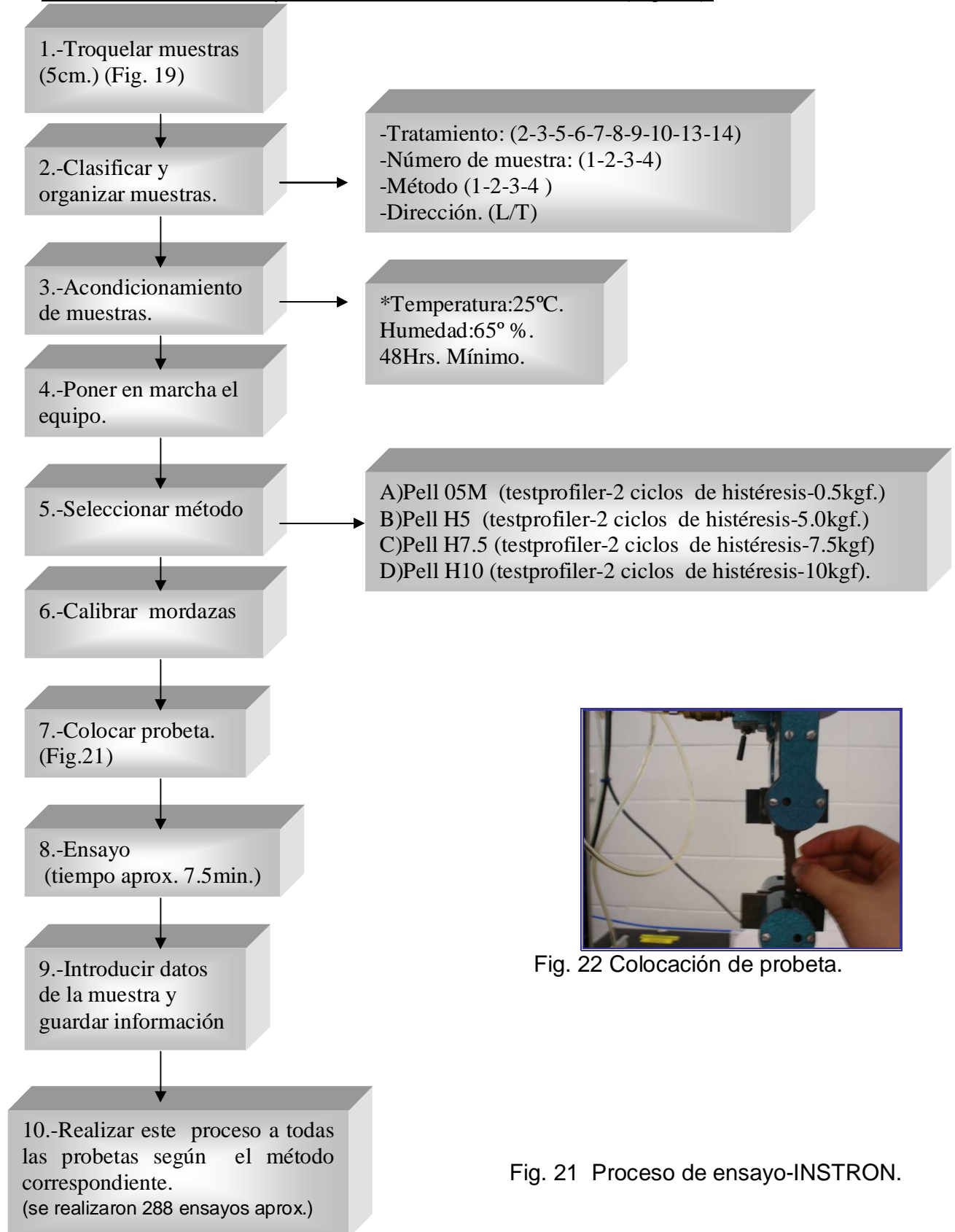


Fig. 22 Colocación de probeta.

Fig. 21 Proceso de ensayo-INSTRON.

En cada ensayo obtenemos los datos de la deformación, la histéresis al primer y segundo ciclo, la recuperación elástica inmediata, diferida y permanente cuyos datos se pueden observar en el Anexo A. El ensayo también nos proporciona gráficamente la visualización del comportamiento de la probeta sometida a dicho ensayo. (Figs. 23-24)

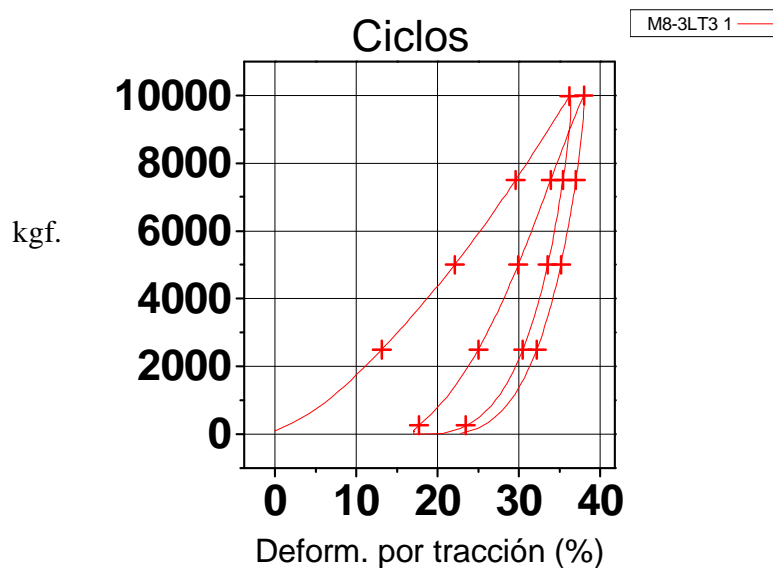


Fig. 23 Ensayo de probeta longitudinal.

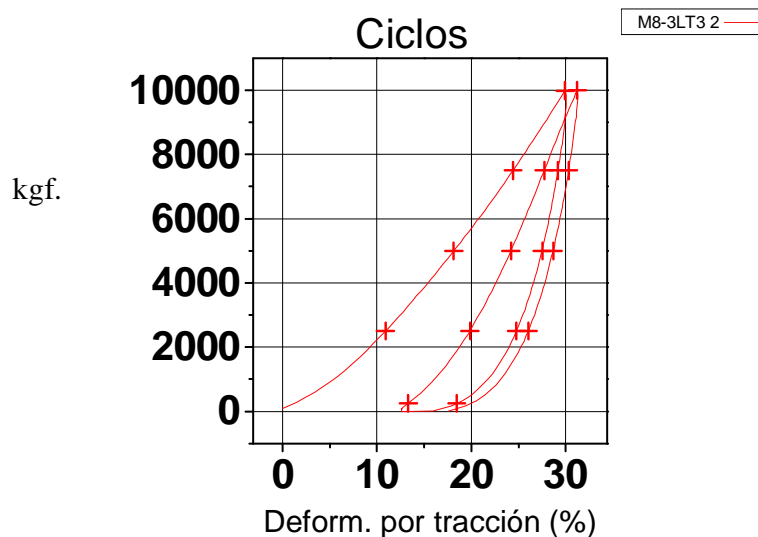


Fig. 24 Ensayo de probeta transversal.

5.3. MATERIAL

El material utilizado ha sido cuero de piel bovina, curtido y engrasado pero sin secar suministrado por Curtidos Mare Nostrum. Cada piel tenía el siguiente número de referencia de acuerdo con el tratamiento que habían recibido:

- ❖ Piel de referencia 421727. Espesor de 1.1 a 1.3 mm. Se sacaron las muestras de la M1 a la M8. Piel engrasada con mezcla de aceite sulfitado y resina. Recurtido cromo/mimosa/melanina.
- ❖ Piel de referencia 423454. Espesor de 0.9 a 1.1 mm. Se sacaron las muestras de la M9 a la M12. Napa normal, con recurtido y engrase normales. Se escurrieron con estirado Standard en máquina bauce hasta un contenido de humedad del 50- 60%.
- ❖ Piel de referencia 423488. Espesor de 1.1 a 1.3 mm. Se sacó la muestra M13. Recurtido cromo/mimosa/melanina. Hidrofugada pero sin recromar al final. La hidrofugación se consiguió con resinas y grasa.
- ❖ Piel de referencia 423548. Espesor de 1.8 a 2.0 mm. Se sacó la muestra M14. Nubuc normal sobre pieles de Brasil. Recurtido, cromo/vegetal y engrasado con resina.

PROBETAS CIRCULARES

De cada una de las muestras se cortaron varias probetas circulares de 30 cm de diámetro, a 5 cm del espinazo (Fig. 25). A las probetas se les realizó una marca en cada una de las ocho pinzas de que consta la maquina de estiramiento multidireccional. La separación inicial de los cuatro diámetros (correspondientes a las ocho pinzas) es de 25.9 cm., este será el diámetro utilizado para calcular el área inicial de referencia. Se realizaron marcas cada 2 cm en cada uno de los cuatro diámetros para estudiar las posibles diferencias de estiramiento entre ellos.



Fig. 25 Probetas Circulares

❖ Proceso de estiramiento

Las probetas fueron sometidas a un proceso de estiramiento que comprendía las operaciones que se detallan a continuación:

1.- Pre-tratamiento: después de cortadas, las probetas fueron sumergidas en baño de agua (P. Selecta, Barcelona-España) a 40°C durante 30 minutos.

2.- Estiramiento: las probetas fueron sometidas a un estiramiento en área de 20-45 % y a un tratamiento térmico en caldera (M. Serra, Barcelona-España) a 60, 70, 75 y 80 °C durante 5, 10, 15 y 20 minutos. Algunas probetas fueron sometidas a un atemperado durante 5 minutos previo al estiramiento a la temperatura de este. Las diferentes variables de estiramiento en área, temperatura, tiempo y operación de atemperado a que fueron sometidas las probetas circulares se muestra en la Tabla 4.

3.-Ecurrido: una vez terminado el tratamiento térmico, las probetas se mantuvieron estiradas durante 10 minutos para su escurrido.

4.-Secado:

1)Secado standard (al aire): las probetas son liberadas de la máquina de estiramiento multidireccional y se dejan secar a temperatura ambiente (a 20 °C) durante 48 horas.

2)Secado convencional en fábrica: los discos estirados de las muestras M2, M4 y M8 fueron sometidas al siguiente proceso de secado realizado en Curtidos Mare Nostum:

a. Un estirado y escurrido hasta alcanzar un contenido en agua de aproximadamente 50%.

b. Secado al vacío a 60° C durante 5 minutos hasta alcanzar un contenido en agua de aproximadamente 25 %.

c. Se completa el secado colgando las pieles en túneles de aire deshidratado.

d. Acondicionado a temperatura ambiente

e. Ablandado mecánico

5.-Medida: se mide en cada una de las probetas la longitud de cada uno de los cuatro diámetros (distancia original entre marcas de 25,9 cm), de las medidas cada 2 cm y el espesor en la parte central de cada uno de los ocho radios.

6.-Remojo: se realiza en baño de agua a 40 °C durante 30 minutos

7.- Secado: se dejan secar a temperatura ambiente (20°C) durante 48 horas.

8.- Medida: espesor, longitud de diámetros y de medidas cada 2 cm.

Además las probetas pertenecientes a la hoja M2 fueron sometidas al siguiente proceso de acabado.

1.-Tres capas normales de fondo resínico incoloro (5 Ø 2 por cruz) con secados entre capas de cinco minutos en cámara ventilada a 60 °C.

2.-Prensado hidráulico a 80 °C / 2 seg. / 100 kg.

3.-Dos capas de apresto con el mismo secado entre capas.

Tabla 4. Características de las probetas de ensayo.

Muestra	Prueba	Atemperado		Estiramiento			1° Secado + medida de área.	Remojo	2° Secado + medida de área.
		T°C	t(min)	T°C	Área(%)	T(min)			
M2	1	---	---	80	25	20	CMN	X	Aire
	2	---	---	---	---	---	CMN	X	Aire
	3	---	---	80	27	20	CMN	X	Aire
M3	1	---	---	80	22	5	Aire	X	Aire
	2	---	---	80	24	10	Aire	X	Aire
	3	---	---	80	23	20	Aire	X	Aire
	4	---	---	---	---	---	Aire	X	Aire
M5	1	80	5	80	32	10	Aire	---	---
	2	80	5	80	36.5	10	Aire	---	---
	3	80	5	80	42	10	Aire	---	---
	4	80	5	80	46	10	Aire	---	---
M6	1	80	5	80	31	10	Aire	---	---
	2	80	5	80	37.5	10	Aire	---	---
	3	80	5	80	41	10	Aire	---	---
	4	80	5	80	46	10	Aire	---	---
M7	1	80	5	80	38	5	Aire	---	---
	2	80	5	80	41	10	Aire	---	---
	3	80	5	80	41	15	Aire	---	---
	4	80	5	80	41	20	Aire	---	---
M8	1	---	---	80	27	20	CMN	X	Aire
	2	---	---	---	---	---	CMN	X	Aire
	3	---	---	80	33	20	CMN	X	Aire
M9	1	---	---	---	---	---	Aire	---	---
	2	60	5	60	27	10	Aire	---	---
	3	70	5	70	29	10	Aire	---	---
	4	80	5	80	29.4	10	Aire	---	---
M10	1	80	5	80	32.2	10	Aire	---	---
	2	70	5	70	30.7	10	Aire	---	---
	3	60	5	60	31.4	10	Aire	---	---
	4	---	---	---	---	---	Aire	---	---
M 13 *	2	75	5	75	21.6	10	Aire	---	---
	3	75	5	75	22.5	10	Aire	---	---
	4	---	---	---	---	---	Aire	---	---
M 14 *	2	75	5	75	19.3	10	Aire	---	---
	3	---	---	---	---	---	Aire	---	---
	4	75	5	75	23.8	10	Aire	---	---

(*) Los discos M13 y M14 se sometieron a un ablandado mecánico en curtidos Mare Nostrum una vez secados y determinada el área.

5.4. EQUIPO

Para realizar estos ensayos utilizamos el dinamómetro universal para ensayos mecánicos INSTRON 5500R (Fig. 26), el cual según los accesorios pueden efectuarse ensayos de tracción, compresión y flexión de materiales por medio de un control de gradiente de carga y/o deformación por ordenador, otras características de este equipo se mencionan a continuación:



Fig. 26 Dinamómetro INSTRON 5500R

1.-Software de control "Merlin":

Es un programa de ensayo de materiales diseñado para funcionar en el entorno de Microsoft Windows. Merlin sirve como base a una serie de aplicaciones para ensayo de materiales y estructuras, así como para recoger y analizar los datos de esos ensayos. Se ejecuta en un ordenador que debe estar conectado por medio de una tarjeta digital a un bastidor Instron Series 5500. El bastidor es una estructura de gran rigidez que aplica las cargas de ensayo a la probeta del material. El programa de ensayo proporciona todas las funciones de configuración, control y análisis del ensayo. La figura 27 muestra el sistema de ensayo.

El programa Merlin es fácil de utilizar a pesar de contar con muchas funciones que permiten realizar ensayos muy complicados y obtener informes extensos. Su manejo es bastante sencillo: se configura el programa para indicar al sistema cómo debe ser el ensayo y, a continuación, el programa controla el desplazamiento de la cruceta durante el ensayo.

Por ejemplo, se establece la velocidad de desplazamiento de la cruceta, la dirección del desplazamiento y cuándo debe detenerse. Cuando se pulsa el botón COMENZAR ENSAYO del panel de control, el programa envía señales a los circuitos del bastidor para conducir la cruceta según sus especificaciones.

El programa también calcula y almacena los resultados del ensayo, representa gráficamente estos resultados y permite componer e imprimir informes que pueden incluir distintos gráficos y resultados.

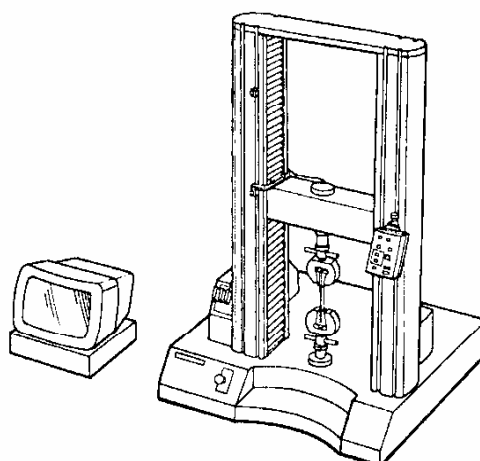


Fig. 27 Sistema de ensayo series-5500

2.-El bastidor:

El bastidor está formado por una mesa, dos columnas, una cruceta fija y una cruceta móvil. Cada columna consta de un sistema motriz conectado a la cruceta móvil por medio de un husillo de recirculación de bolas. La mesa alberga un motor y un mecanismo de transmisión que hace girar los husillos en ambas direcciones. Al girar los husillos, la cruceta se desplaza hacia arriba o hacia abajo.

La probeta de ensayo se sujeta entre la mesa y la cruceta móvil de forma que, al moverse la cruceta, se transmite a la probeta la fuerza necesaria para el desplazamiento. La fuerza ejercida sobre la probeta se mide con una célula de carga. Si desea conocer la deformación que está sufriendo la probeta bajo la carga, puede conectar un extensómetro a la probeta. El extensómetro mide la deformación (esfuerzo de deformación) de la probeta para cualquier carga dada.

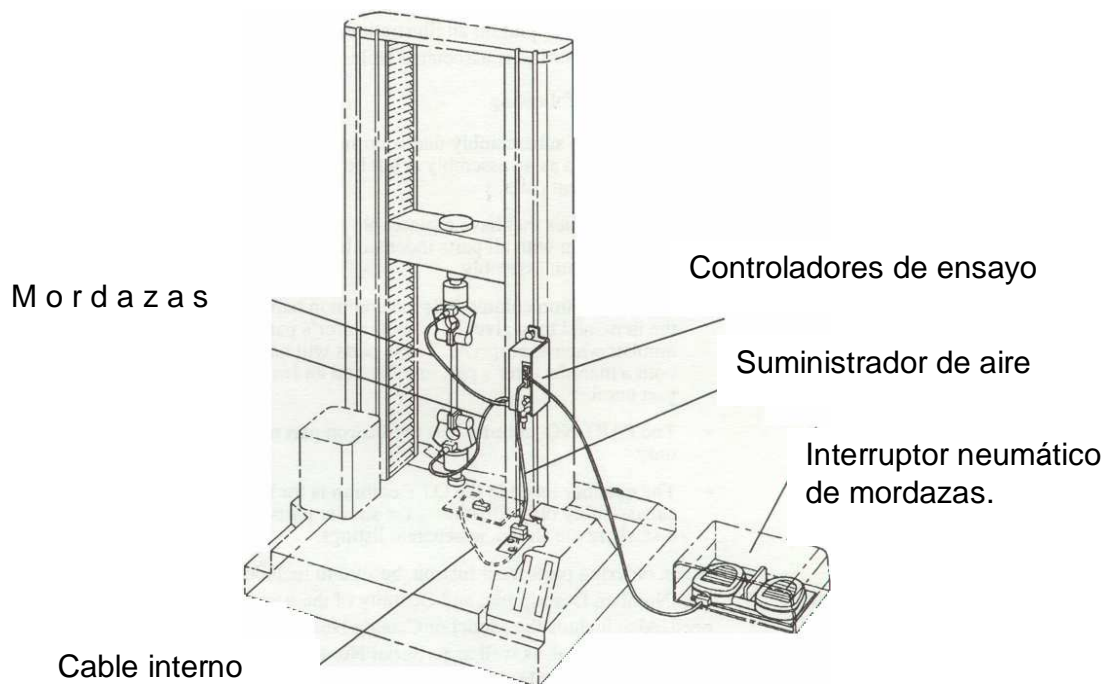


Fig. 28 Bastidor del INSTRON 5500R

3.-La pantalla de Merlin

La pantalla se divide en dos áreas: la Consola y el Área de trabajo. La consola es la sección superior de la pantalla. En ella se encuentran los iconos de configuración del hardware, los displays activos y la barra del menú, contiene todos los controles e información necesarios para configurar la maquinaria y realizar un ensayo. En el área de trabajo se observarán el procedimiento del ensayo y los resultados.

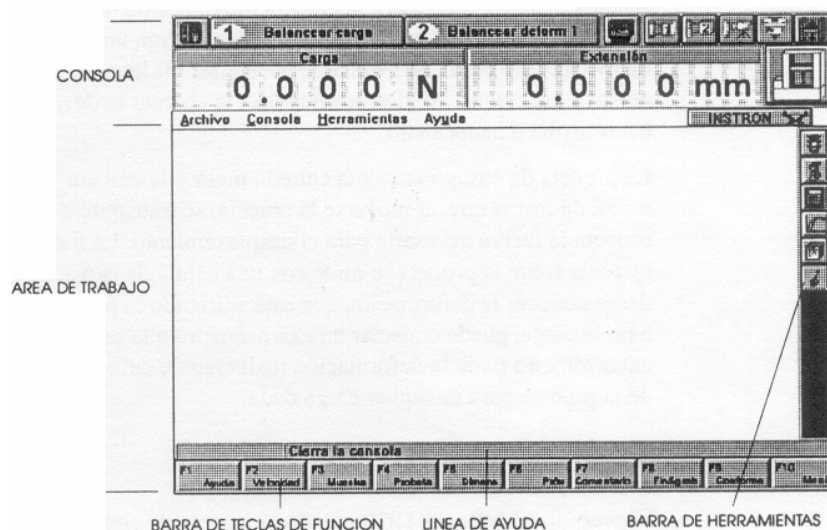


Fig. 29 Zonas principales de la pantalla de Merlin

5.5 EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.5.1 Estudio de la influencia de las condiciones de ensayo, de los tratamientos de atemperado y estirado sobre la elasticidad y la plasticidad de la piel.

Deformación en el primer ciclo (D1)

En la tabla 5 de análisis de la variancia se contrasta el efecto de la dirección, la carga, el atemperado y estirado sobre la Deformación máxima en el primer ciclo, donde se observa que la carga es significativa al .1%, la dirección al 5%, y que el atemperado, así como el estirado no influyen (N/S) sobre este resultado.

Tabla 5. Resultados de análisis de la variancia para la D1.

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Dirección	0.08	1	0.08	5.78	5
B: Carga	4.75	3	1.58	109.80	0.1
C: Atemperado	0.03	1	0.03	2.53	N/S
D: Estirado	0.01	1	0.01	0.94	N/S
Residual:	4.04	280	0.01		
Total (corregido):	9.00	286			

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

1) Dirección:

Las muestras en sentido longitudinal presentan mayor deformación (27.13%) que en sentido transversal (23.71%) (Fig. 30).

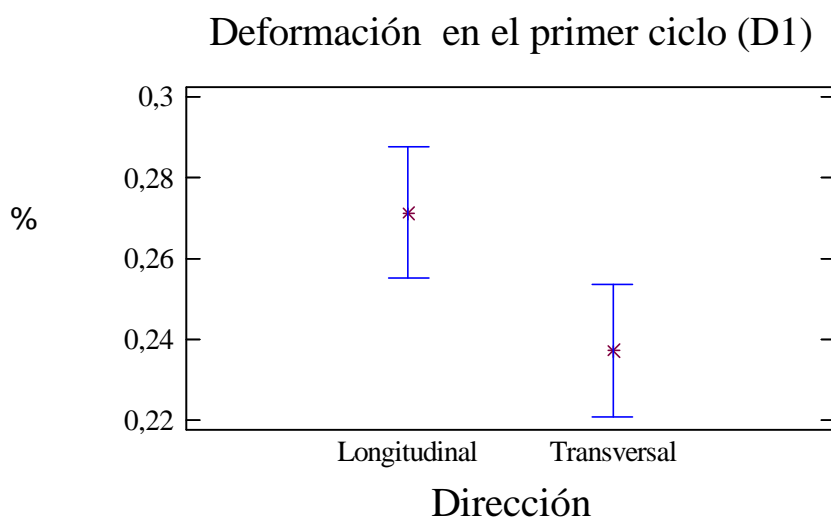


Fig. 30 Efecto de la dirección en la D1

2) Carga:

Se observa que la deformación aumenta conforme se incrementa la carga es decir, de 0.5kgf. (5.05%), 5kgf. (24.99%), 7.5kgf. (31.81%), 10kgf. (39.84%).

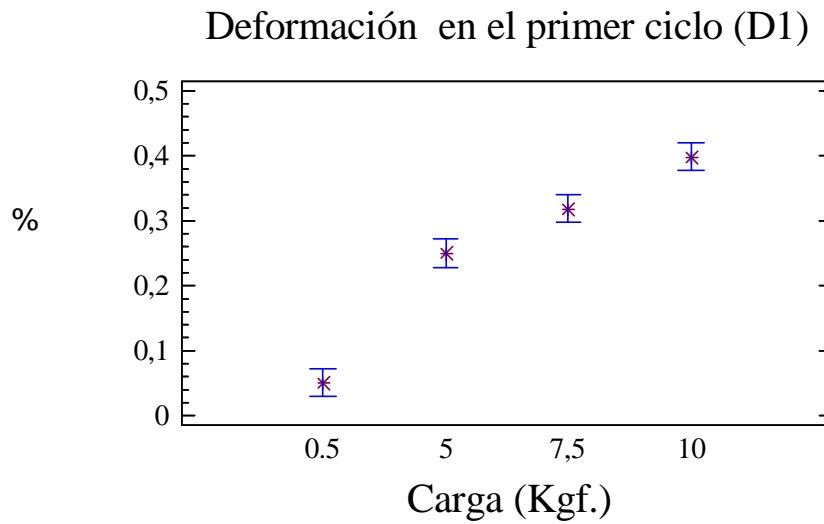


Fig. 31 Efecto de la carga en la D1

Deformación en el segundo ciclo (D2)

En la tabla 6 de análisis de la variancia se contrasta el efecto de la dirección, la carga, el atemperado y estirado sobre la Deformación máxima en el segundo ciclo, donde se observa que la dirección, la carga y el atemperado son significativas al .1% respectivamente y que el estirado no influye (N/S) sobre este resultado.

Tabla 6. Resultados de análisis de la variancia para la D2

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
<u>Efectos principales:</u>					
A: Dirección	0.09	1	0.09	17.40	0.1
B: Carga	4.40	3	1.46	274.99	0.1
C: Atemperado	0.01	1	0.06	11.49	0.1
D: Estirado	0.00	1	0.00	0.01	N/S
Residual:	1.47	277	0.00		
Total (corregido):	6.07	283			

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

1) Dirección:

Las muestras en sentido longitudinal presentan mayor deformación (26.58%) que en sentido transversal (22.96%) y los valores de deformación son muy similares a los obtenidos en el primer ciclo (Fig. 32).

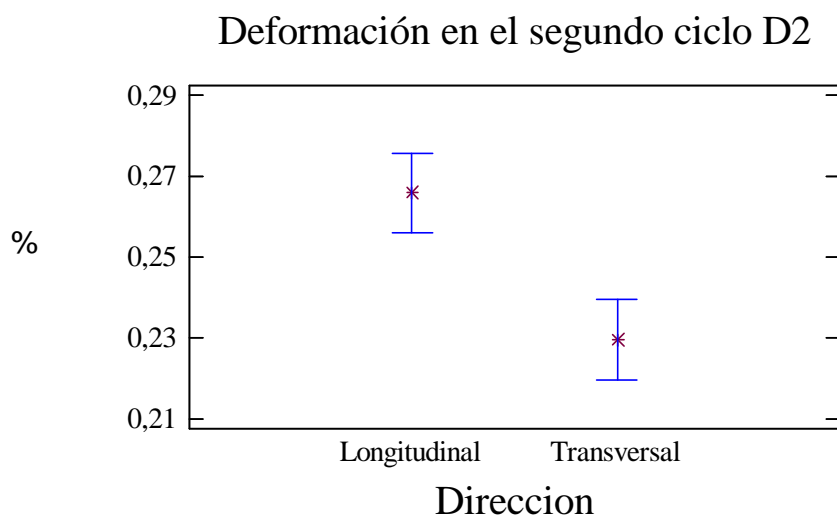


Fig. 32 Efecto de la dirección en la D2

2) Carga:

Se observa que la deformación aumenta conforme se incrementa la carga es decir, de 0.5kgf. (4.49%), 5kgf. (25.18%), 7.5kgf. (32.32%), 10kgf. (37.09%). También estos valores son muy similares a los obtenidos para la deformación en el primer ciclo (Fig. 33).

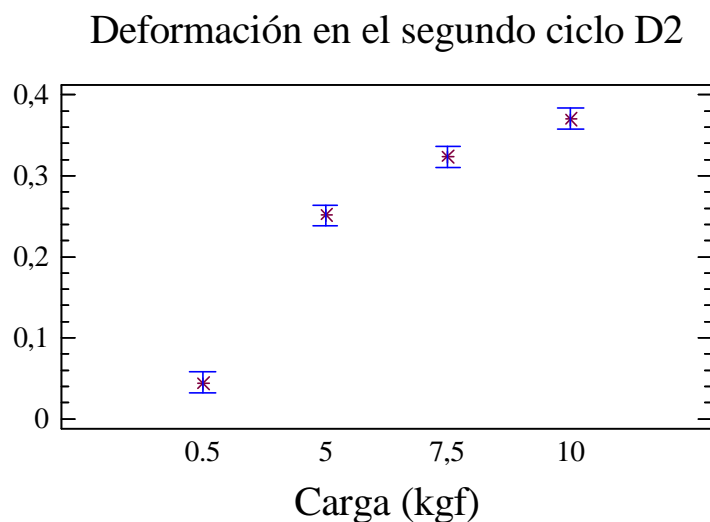


Fig. 33 Efecto de la carga en la D2

3) Atemperado:

Las muestras no atemperadas presentan mayor deformación (26.67%) que las que han experimentado este tratamiento (22.87%). Podría deducirse que el atemperado origina una cierta estabilización de la piel (Fig. 34).

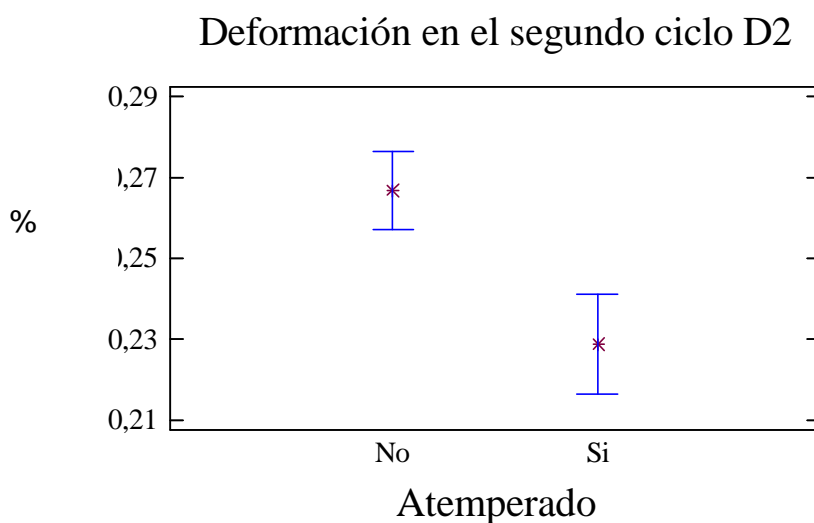


Fig. 34 Efecto del atemperado en la D2

Fig.

Histéresis en el primer ciclo (H1)

En la tabla 7 de análisis de la variancia se contrasta el efecto de la dirección, la carga, el atemperado y estirado sobre la Histéresis en el primer ciclo, donde se observa que la carga es significativa al .1% y el atemperado al 1%, en cambio la dirección y el estirado no influye (N/S) sobre este resultado.

Tabla 7. Resultados de análisis de la variancia para la H1

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Dirección	0.00	1	0.00	0.82	N/S
B: Carga	2.41	3	0.80	289.17	0.1
C: Atemperado	0.02	1	0.02	8.62	1
D: Estirado	0.00	1	0.00	0.11	N/S
Residual:	0.77	277	0.00		
Total (corregido):	3.23	283			

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

En las siguientes figuras se dan valores medios para cada nivel de los factores de acuerdo al número de ensayos realizados.

1) Carga:

Se observa que la histéresis aumenta de 0.5kgf (51.56%) a 5 kgf. (72.68%), pero se mantiene con una ligera variación al pasar a 7.5kgf (73.04%) y a 10 kgf (72.52%) respectivamente (Fig.35).

Histeresis en el 1° ciclo (H1)

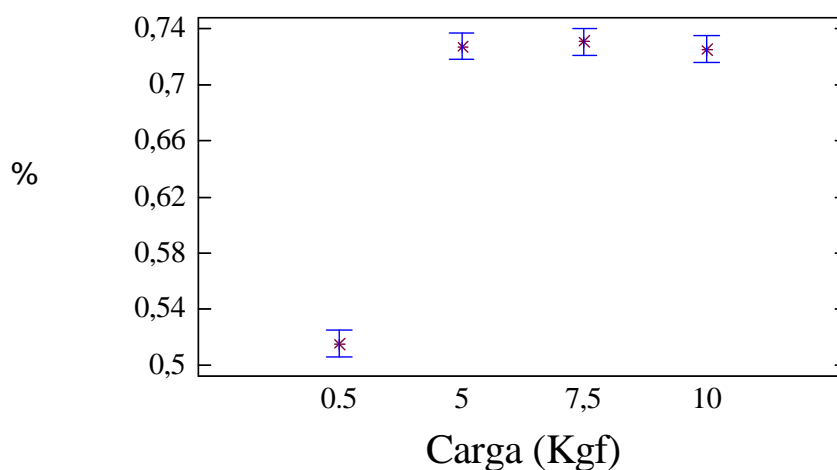


Fig. 35 Efecto de la carga en la H1

2) Atemperado:

Las muestras no atemperadas presentan mayor histéresis (68.64%) que las que han experimentado este tratamiento (66.26%) (Fig.36).

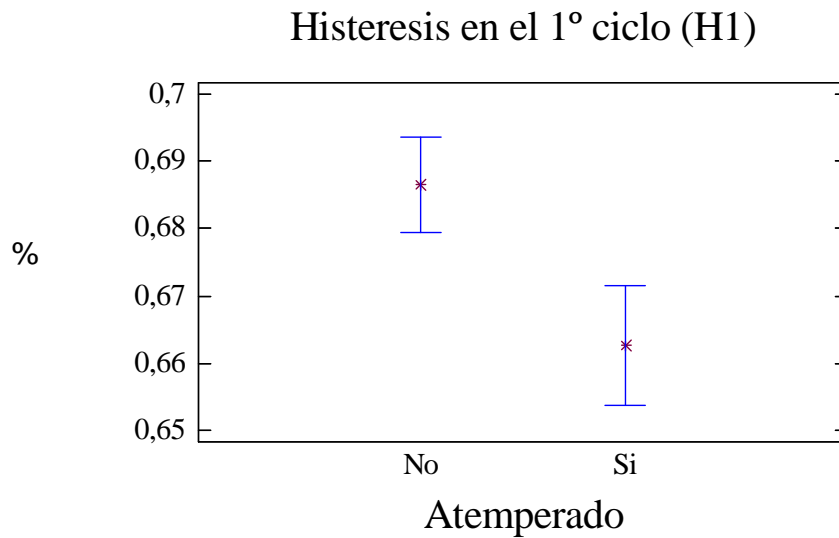


Fig. 36 Efecto del atemperado en la H1

Histéresis en el segundo ciclo (H2)

En la tabla 8 de análisis de la variancia se contrasta el efecto de la dirección, la carga, el atemperado y estirado sobre la Histéresis en el segundo ciclo, donde se observa que la carga es significativa al 0.1% y el atemperado al 1%, pero la dirección y el estirado no influye (N/S) sobre este resultado.

Tabla 8. Resultados de análisis de la variancia para la H2

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Dirección	0.00	1	0.00	0.16	N/S
B: Carga	1.11	3	0.37	220.02	0.1
C: Atemperado	.01	1	0.01	8.70	1
D: Estirado	0.00	1	0.00	1.98	N/S
Residual:	0.46	277	0.00		
Total (corregido):	1.62	283			

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

1) Carga:

Se observa que la histéresis aumenta de 0.5kgf. (45.62%) a 5kgf. (58.63%), tiene un ligero incremento al pasar a 7.5 kgf. (60.80%) y luego se mantiene hasta 10kgf. (60.38%) (Fig. 37).

Histeresis en el 2º ciclo (H2)

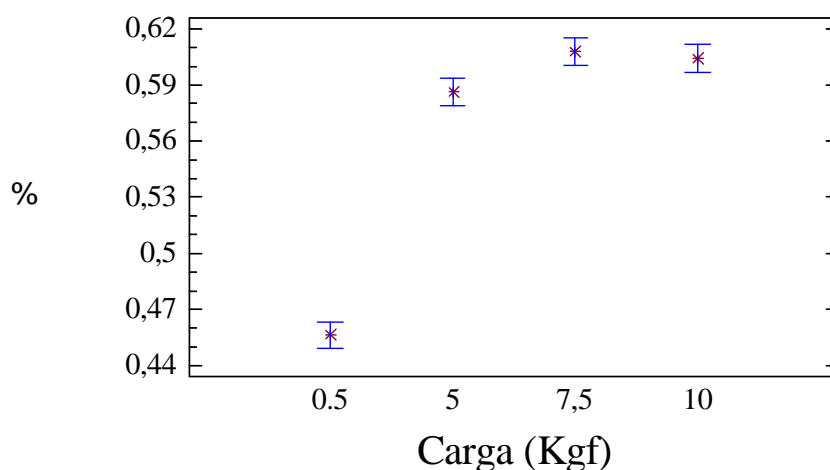


Fig. 37 Efecto de la carga en la H2

Se observa que los niveles de histéresis o prôtant del segundo ciclo son inferiores a los obtenidos en el primer ciclo.

2) Atemperado:

Las muestras no atemperadas presentan mayor histéresis (57.29%) que las que han experimentado este tratamiento (55.43%) (Fig. 38).

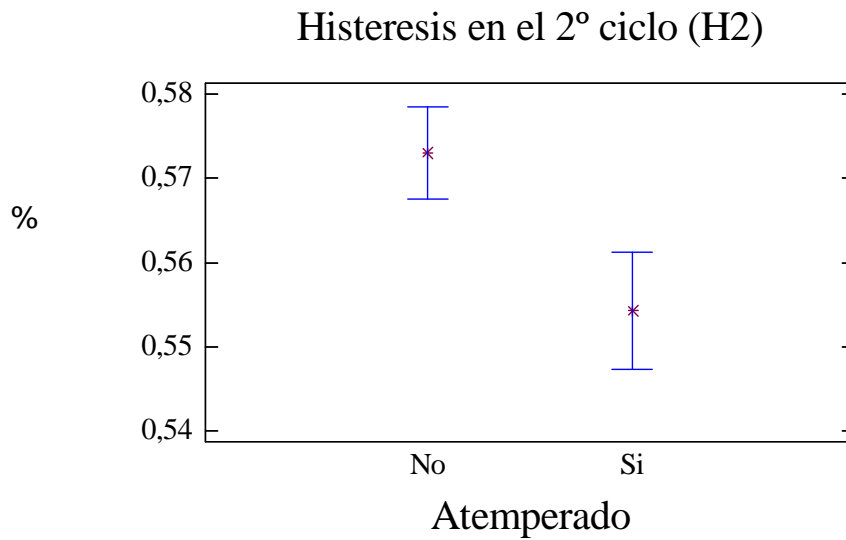


Fig. 38 Efecto del atemperado en la H2

Recuperación Elástica Inmediata (REI)

En la tabla 9 de análisis de la varianza se contrasta el efecto de la dirección, carga, atemperado y estirado sobre la Recuperación Elástica Inmediata. Se observa que la dirección es significativa al 5%, la carga al 0.1%, el atemperado al 1% y que el estirado no influye (N/S) sobre este resultado.

Tabla 9. Resultados de análisis de la variancia para la REI

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Dirección	146.19	1	146.19	4.52	5
B: Carga	59203.70	3	1973.60	609.95	0.1
C: Atemporado	350.31	1	350.31	10.83	1
D: Estirado	0.87	1	0.87	0.03	N/S
Residual:	8962.11	277	32.35		
Total (corregido):	68905.50	283			

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

En las siguientes figuras se dan los valores medios para cada nivel de los factores de acuerdo al número de ensayos realizados.

1) Dirección:

Las muestras en sentido longitudinal presentan menor REI (43.6%) que en sentido transversal (45.05%) (Fig. 39).

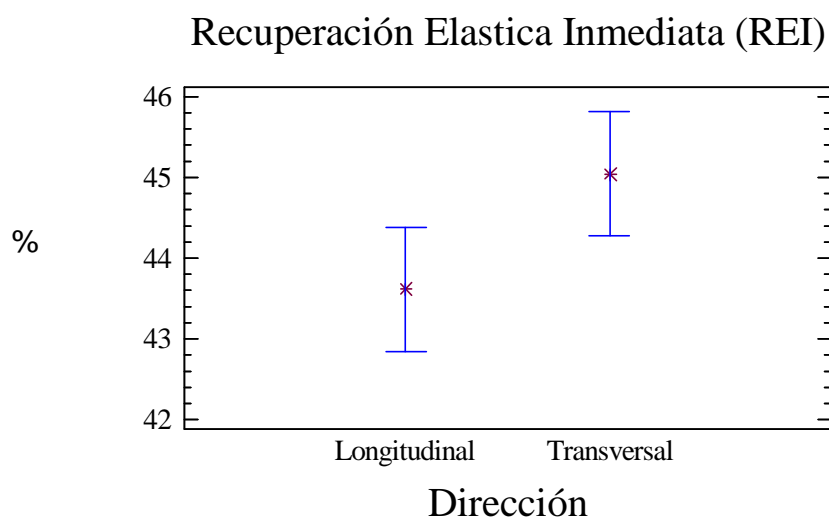


Fig. 39 Efecto de la dirección en la REI

2)Carga:

Se observa que la REI disminuye fuertemente al pasar de 0.5 kg. a 5 kg (69.1% y 38.2% respectivamente) mientras que al pasar a 7.5 kg. y a 10 kg. la disminución es mucho menor (35.4% y 34.6% respectivamente) (Fig. 40).

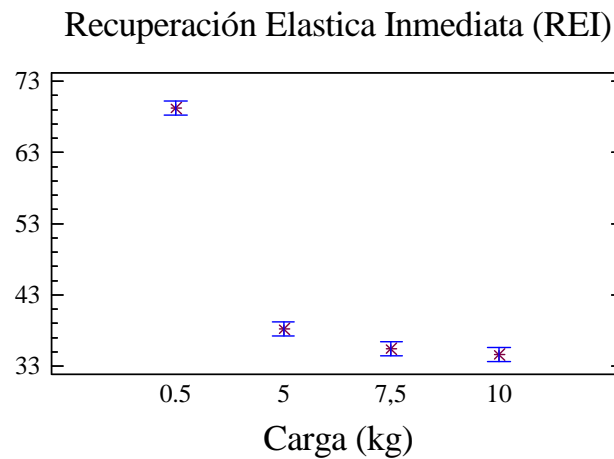


Fig. 40 Efecto de la carga en la REI

3)Atemperado:

Las muestras atemperadas presentan mayor REI (45.76%) que las que no han experimentado este tratamiento (42.89%) (Fig. 41).

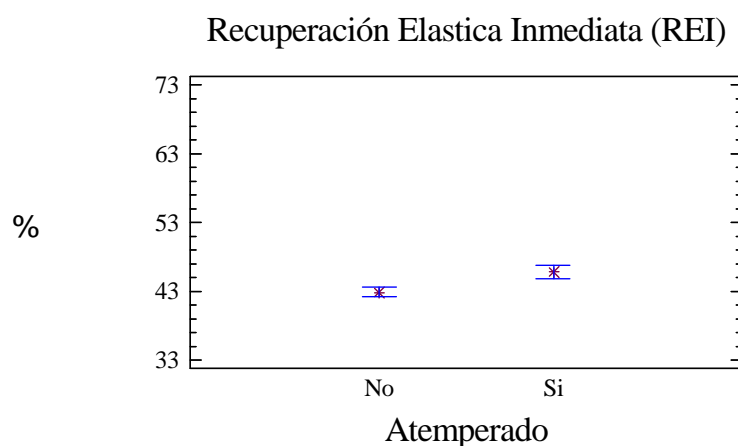


Fig. 41 Efecto del atemperado en la REI

Recuperación Elástica Diferida (RED)

En la tabla 10 de análisis de la varianza se contrasta el efecto de la dirección, carga, atemperado y estirado sobre la Recuperación Elástica Diferida se observa que la dirección es significativa al 1%, la carga al 0.1% y que el atemperado al igual que el estirado no influyen (N/S) sobre este resultado.

Tabla 10. Resultados de análisis de la variancia para la RED

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Dirección	49.21	1	49.21	9.28	1
B: Carga	278.27	3	92.75	17.49	0.1
C: Atemperado	11.44	1	11.44	2.16	N/S
D: Estirado	9.72	1	9.72	1.83	N/S
Residual:	1468.88	277	5.30		
Total (corregido):	1810.92	283			

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

En las siguientes figuras se dan los valores medios para cada nivel de los factores de acuerdo a la cantidad de ensayos realizados.

1) Dirección:

Las muestras en sentido longitudinal presentan menor RED (16.53%) que en sentido transversal (17.36%) (Fig.42).

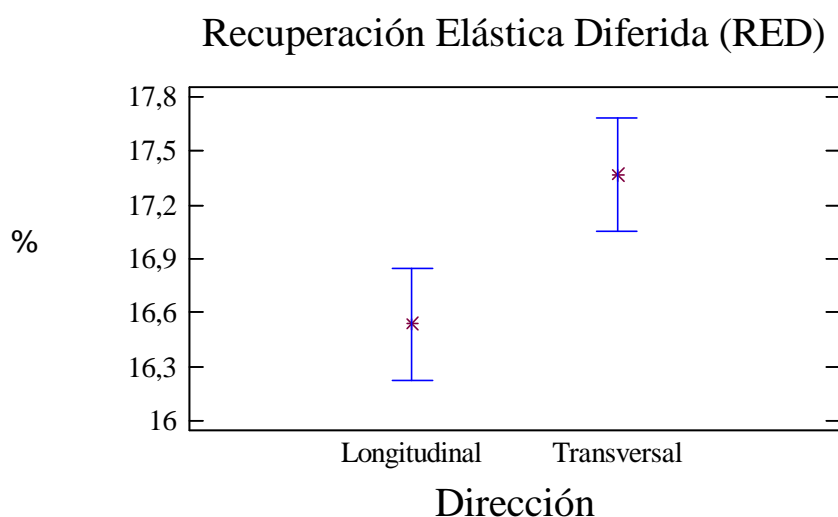


Fig. 42 Efecto de la dirección en la RED

2) Carga:

Se observa que la RED aumenta al pasar 0.5kg a 5kg. (15.71% a 18.32% respectivamente). mientras que al pasar de 7.5kg. a 10kg. Disminuye (17.36% a 16.41% respectivamente) (Fig. 43).

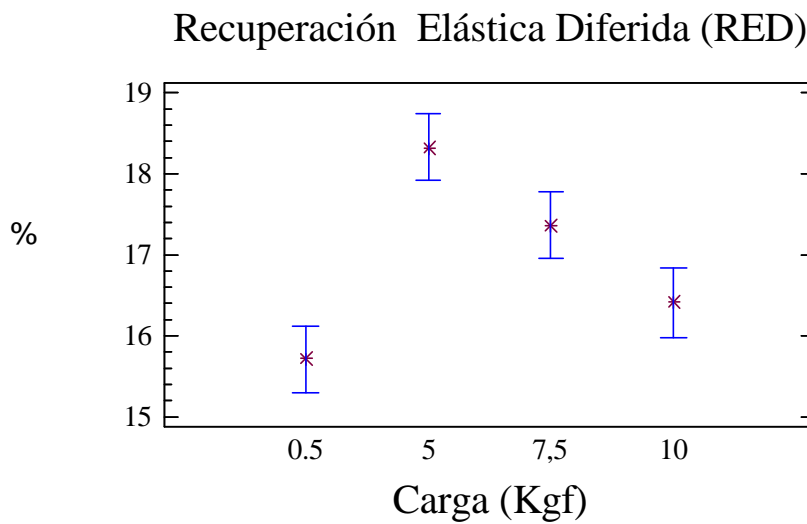


Fig. 43 Efecto de la carga en la RED

Deformación Permanente (DP)

En la tabla 11 de análisis de la variancia se contrasta el efecto de la dirección, la carga, el atemperado y estirado sobre la Deformación Permanente, donde se observa que la dirección es significativa al 1%, la carga al 0.1%, el atemperado al 1% y el estirado no influye (N/S) sobre este resultado.

Tabla 11. Resultados de análisis de la variancia para la DP

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Dirección	365.51	1	365.51	7.42	1
B: Carga	53983.20	3	17994.40	365.08	0.1
C: Atemperado	504.60	1	504.64	10.24	1
D: Estirado	7.35	1	7.35	0.15	N/S
Residual:	13653.10	277	49.28		
Total (corregido):	68727.10	283			

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

En las siguientes figuras se dan valores medios para cada nivel de los factores de acuerdo al número de ensayos realizados.

1) Dirección:

Las muestras en sentido longitudinal presentan una mayor deformación (39.81%) que en sentido transversal (37.54%) (Fig. 44).

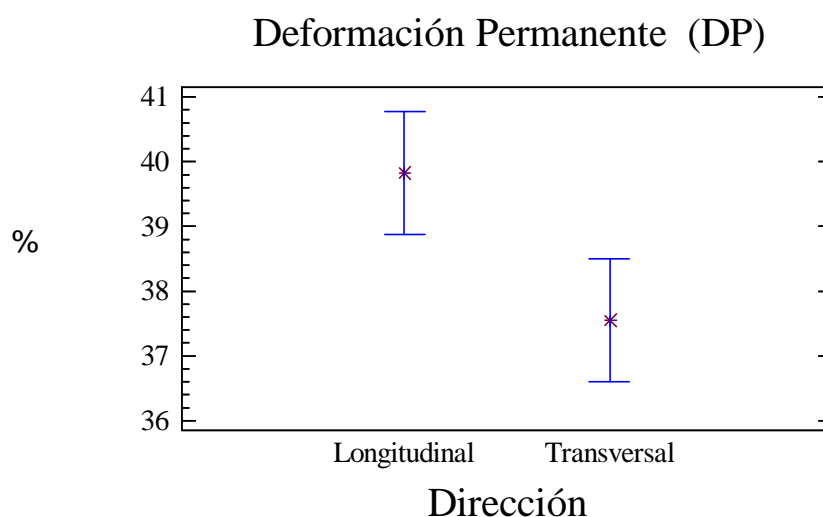


Fig. 44 Efecto de la dirección en la DP

2) Carga:

Se observa que la deformación aumenta conforme se incrementa la carga es decir, de 0.5kgf. (15.12%), 5kgf. (43.47%), 7.5kgf. (47.15%), 10kgf. (48.98%) (Fig. 45).

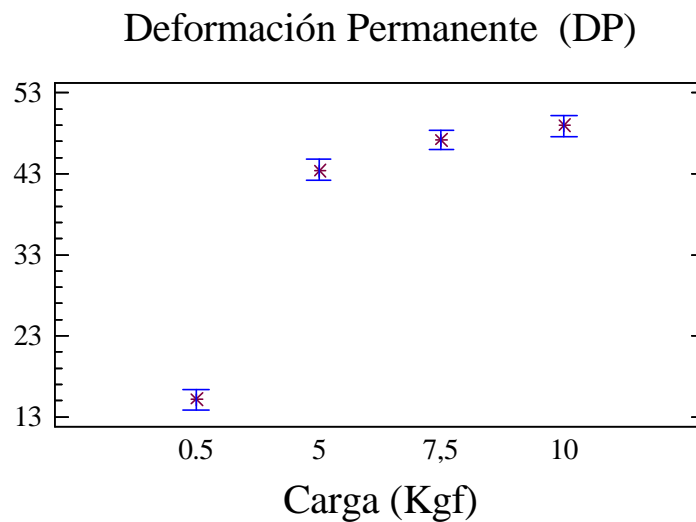


Fig. 45 Efecto de la carga en la DP

3) Atemperado:

Las muestras no atemperadas presentan mayor deformación (40.40%) que las que han experimentado este tratamiento (36.95%) (Fig. 46).

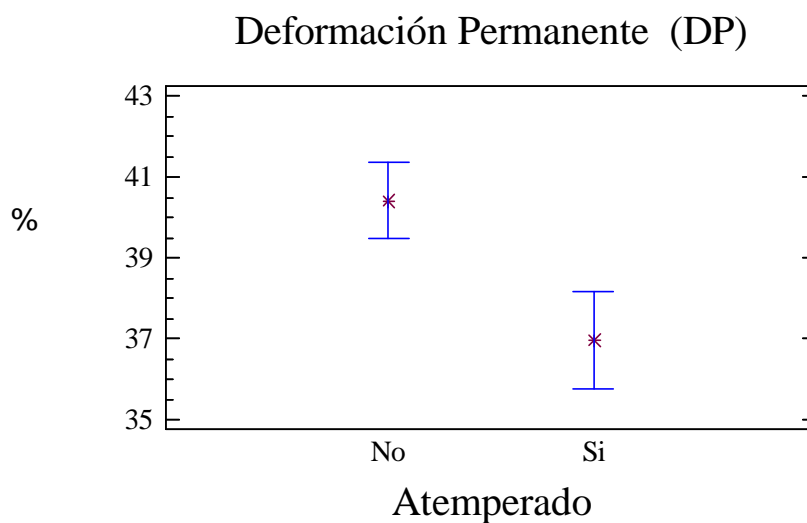


Fig. 46 Efecto del atemperado en la DP

En resumen, podría decirse que el atemperado favorecía la formación de enlaces entre las fibras de la piel por cuanto las muestras atemperadas se deforman menos en el segundo ciclo y la histéresis en ambos ciclos es inferior.

Por otra parte las muestras en sentido transversal son más elásticas y menos plásticas que las muestras en sentido longitudinal.

La elasticidad inmediata disminuye bruscamente con la carga al pasar de 0.5kg a 5kg. a expensas de un aumento de la elasticidad diferida del 16 al 19% y de un fuerte incremento en la deformación permanente o plasticidad de la piel. El incremento posterior de la carga hasta 7.5kgf y 10kgf provoca disminuciones posteriores en la elasticidad inmediata y diferida de la piel.

5.5.2 Estudio de las condiciones de estirado.

Hasta este punto se ha considerado el efecto del estirado comparando el grupo de las muestras estiradas con aquellas otras que no se han sometido a este tratamiento. La no significación de este tratamiento puede ser debido a la medición de distintas condiciones de estirado, tiempo y temperatura dentro de un mismo grupo, por lo que, en esta etapa se van a analizar el efecto de las variables de estirado (temperatura, área, tiempo) sobre los parámetros de elasticidad y plasticidad de las pieles estiradas.

Partiendo del análisis de las pieles de que se dispone, se observa que para estudiar el efecto de la temperatura, únicamente podemos ceñirnos a muestras que han sido sometidas a un incremento de área del 30%. Por otra parte, el estudio de la influencia del efecto del área y del tiempo de estirado deberá ceñirse a muestras que se han tratado a temperatura de 80 °C. Por lo tanto se efectuarán dos análisis de la variancia. El primero que contemplará inicialmente la influencia de área y el tiempo, además de considerar el efecto de la dirección, la carga y el atemperado sobre los parámetros de elasticidad y plasticidad de la piel, y el segundo que estudiará el efecto de la temperatura.

Deformación en el primer ciclo en las muestras estiradas (D1)

En la tabla 12 de análisis de la variancia se contrasta el efecto del área, tiempo, dirección, carga y atemperado sobre la Deformación máxima en el primer ciclo de las muestras estiradas. Se observa que el área y la carga son significativas al 0.1%; el tiempo la dirección y el atemperado al 5% respectivamente. Para examinar el efecto de la temperatura se han analizado las muestras que han estado estiradas durante 10 minutos observando una significación del 0.1%.

Tabla 12. Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la D1

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Área	2059.97	3	686.65	6.02	0.1
B: Tiempo	782.60	3	260.86	2.29	5
C: Dirección	628.10	1	628.10	5.51	5
D: Carga	30246.40	3	10082.10	88.41	0.1
E: Atemperado	554.313	1	554.313	4.86	5
Residual:	17790.80	156	114.044		
Total (corregido):	51127.7	167			
F: Temperatura	-	-	-	15.30	0.1

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

En las siguientes figuras se dan valores medios para cada nivel de los factores de acuerdo al número de ensayos realizados.

1) Área:

La deformación en muestras estiradas disminuye con el incremento de área de un 20% (34.92%) a 30% (19.95%), manteniéndose relativamente estable a 40% (18.54%) y aumentando a 50% (21.04%). Lógicamente el estirado previo disminuye considerablemente la deformabilidad de la piel (Fig.47).

D1 en Muestras Estiradas

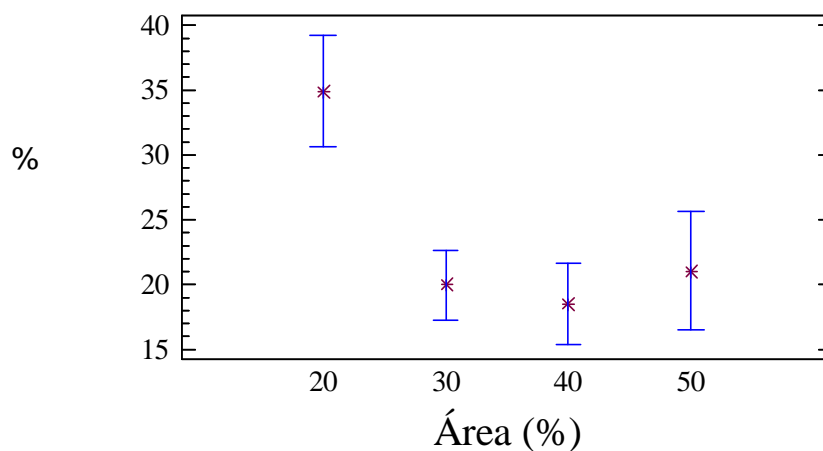


Fig. 47 Efecto en muestras estiradas del área en la D1

2)Tiempo:

Se observa que la deformación en las muestras estiradas a los 5 min. (21.13%) aumenta, a los 10 min. (24.27%), disminuye a los 15 min. (19.43%) y aumenta a los 20 min. (29.62%). Si bien en general puede afirmarse que la deformabilidad aumenta con el tiempo de estirado (Fig.48).

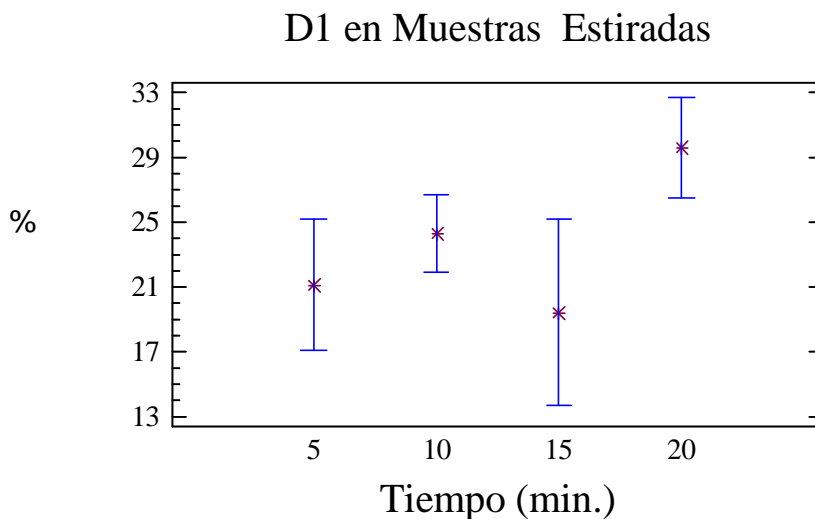


Fig. 48 Efecto en muestras estiradas del tiempo en la D1

3)Dirección:

Las muestras en sentido longitudinal presentan mayor deformación en muestras estiradas (25.55%) que en sentido transversal (21.68%), siguiendo la misma tendencia que para las muestras estiradas y no estiradas pero con deformabilidad de un 2%menores (Fig. 49).

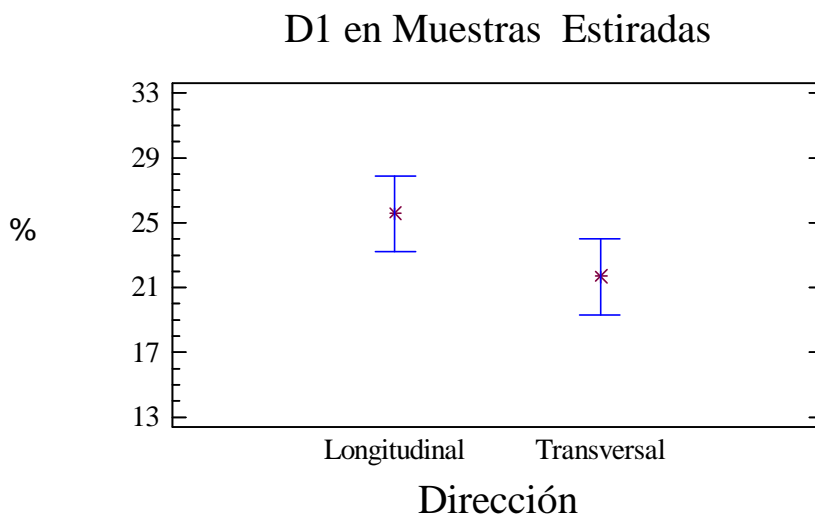


Fig. 49 Efecto en muestras estiradas de la dirección en la D1

4) Carga:

Se observa que la deformación en las muestras estiradas aumenta de 0.5kgf (2.07%), a 5kgf. (23.63%), a 7.5kgf (30.87%) y a los 10kgf (37.88%) respectivamente. La influencia es idéntica a la de las muestras globales pero con deformabilidad un 2% inferiores (Fig. 50).

D1 en Muestras Estiradas

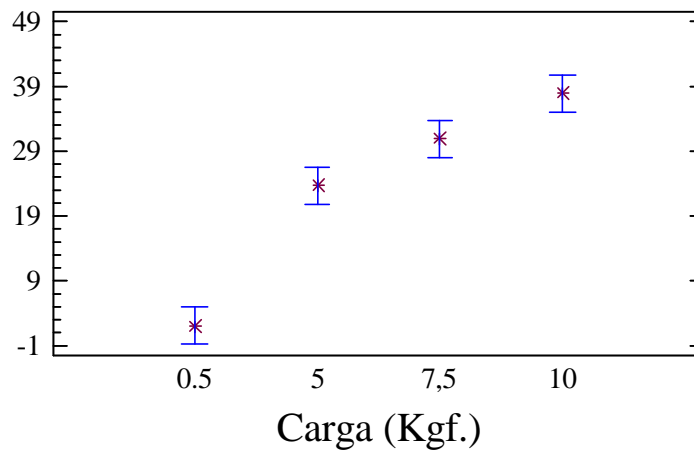


Fig. 50 Efecto en muestras estiradas de la carga en la D1

5) Atemperado:

Si bien cuando se consideraban globalmente todas las muestras al atemperado, parecía no afectar a la deformabilidad en el primer ciclo para las muestras estiradas se observa que las muestras no atemperadas presentan menor deformación en las muestras estiradas (19.00%) que las que no han experimentado dicho tratamiento (28.22%) (Fig 51).

D1 en Muestras Estiradas

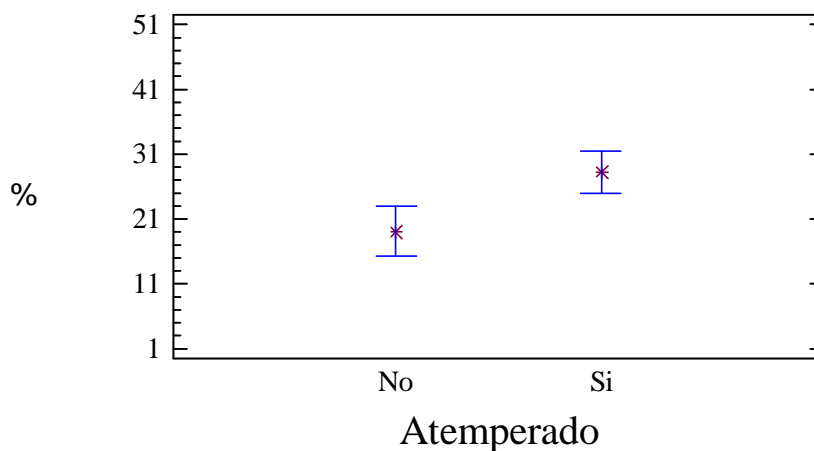


Fig. 51 Efecto en muestras estiradas del atemperado en la D1

6) Temperatura:

Se observa que en la deformación en las muestras estiradas se mantiene ligeramente estable de 60°C (24.35%) a 70°C (24.49 %), disminuye a los 75°C (15.93%) y aumenta nuevamente a los 80°C (25.29%) (Fig. 52).

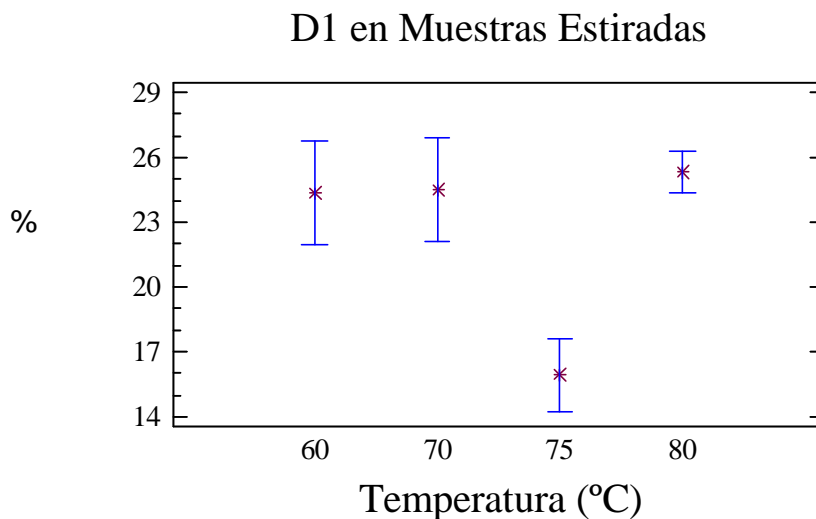


Fig. 52 Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la D1

Este fenómeno hace pensar que a 75°C en mojado las pieles se encontrarán en una situación próxima a la desnaturalización que produce contracciones en las cadenas de colágeno disminuyendo en deformabilidad.

Deformación en el segundo ciclo en las muestras estiradas (D2)

En la tabla 13 de análisis de la variancia se contrasta el efecto del área, tiempo, dirección, carga y atemperado sobre la Deformación máxima en el segundo ciclo de las muestras estiradas, se observa que el área, la dirección y la carga son significativas al 0.1%, el tiempo al 5% y el atemperado no influye (N/S) sobre este resultado. Para examinar el efecto de la temperatura se han analizado las muestras que han estado estiradas durante 10 minutos observando una probabilidad del 0.1%.

Tabla 13. Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la D2

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Área	883.74	3	294.58	7.70	0.1
B: Tiempo	366.08	3	122.02	3.19	5
C: Dirección	1299.36	1	1299.36	33.96	0.1
D: Carga	28812.70	3	9604.24	251.02	0.1
E: Atemperado	1.08633	1	1.08	0.03	N/S
Residual:	5892.25	154	38.26		
Total (corregido):	38661.7	165			
F: Temperatura	-	-	-	16.21	0.1

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

En las siguientes figuras se dan valores medios para cada nivel de los factores de acuerdo al número de ensayos realizados.

1) Área:

La deformabilidad en muestras estiradas disminuye de 20 % (32.45%) a 30% (22.74%), manteniéndose relativamente estable a 40% (20.80%) y aumenta a 50% (22.79%). La evolución es análoga a la deformabilidad en el primer ciclo, si bien en valores inferiores en un 2% aproximadamente (Fig. 53).

D2 en Muestras Estiradas

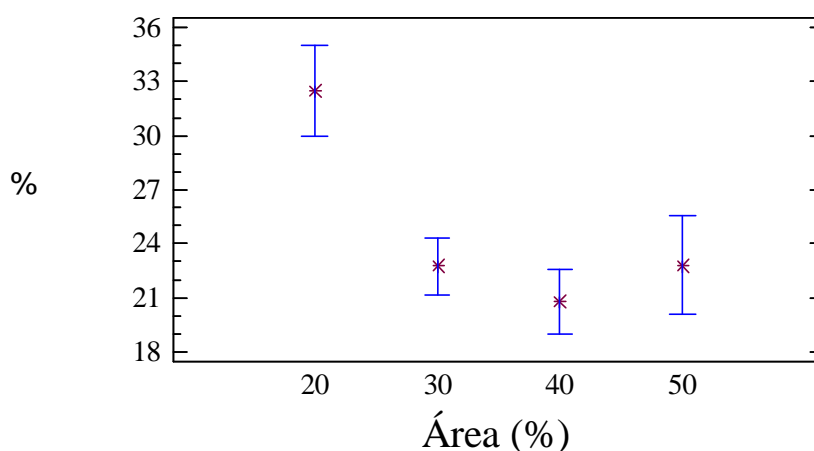


Fig. 53 Efecto en muestras estiradas del área en la D2

2) Tiempo:

Se observa que la deformabilidad en las muestras estiradas a los 5 min. (23.08%) aumenta, a los 10 min. (27.84%), disminuye a los 15 min. (23.39%) y aumenta a los 20 min. (24.46%). Parece como si la deformabilidad óptima se conformara con un tiempo de estirado de 10 minutos (Fig.54).

D2 en Muestras Estiradas

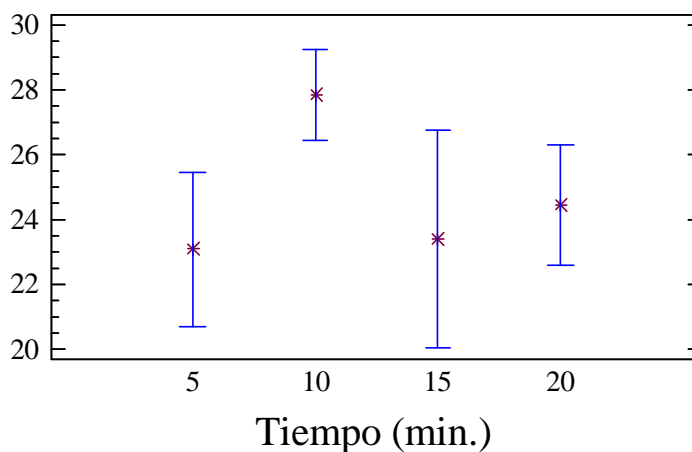


Fig. 54 Efecto en muestras estiradas del tiempo en la D2

3) Dirección:

Las muestras en sentido longitudinal presentan mayor deformabilidad en muestras estiradas (27.49%) que en sentido transversal (21.89%). La tendencia es similar a la observada con la deformabilidad en el primer ciclo si bien en sentido longitudinal es mayor en el segundo ciclo mientras en sentido transversal son iguales (Fig. 55).

D2 en Muestras Estiradas

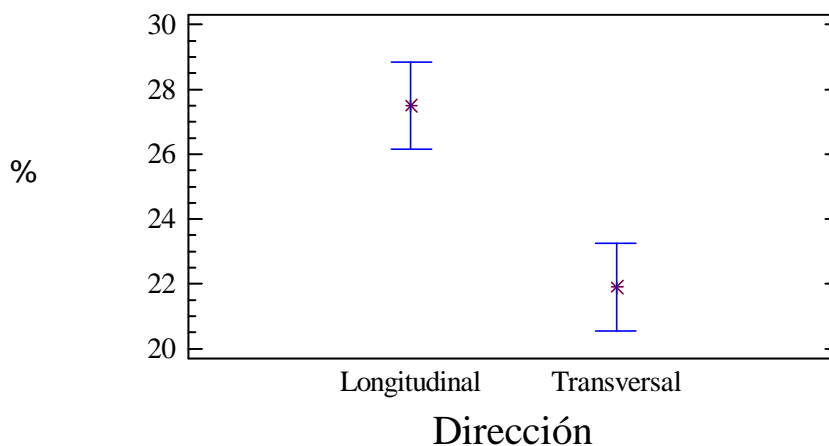


Fig. 55 Efecto en muestras estiradas de la dirección en la D2

4) Carga:

Se observa que la deformación en las muestras estiradas aumenta de 0.5kgf (3.07%), a 5 kgf. (25.46%), a 7.5 kgf. (33.04%) y a los 10 kgf. (37.20%) respectivamente. La evolución es análoga a D1 (Fig.56).

D2 en Muestras Estiradas

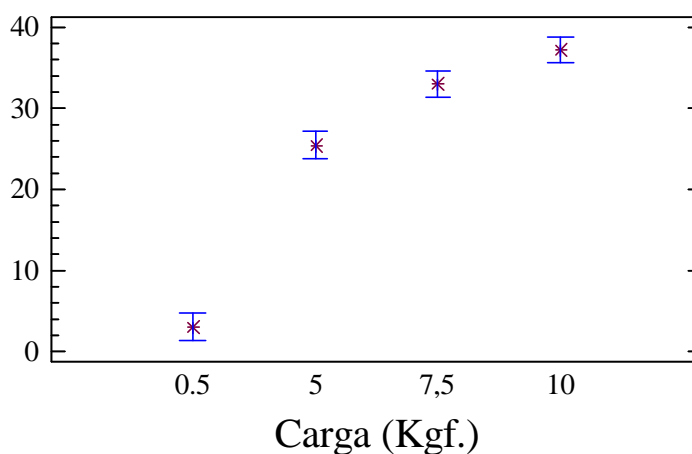


Fig. 56 Efecto en muestras estiradas de la carga en la D2

5) Temperatura:

Se observa que en la deformabilidad en las muestras estiradas se mantiene ligeramente estable de 60°C (25.36%) a 70°C (25.49 %), disminuye a los 75°C (16.38%) y aumenta nuevamente a los 80°C (26.08%). También aquí se observa la misma evolución con la temperatura que para D1 pero con valores de 1% superiores aproximadamente (Fig. 57).

D2 en Muestras Estiradas

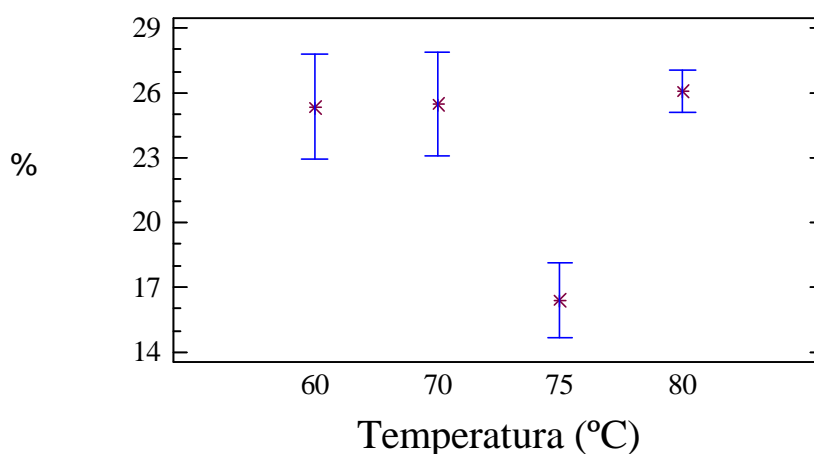


Fig. 57 Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la D2

Histéresis en el primer ciclo en las muestras estiradas (H1).

En la tabla 14 de análisis de la variancia se contrasta el efecto del área, tiempo, dirección, carga y atemperado sobre la Histéresis en el primer ciclo en las muestras estiradas, se observa que la carga es significativa al 0.1%; el atemperado al 1%, la dirección al 5% y que el área y el tiempo no influyen (N/S) sobre este resultado. Para examinar el efecto de la temperatura se han analizado las muestras que han estado estiradas durante 10 minutos observando una probabilidad del 0.1%.

Tabla 14. Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la H1

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Área	35.13	3	11.71	0.61	N/S
B: Tiempo	91.96	3	30.65	1.59	N/S
C: Dirección	69.03	1	69.03	3.58	5
D: Carga	19807.40	3	6602.46	342.34	0.1
E: Atemperado	173.766	1	173.76	9.01	1
Residual:	2970.10	154	19.28		
Total (corregido):	23255.50	165			
F: Temperatura	-	-	-	8.68	0.1

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

En las siguientes figuras se dan valores medios para cada nivel de los factores de acuerdo al número de ensayos realizados.

1) Dirección:

Las muestras en sentido longitudinal presentan mayor histéresis en muestras estiradas (67.67%) que en sentido transversal (66.38%). Contrariamente a lo que ocurría con todas las muestras donde no se aprecia la influencia de la dirección (Fig. 58).

H1 en Muestras Estiradas

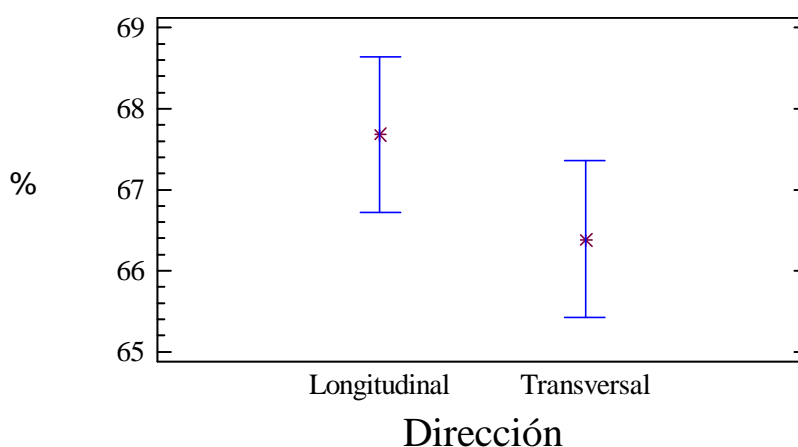


Fig. 58 Efecto en muestras estiradas de la dirección en la H1

2) Carga:

Se observa que la histéresis en las muestras estiradas aumenta de 0.5kgf (48.22%), a 5kgf. (74.05%), disminuye ligeramente a 7.5kgf (73.49%) y a los 10kgf (72.35%) respectivamente, de manera análoga al conjunto de todas las muestras (Fig. 59).

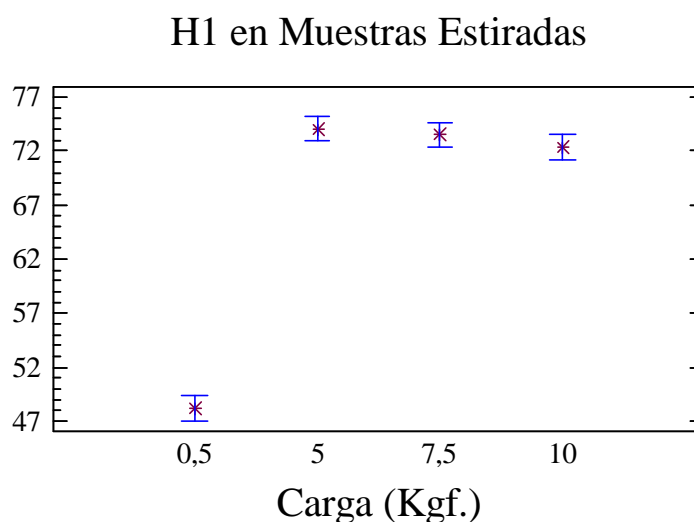


Fig. 59 Efecto en muestras estiradas de la carga en la H1

3) Atemperado:

Las muestras no atemperadas presentan mayor histéresis (69.66%) que las que han experimentado dicho tratamiento (64.40%). La evolución es análoga a la de las muestras globales (Fig. 60).

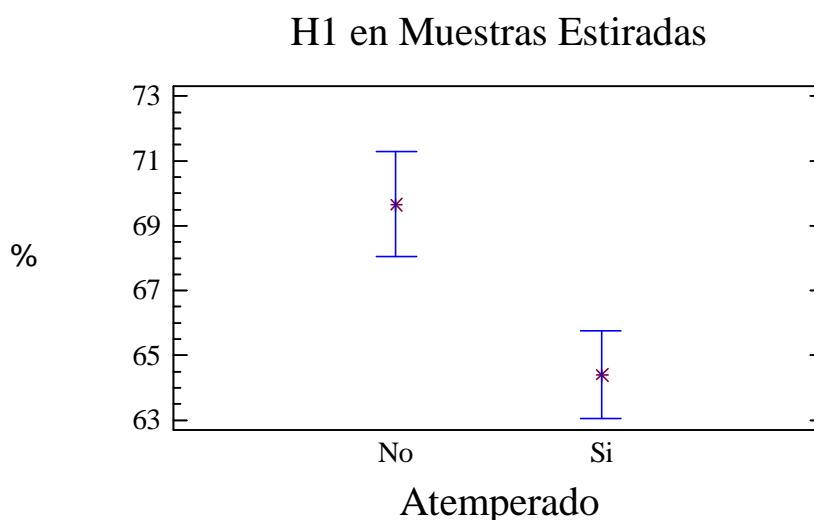


Fig. 60 Efecto en muestras estiradas del atemperado en la H1

4) Temperatura:

Se observa que en la histéresis en el primer ciclo en las muestras estiradas se mantiene ligeramente estable de 60°C (70.10%) a 70°C (69.90%), disminuye a los 75°C (62.83%) y aumenta nuevamente a los 80°C (66.61%). La evolución de este parámetro hace pensar que a 75°C se produce una alteración importante en las moléculas de colágeno (Fig. 61).

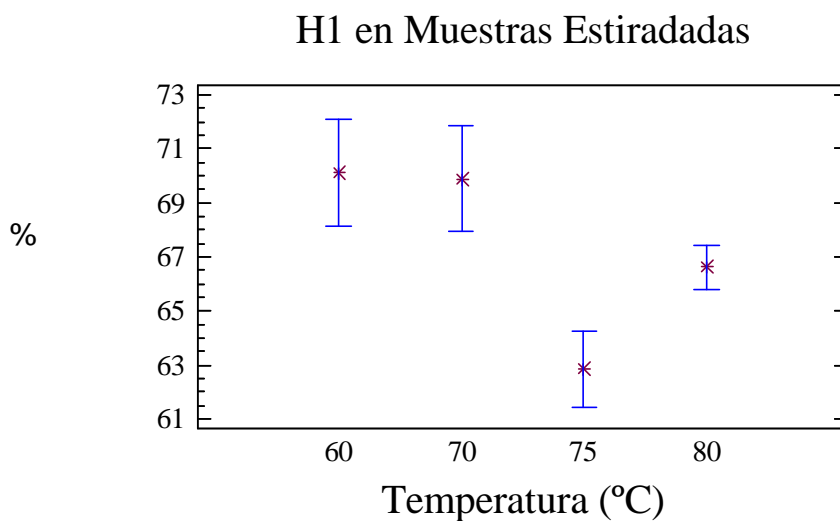


Fig. 61 Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la H1

Histéresis en el segundo ciclo en las muestras estiradas (H2).

En la tabla 15 de análisis de la variancia se contrasta el efecto del área, tiempo, dirección, carga y atemperado sobre la Histéresis en el segundo ciclo en las muestras estiradas, se observa que la carga y el atemperado son significativas al .1%; por lo tanto el área, el tiempo, y la dirección no influyen (N/S) sobre este resultado. Para examinar el efecto de la temperatura se han analizado las muestras que han estado estiradas durante 10 minutos observando una probabilidad del 0.1%.

Tabla 15. Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la H2

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Área	76.06	3	25.35	1.94	N/S
B: Tiempo	84.78	3	28.26	2.16	N/S
C: Dirección	10.10	1	10.10	0.77	N/S
D: Carga	9281.97	3	3093.99	236.70	0.1
E: Atemperado	203.74	1	203.74	15.59	0.1
Residual:	2013.00	154	13.07		
Total (corregido):	11886.20	165			
F: Temperatura	-	-	-	7.13	0.1

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

En las siguientes figuras se dan valores medios para cada nivel de los factores de acuerdo al número de ensayos realizados.

1)Carga:

Se observa que la histéresis en las muestras estiradas aumenta de 0.5kgf (41.92%), a 5kgf. (58%), manteniéndose ligeramente estable a 7.5kgf (60%) y a los 10kgf (59.29%) respectivamente. También la evolución es análoga a la de las muestras globales y los valores son inferiores a los obtenidos en el primer ciclo (Fig. 62).

H2 en Muestras Estiradas

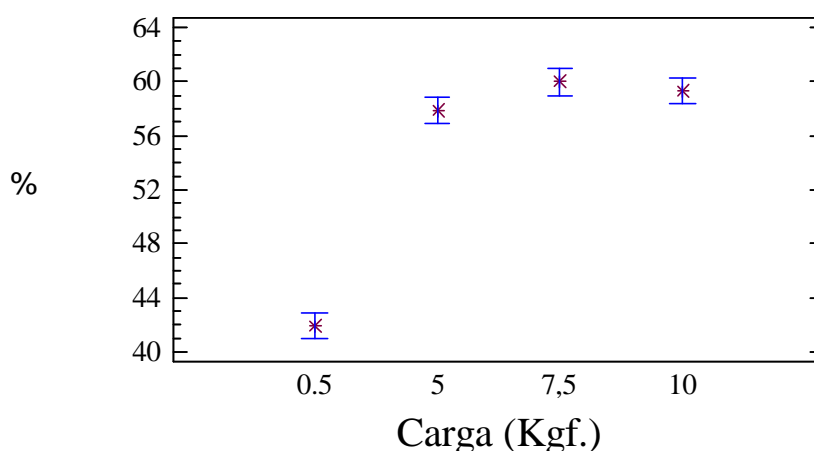


Fig. 62 Efecto en muestras estiradas de la carga en la H2.

2) Atemperado:

Las muestras no atemperadas presentan mayor histéresis (57.61%) que las que han experimentado dicho tratamiento (51.91%), con valores inferiores a los de histéresis en el primer ciclo (Fig. 63).

H2 en Muestras Estiradas

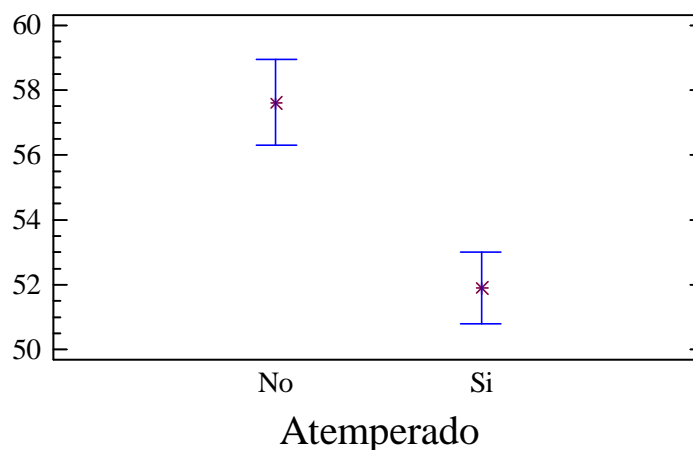


Fig. 63 Efecto en muestras estiradas del atemperado en la H2.

3) Temperatura:

Se observa que en la histéresis en las muestras estiradas se mantiene estable de 60°C (58.20%) a 70°C (58.05%), disminuye a los 75°C (56.04%) y a los 80°C (54.29%). La evolución de H2 confirma la hipótesis de la transición térmica del colágeno a partir de los 75°C en mojado (Fig. 64).

H2 en Muestras Estiradas

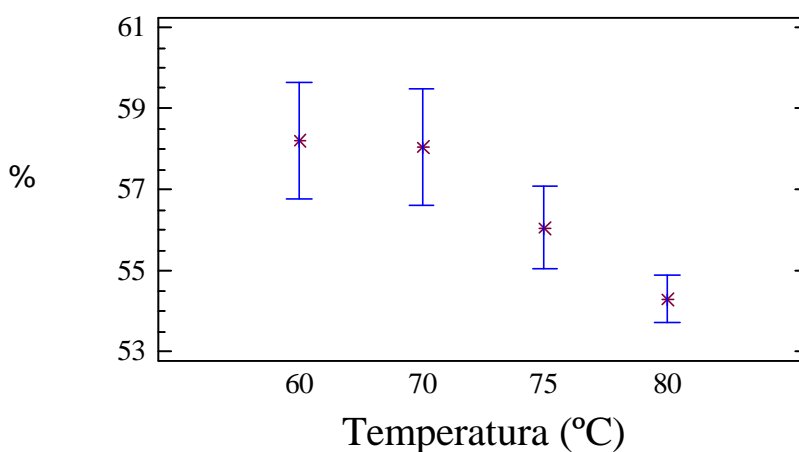


Fig. 64 Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la H2.

Recuperación Elástica Inmediata en muestras estiradas (REI)

En la tabla 16 de análisis de la variancia se contrasta el efecto del área, tiempo, dirección, carga y atemperado sobre Recuperación Elástica Inmediata en muestras estiradas, se observa que la dirección y la carga son significativas al 0.1%; el área al 1%, el tiempo al 5 % y el atemperado no influye (N/S) sobre este resultado. Para examinar el efecto de la temperatura se han analizado las muestras que han estado estiradas durante 10 minutos observando una significación del 0.1%.

Tabla 16. Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la REI

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Área	222.35	3	74.11	3.82	1
B: Tiempo	134.95	3	44.98	2.32	5
C: Dirección	285.12	1	285.12	14.68	0.1
D: Carga	35901.10	3	11967.00	615.99	0.1
E: Atemperado	10.069	1	10.06	0.52	N/S
Residual:	2991.81	154	19.42		
Total (corregido):	40309.00	165			
F: Temperatura	-	-	-	25.11	0.1

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

En las siguientes figuras se dan valores medios para cada nivel de los factores de acuerdo al número de ensayos realizados.

1) Área:

La REI en muestras estiradas aumenta de 20 % (40.42%) a 30% (45.11%), manteniéndose relativamente estable a 40% (46.41%) y a 50% (46.45%), es decir, que el incremento de área aumenta la elasticidad inmediata de la piel (Fig 65).

REI en Muestras Estiradas

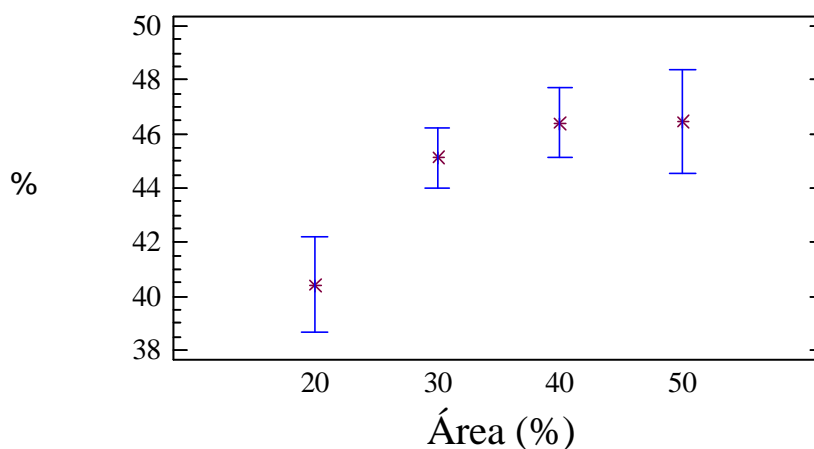


Fig. 65 Efecto en muestras estiradas del área en la REI

2)Tiempo:

Se observa que la REI en las muestras estiradas a los 5 min. (43.86%) disminuye, a los 10 min. (42.84%), aumenta a los 15 min. (45.88%) y se mantiene a los 20 min. (45.81%), de manera que en general pudiera apreciarse un ligero aumento de la elasticidad inmediata de la piel en un tiempo (Fig. 66).

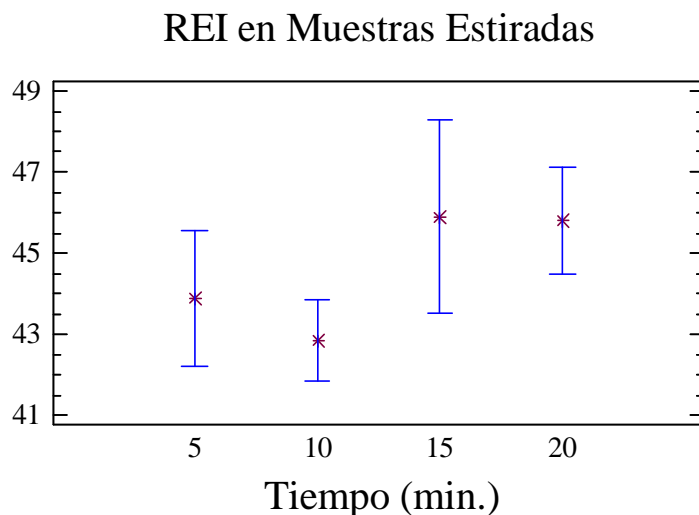


Fig. 66 Efecto en muestras estiradas del tiempo en la REI

3)Dirección:

Las muestras en sentido longitudinal presentan menor REI en muestras estiradas (43.29%) que en sentido transversal (45.91%). Se mantiene la misma tendencia con la dirección de corte para las muestras globales (Fig. 67).

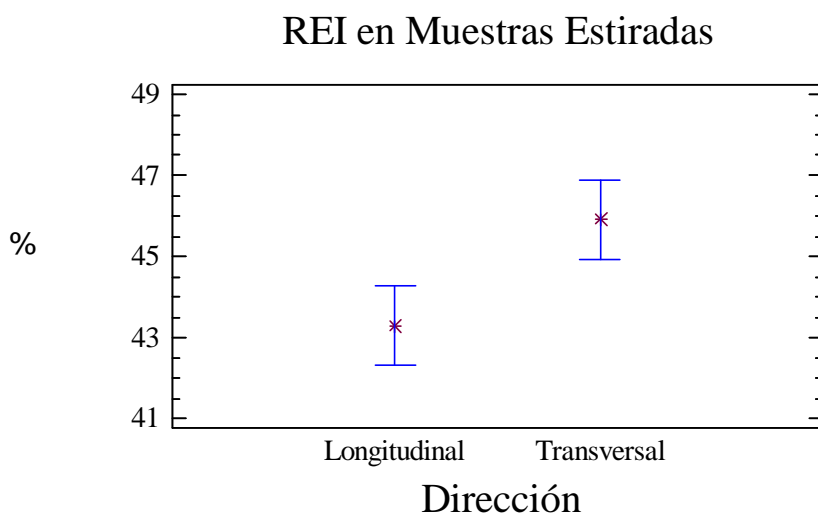


Fig. 67 Efecto en muestras estiradas de la dirección en la REI

4) Carga:

Se observa que la REI en las muestras estiradas disminuye de 0.5kgf (69.93%), a 5kgf. (37.74%), a 7.5kgf (35.26%) y se mantiene ligeramente estable a los 10kgf (35.47%) respectivamente. La disminución básica de la elasticidad inmediata con la carga es similar a la que ocurre con las muestras globales (Fig. 68).

REI en Muestras Estiradas

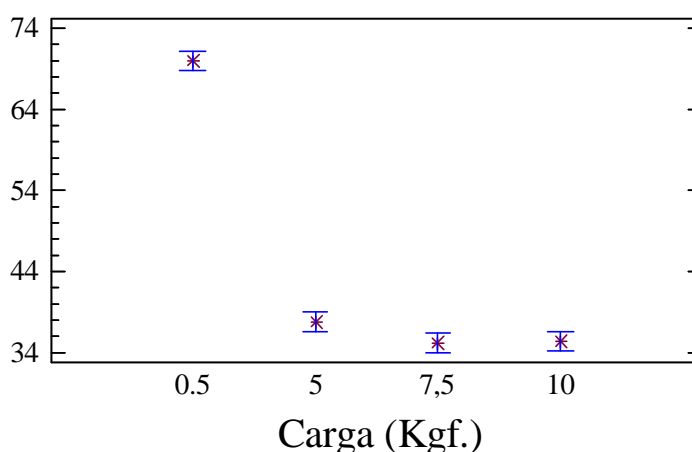


Fig. 68 Efecto en muestras estiradas de la carga en la REI

5) Temperatura:

Se observa que en la REI en las muestras estiradas se mantiene ligeramente estable de 60°C (40.91%) a 70°C (41.95%), aumenta a los 75°C (51.90%) y disminuye nuevamente a los 80°C (44.24%). El valor máximo de elasticidad inmediata a 75° C, podría responder a la obtención de una misma configuración del colágeno en la piel a esta temperatura (Fig. 69).

REI en Muestras Estiradas

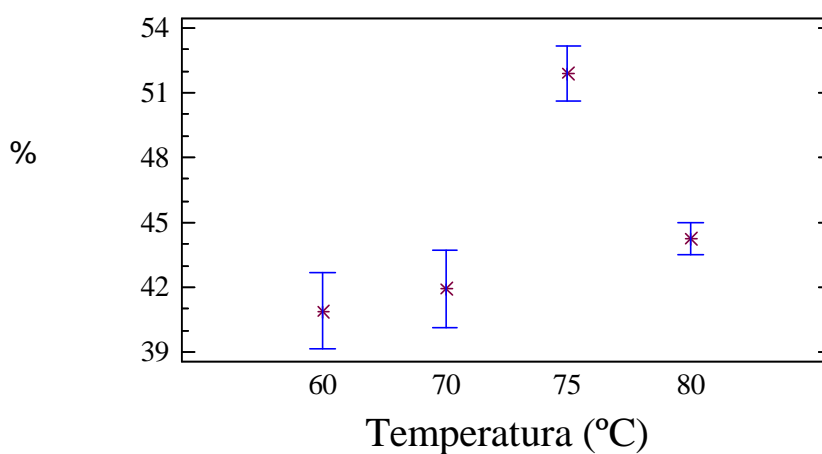


Fig. 69 Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la REI

Recuperación Elástica Diferida en muestras estiradas (RED)

En la tabla 17 de análisis de la variancia se contrasta el efecto del área, tiempo, dirección, carga y atemperado sobre Recuperación Elástica Diferida en muestras estiradas, se observa que el tiempo, la dirección y la carga son significativas al .1%; el área al 1% y el atemperado no influye sobre (N/S) este resultado. Para examinar el efecto de la temperatura se han analizado las muestras que han estado estiradas durante 10 minutos observando una significación del 0.1%.

Tabla 17. Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la RED

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Área	40.23	3	13.41	5.58	1
B: Tiempo	64.95	3	21.65	9.00	0.1
C: Dirección	43.10	1	43.10	17.92	0.1
D: Carga	132.48	3	44.16	18.36	0.1
E: Atemperado	0.93	1	0.93	0.39	N/S
Residual:	370.37	154	2.40		
Total (corregido):	655.45	165			
F: Temperatura	-	-	-	30.20	0.1

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

En las siguientes figuras se dan valores medios para cada nivel de los factores de acuerdo al número de ensayos realizados.

1) Área:

La RED en muestras estiradas aumenta de 20 % (15.81%) a 30% (17.50%), manteniéndose relativamente estable a 40% (17.45%) y a 50% (16.33%). La evolución con el área es análoga a la de la elasticidad inmediata si bien se mantiene a expensas de la disminución que se observa en la elasticidad diferida (Fig. 70).

RED en Muestras Estiradas

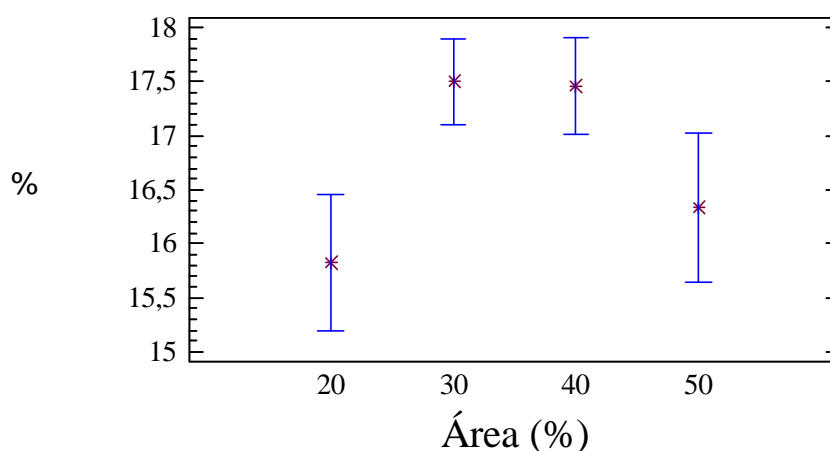


Fig. 70 Efecto en muestras estiradas del área en la RED

2)Tiempo:

Se observa que la RED en las muestras estiradas a los 5 min. (18.05%) disminuye, a los 10 min. (15.88%), aumenta a los 15 min. (17.27%) y disminuye a los 20 min. (15.89). Los valores más elevados se obtienen a 5 min. del estirado (Fig 71).

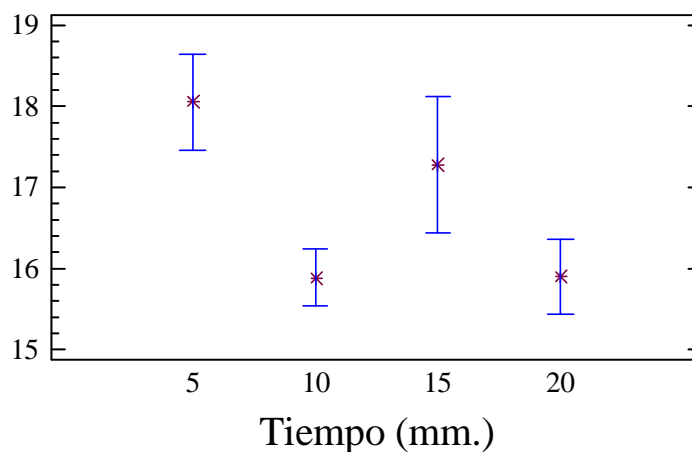
RED en Muestras Estiradas

Fig. 71 Efecto en muestras estiradas del tiempo en la RED

3)Dirección:

Las muestras en sentido longitudinal presentan menor RED en muestras estiradas (16.26%) que en sentido transversal (17.28%). Se mantiene la misma tendencia para las muestras globales (Fig. 72).

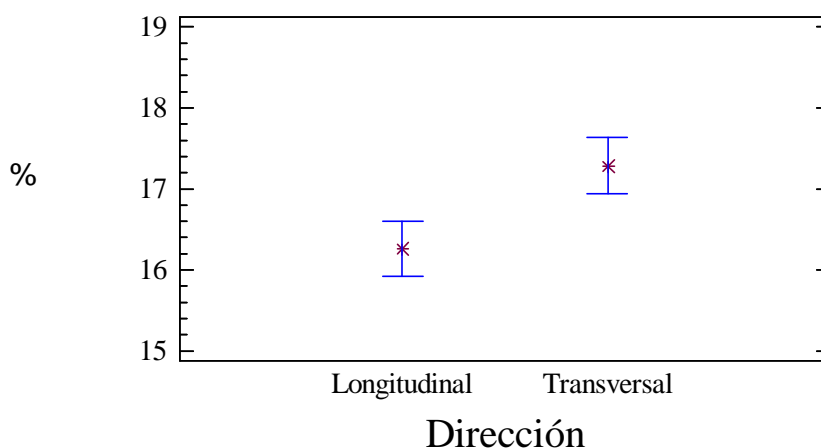
RED en Muestras Estiradas

Fig. 72 Efecto en muestras estiradas de la dirección en la RED

4) Carga:

Se observa que la RED en las muestras estiradas aumenta de 0.5kgf (16.11%), a 5kgf. (18.21%), disminuye a 7.5kgf (16.83%) y se mantiene ligeramente estable a los 10kgf (16.00%) respectivamente. La evolución es idéntica a la de las muestras globales (Fig. 73).

RED en Muestras Estiradas

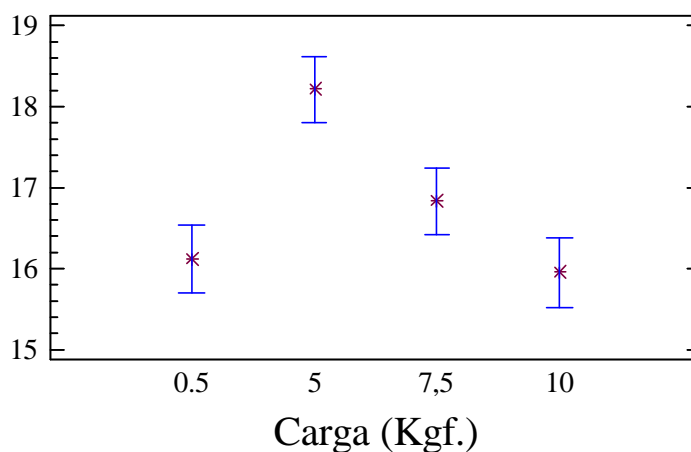


Fig. 73 Efecto en muestras estiradas de la carga en la RED

5) Temperatura:

Se observa que en la RED en las muestras estiradas se mantiene ligeramente estable de 60°C (15.77%) a 70°C (15.47%), aumenta a los 75°C (19.64%) y disminuye nuevamente a los 80°C (16.11%). También aquí se observa una elasticidad diferida máxima a 75 °C. (Fig. 74).

RED en Muestras Estiradas

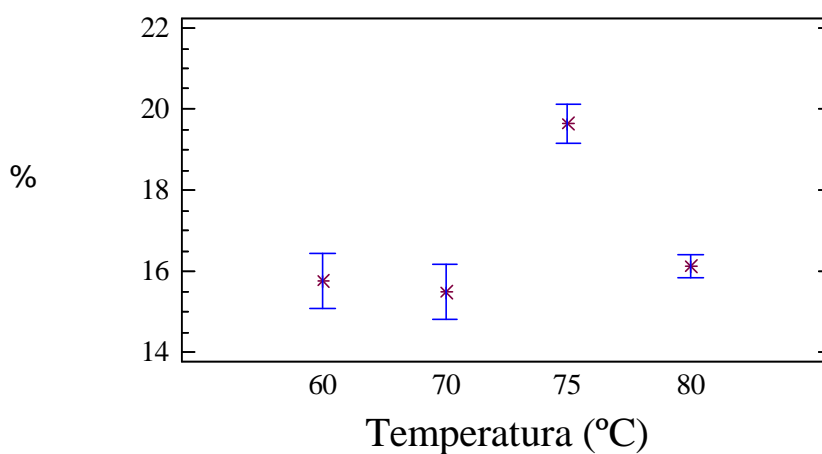


Fig. 74 Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la RED

Deformación Permanente en Muestras Estiradas (DP)

En la tabla 18 de análisis de la variancia se contrasta el efecto del área, tiempo, dirección, carga y atemperado sobre la Deformación Permanente de las muestras estiradas, se observa que la dirección y la carga son significativas al 0.1%, el área al 1%, el tiempo al 5% y el atemperado no influye (N/S) sobre este resultado. Para examinar el efecto de la temperatura se han analizado las muestras que han estado estiradas durante 10 minutos observando una probabilidad del 0.1%.

Tabla 18. Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la DP

Origen de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F- de Snedecor	Probabilidad
Efectos principales:					
A: Área	368.85	3	122.95	5.38	1
B: Tiempo	244.06	3	81.35	3.56	5
C: Dirección	554.67	1	554.67	24.25	0.1
D: Carga	34404.10	3	11468.0	501.40	0.1
E: Atemperado	5.74	1	5.74	0.25	N/S
Residual:	3522.31	154	22.87		
Total (corregido):	39993.40	165			
F: Temperatura	-	-	-	40.30	0.1

*Los valores de F- de Snedecor se contrastan con el cuadrado medio residual.

En las siguientes figuras se dan valores medios para cada nivel de los factores de acuerdo al número de ensayos realizados.

1) Área:

La DP en muestras estiradas disminuye con el incremento de área del 20 % (43.71%) a 30% (37.42%), manteniéndose relativamente estable a 40% (36.16%) y a 50% (37.24%). La plasticidad de la piel disminuye lógicamente con el incremento de área (Fig. 75).

DP en Muestras Estiradas

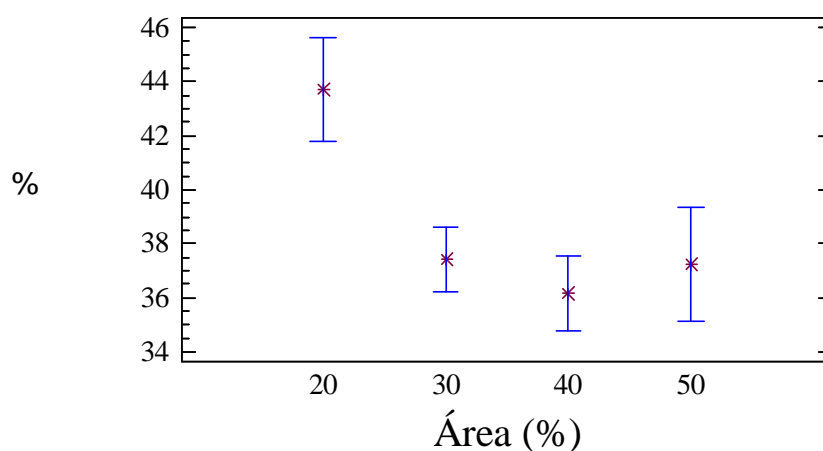


Fig. 75 Efecto en muestras estiradas del área en la DP

2) Tiempo:

Se observa que la deformación en las muestras estiradas a los 5 min. (38.10%) aumenta, a los 10 min. (41.28%), disminuye a los 15 min. (36.85%) y aumenta a los 20 min. (38.31%) (Fig.76).

DP en Muestras Estiradas

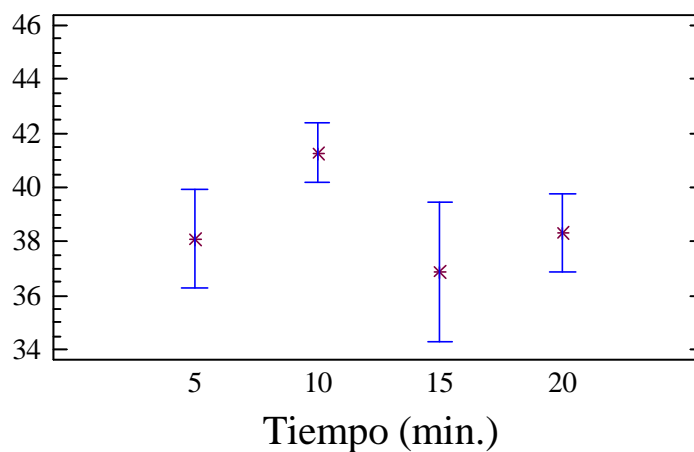


Fig. 76 Efecto en muestras estiradas del tiempo en la DP.

3) Dirección:

Las muestras en sentido longitudinal presentan mayor DP en muestras estiradas (40.46%) que en sentido transversal (36.80%). Se mantiene la misma tendencia que para las muestras globales (Fig 77).

DP en Muestras Estiradas

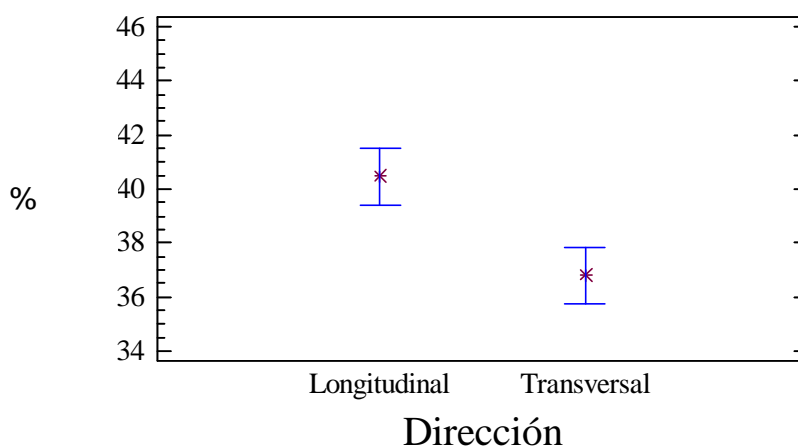


Fig. 77 Efecto en muestras estiradas de la dirección en la DP

4) Carga:

Se observa que la deformación en las muestras estiradas aumenta de 0.5kgf (13.95%), a 5kgf. (44.06%), 7.5kgf (47.90%) y a los 10kgf (48.63%) respectivamente. La evolución es idéntica a la de las muestras globales. Crece con la disminución de la elasticidad de la piel (Fig. 78).

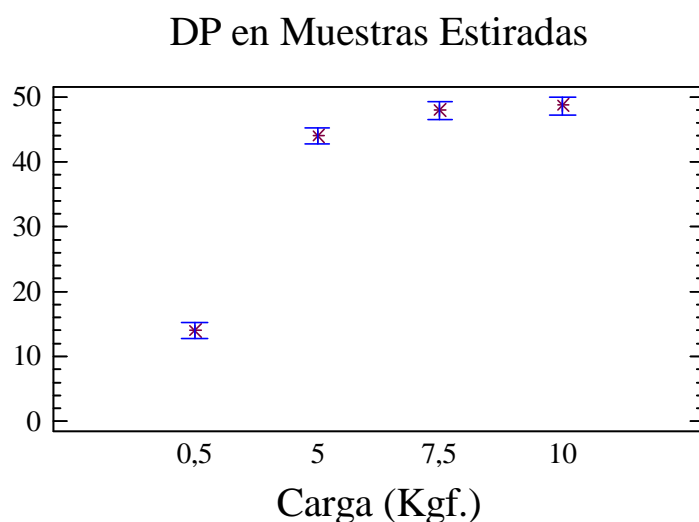


Fig. 78 Efecto en muestras estiradas de la carga en la DP

5) Temperatura:

Se observa que en la deformación permanente de las muestras estiradas se mantiene ligeramente estable de 60°C (43.19%) a 70°C (42.56%), disminuye a los 75°C (28.44%) y aumenta nuevamente a los 80°C (39.64%). Se aprecia la misma configuración de la piel a 75°C (Fig. 79).

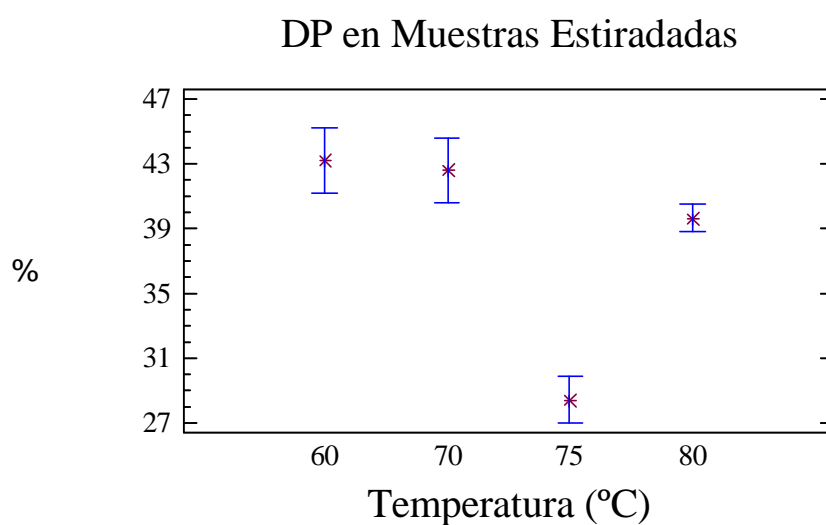


Fig. 79 Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la DP

Con respecto a los parámetros de deformación, las variables que más influyen son el área y la temperatura de manera que al aumentar el área en particular al pasar del 20% al 30% de incremento de área de estirado disminuye la deformación.

La influencia de la temperatura se pone de manifiesto al estirar las muestras a 75 °C, que a esta temperatura experimentan la menor deformación.

Sobre el área de histéresis, la variable más importante es la temperatura de manera que la menor histéresis se observa al estirar las muestras a 75° C en el primer ciclo y a 80° C en el segundo ciclo.

En relación con los parámetros elásticos la Recuperación Elástica Inmediata y la Recuperación Elástica Diferida aumentan con el área a expensas de la disminución de la Deformación Permanente y, en relación con la temperatura, los valores más altos de elasticidad se consiguen a 75° mientras que a esta temperatura se obtienen los menores valores de Deformación Permanente.

5.5.3 Incremento permanente de dimensiones.

Se ha realizado un estudio referente al aumento del porcentaje de área aproximadamente 24 hrs. después de que se han realizado los ensayos de histéresis. Para ello se ha medido cada probeta para cuantificar la longitud final (Fig. 80), los resultados se pueden observar en el Anexo, pero cabe mencionar que en a continuación se hará una breve referencia a los resultados más significativos.



Fig. 80 Medición de probeta.

Las muestras que observaron una modificación media longitudinal y transversal superior al 20% de incremento de área después de 24 horas del ensayo de histéresis cumplen con las características que se mencionan en las siguientes tablas 19-22.

Tabla 19. Resultados M3-2LT

Referencia	Carga	Espesor	L0cm	Lf	Diferencia%
M3-2L	10	1.36	5	6.3	26
M3-2T	10	1.48	5	5.9	18

Característica: Se ha aplicado un tratamiento de estirado a 80° con un 24% de aumento de área en 10min, el primer secado fue al aire libre se remojó y se realizó un segundo secado al aire libre.

Tabla 20. Resultados M3-3LT

Referencia	Carga	Espesor	L0cm	Lf	Diferencia%
M3-3L	10	1.36	5	6.1	22
M3-3T	10	1.37	5	6.0	20

Característica: Se ha aplicado un tratamiento de estirado a 80° con un 23% de aumento de área en 20min, el primer secado fue al aire libre se remojó y se realizó un segundo secado al aire libre.

Tabla 21. Resultados M6-2LT

Referencia	Carga	Espesor	L0cm	Lf	Diferencia%
M6-2L	10	1.36	5	6.5	30
M6-2T	10	1.37	5	5.5	10

Característica: Se ha aplicado un atemperado a 80° durante 5 minutos y un tratamiento de estirado a 80° con un 37.5% de aumento de área en 10min, se secó al aire libre.

Tabla 22. Resultados M9-1LT

Referencia	Carga	Espesor	L0cm	Lf	Diferencia%
M9-1L	10	1.17	5	6.3	26
M9-1T	10	1.20	5	6.0	20

Característica: Al no estar sometidas a ningún tipo de tratamiento de estirado puede considerarse como una muestra control.

*6. "Microscopía óptica,
proceso de captura
y análisis de las imágenes."*

6. MICROSCOPIA ÓPTICA, PROCESO DE CAPTURA Y ANÁLISIS DE LAS IMÁGENES.

6.1 GENERALIDADES

La microscopía óptica es de gran utilidad para recolectar información cualitativa, cuantitativa y estructural de las imágenes de los materiales estudiados (Fig. 81). En esta parte de este trabajo se llevó a cabo un extenso reportaje de las imágenes de los distintos tipos de muestras ensayadas (Tabla 23) y la estimación del número de folículos existentes en cada una de ellas, que sirvió para realizar un examen comparativo visual de las muestras antes y después de ser sometidos a los ensayos de ciclo de histéresis en el dinamómetro INSTRON 5500R.

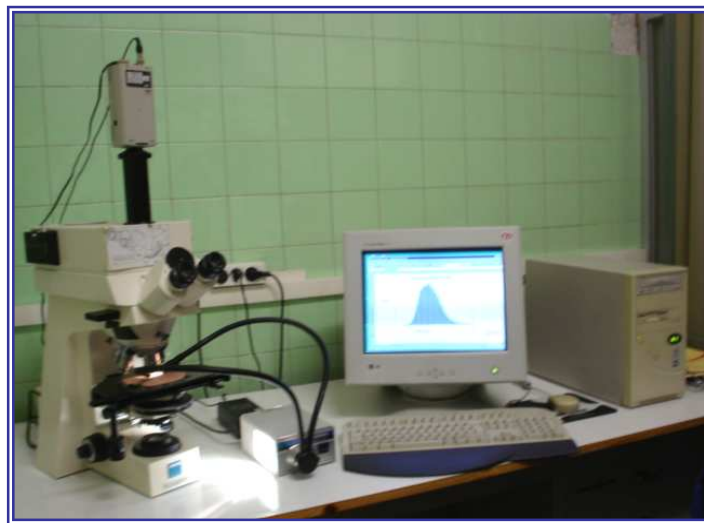


Fig. 81 Microscopio Óptico-Analizador MIP4

La instalación utilizada en este trabajo esta integrada por un microscopio óptico Axiophot pirámide de la firma "Zeiss" (Fig. 82), el cual está "on line" con la cámara de video JVC y el analizador de imágenes MIP 4 "Digital Imagen System S.L."



Fig. 82 Microscopio óptico Axiophot

El examen de las muestras se realizó en el microscopio indicado, considerando dos magnitudes ópticas intrínsecas al operador, la focalización y la iluminación las cuales deben mantenerse constante a lo largo del ensayo, para obtener resultados fiables y coherentes.

En este trabajo se utilizó un objetivo de 2.5 y un ocular de 10 o sea un aumento de 25X (Fig.83), pero una lente específica para ampliar el campo de visión dio un resultado de 24.45X de aumento operativo con una imagen monocromática (Blanco y Negro) o con paleta de colores en algún caso concreto.



Fig. 83 Objetivo 2.5

6.2 MÉTODO.

6.2.1 Proceso de captura y análisis de las imágenes

La inspección de las probetas se llevó a cabo en le sentido longitudinal (L) y transversal (T) a fin de presentar un reportaje de caracterización estructural de las imágenes y para estimar el número de folículos presentes en la muestra. Para realizar la medida del número de folículos con mayor fiabilidad se captaron tres imágenes por probeta correspondiente a las zonas A, B y C, (Fig. 84) en las cuales se obtuvo los folículos por unidad de área, aplicando el análisis morfométrico del MIP 4.

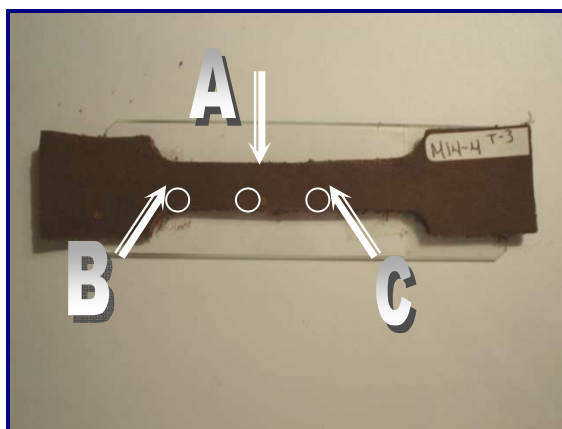


Fig. 84 Áreas de estudio en las probetas

La obtención de la imagen se realizó en función de la conexión con el sistema MIP 4 que dispone de módulos de captación de la imagen, que en cada caso se adaptan a objetivos concretos perseguidos, la imagen fue monocromática (Blanco/Negro)(Fig. 85).

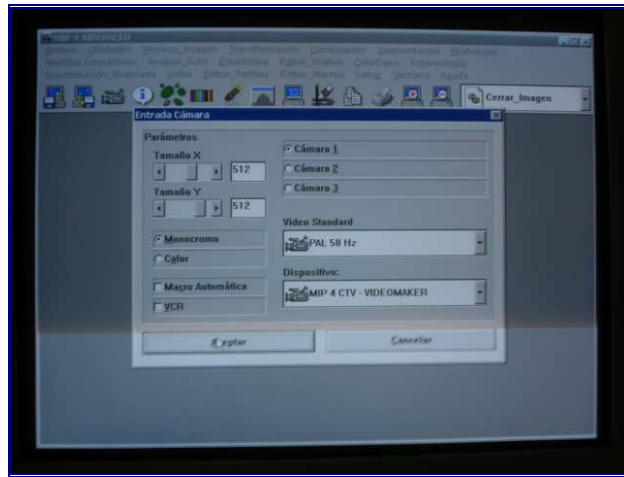


Fig. 85 Entrada de cámara

6.2.2. Organigrama de trabajo (Fig. 86).

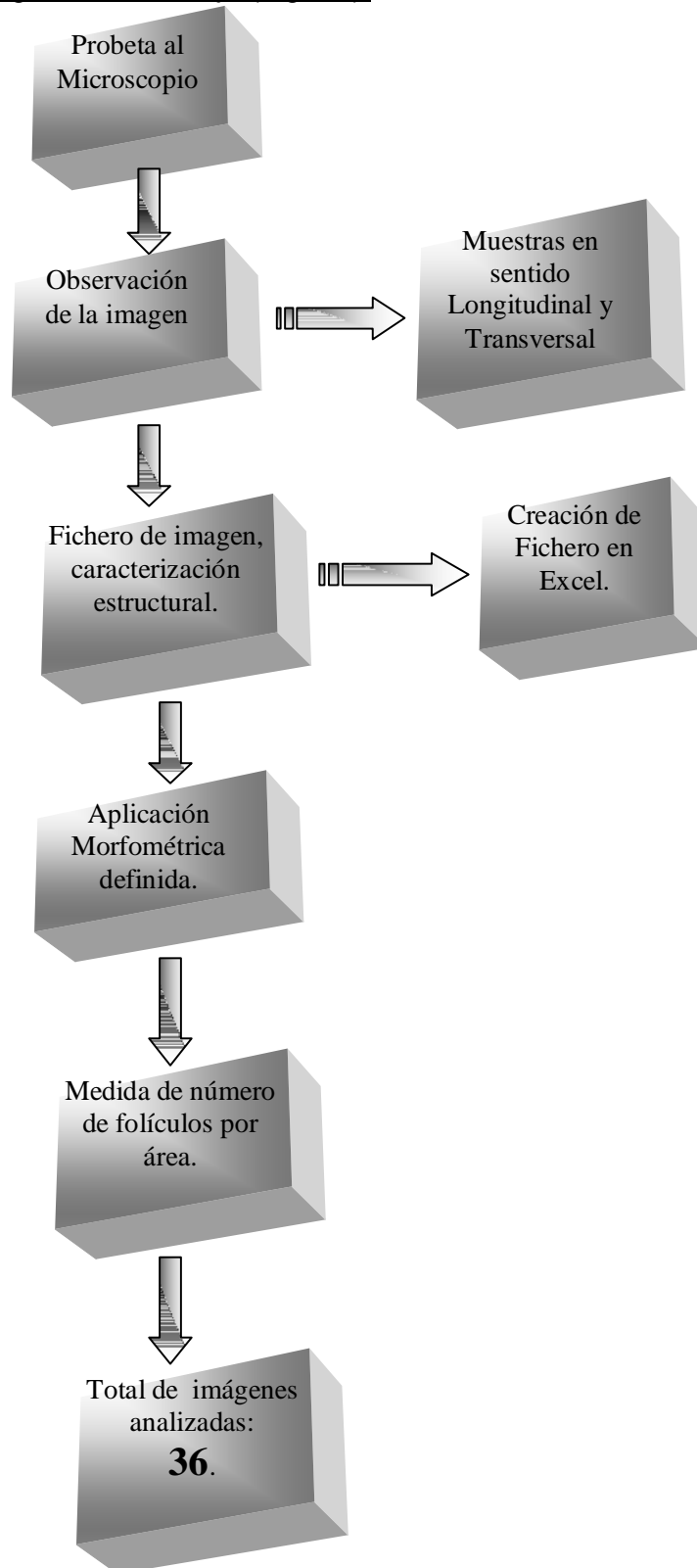


Fig. 86 Organigrama de Trabajo

6.3 MATERIAL

6.3.1 Características de las muestras analizadas en el MIP 4.

Se analizaron 18 muestras distribuidas en tres grupos en función de las características de los tratamientos específicos a las que fueron sometidas (Fig.19). Se ensayaron 9 muestras del corte longitudinal (L) y 9 muestras con el corte transversal (T), agrupadas según se detalla en la tabla 23.

Tabla 23. Muestras analizadas en el MIP 4

Grupos	Cantidad de muestras	Identificación	Tratamientos
1	8	(M3-4) _{LT} , (M9-1) _{LT} , (M13-4) _{LT} , (M14-3) _{LT} .	-Muestras Control Sin Tratamiento de Estirado. (M.C.S/T.E.)
2	8	(M7-3) _{LT} , (M10-3) _{LT} , (M13-3) _{LT} , (M14-4) _{LT} .	-Pretratamiento más Tratamiento (P.T.)
3	2	(M8-3) _{LT} .	-Muestra Problema con Estirado. (E.)

Cada una de las muestras de los grupos 1y 2 (longitudinales y transversales) es representativa de cada una de las pieles utilizadas en este trabajo y cuya referencia se indica en el apartado 5.3.



Fig. 19 Probetas troqueladas

6.4.EQUIPO

Componentes del Sistema MIP 4 (Fig. 87):

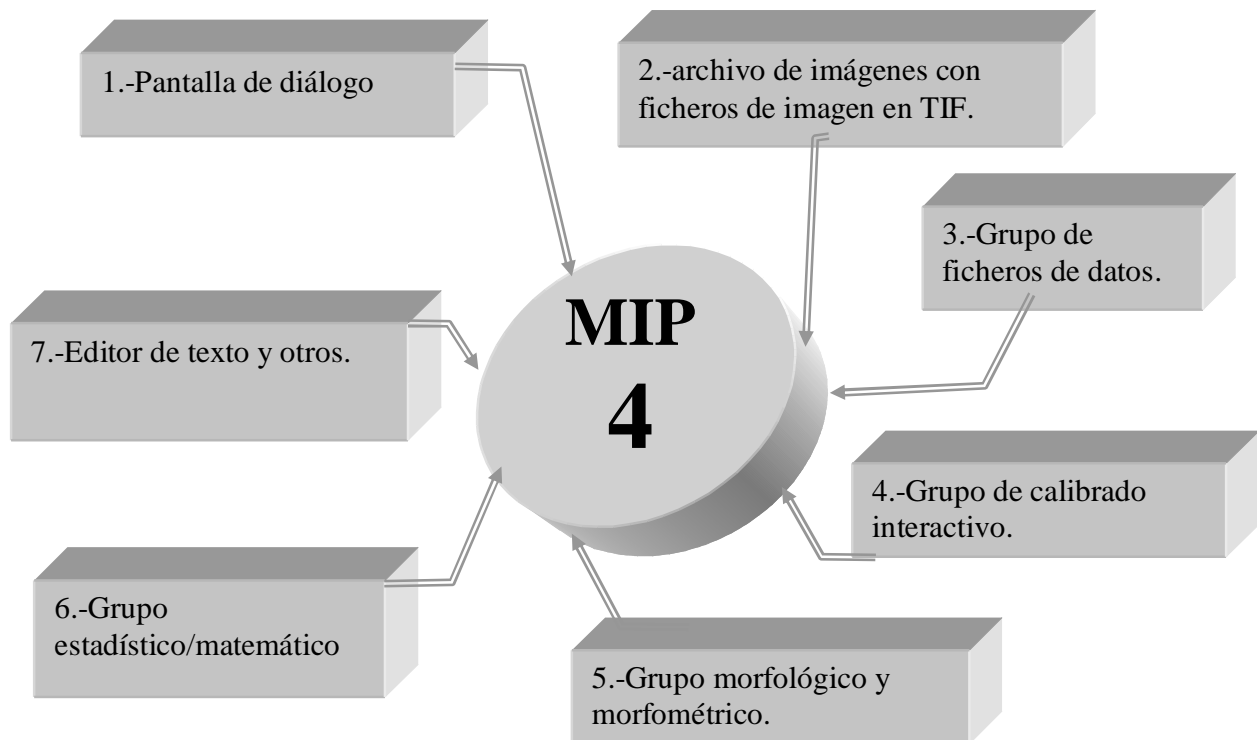


Fig. 87. Componentes del MIP 4

6.5 EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 24 Resultados de análisis Pre-INSTRON 5500R en el MIP 4

Tratamiento	Referencia	Análisis antes de la prueba del Instron					
		Am(mm ²)	NF/Am	NF/(mm ²)	NF/(cm ²)	Observaciones	
M.C.S/T.E.	M3-4L3	2,66	33	12,42	1242	Dificultad en la visualización de folículos	
	M3-4T3	2,53	31	12,12	1212		
	M9-1L3					Imposibilidad en la visualización de folículos	
	M9-1T3						
	M13-4L3	2,64	25	9,36	936		
	M13-4T3	2,81	28	9,98	998		
	M14-3L3	2,88	24	8,33	833	Dificultad en la visualización de folículos	
	M14-3T3	2,52	24	9,4	940		
	P.T.	M7-3L3	2,43	33	13,58	1358	
		M7-3T3	2,45	32	13,04	1304	
M10-3L3						Imposibilidad en la visualización de folículos	
M10-3T3							
M13-3L3		2,59	29	11,05	1105		
M13-3T3		2,81	43	15,32	1532		
M14-4L3		2,85	21	7,49	749		
M14-4T3		2,76	25	9,19	919		
E.		M8-3L3	2,47	30	12,01	1201	Dificultad en la visualización de folículos
		M8-3T3	2,56	26	10,01	1001	

M.C.S/T.E.= Muestras Control Sin Tratamiento de Estirado

P.T.= Pretratamiento + Tratamiento

E.= Muestra Problema con Estirado

Am=Área media

NF=Número de folículos

Tabla 25. Resultados de análisis Post-INSTRON 5500R en el MIP 4

Tratamiento	Referencia	Análisis después de la prueba del Instron					Diferencia	
		Am(mm ²)	NF/Am	NF/(mm ²)	NF/(cm ²)	Observaciones		(%)
M.C.S/T.E.	M3-4L3	2,68	29	10,82	1082		-12,88	
	M3-4T3	2,57	26	10,12	1012		-16,53	
	M9-1L3	2,94	36	12,24	1224	Dificultad en la visualización de folículos		
	M9-1T3	2,56	29	11,33	1133			
	M13-4L3	2,38	24	10,08	1008		7,74	
	M13-4T3	2,42	22	9,09	909		-8,91	
	M14-3L3	2,5	23	9,20	920	Dificultad en la visualización de folículos	10,44	
	M14-3T3	2,96	24	8,11	811		-13,74	
	P.T.	M7-3L3	2,63	38	14,45	1445		6,40
		M7-3T3	2,7	38	14,07	1407		7,93
M10-3L3		2,77	31	11,19	1119	Dificultad en la visualización de folículos		
M10-3T3		2,66	21	7,89	789			
M13-3L3		2,61	35	13,41	1341		21,36	
M13-3T3		2,91	43	14,78	1478		-3,55	
M14-4L3		2,9	23	7,93	793	Dificultad en la visualización de folículos	5,89	
M14-4T3		2,83	27	9,54	954		3,82	
E.		M8-3L3	2,79	35	12,54	1254		4,45
		M8-3T3	2,91	32	11,00	1100		9,86

M.C.S/T.E.= Muestras Control Sin Tratamiento de Estirado

P.T.= Pretratamiento + Tratamiento

E.= Muestra Problema con Estirado

Am=Área media

NF=Número de folículos

6.5.1 Reportaje de las imágenes-Análisis visual comparativo.

Tratamiento 1

Pre - INSTRON

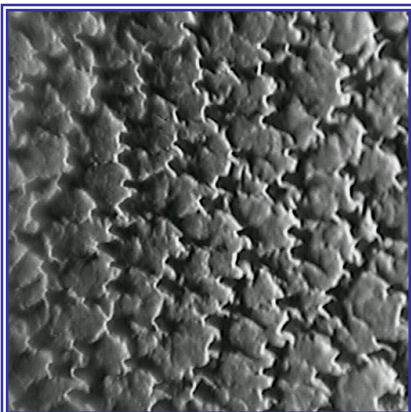


Fig. 88 M3-4L3. (Dificultad en la Visualización de los folículos)

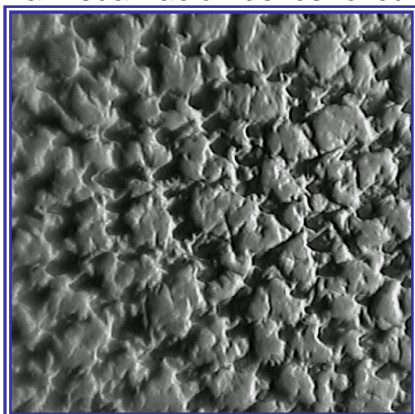


Fig. 90 M3-4T3. (Dificultad en la visualización de los folículos)

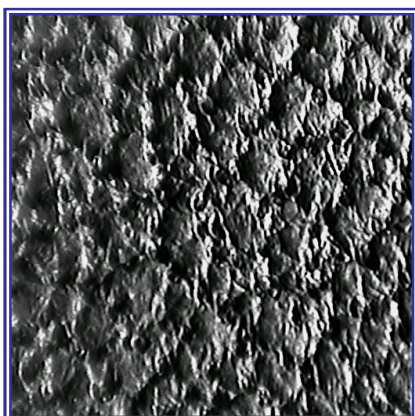


Fig. 92 M9-1L3. (Imposibilidad en la visualización de los folículos)

Post - INSTRON

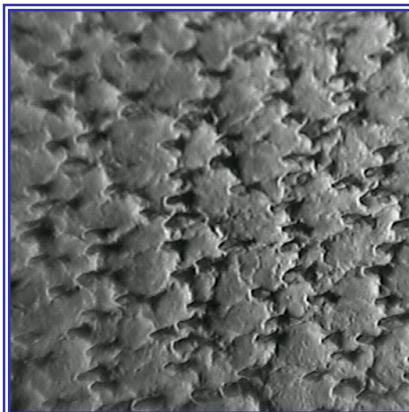


Fig.89 M3-4L3E. (Mejora en la visualización de los folículos)

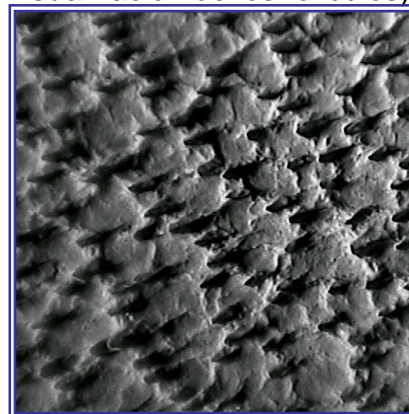


Fig. 91 M3-4T3E. (Mejora en la visualización de los folículos)

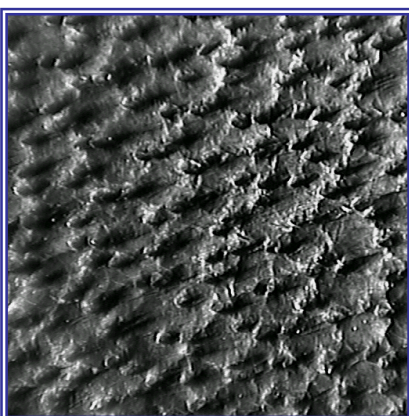


Fig. 93 M9-1L3E. (Dificultad en la visualización de folículos)

Reportaje de las imágenes-Análisis visual comparativo.

Tratamiento 1

Pre - INSTRON

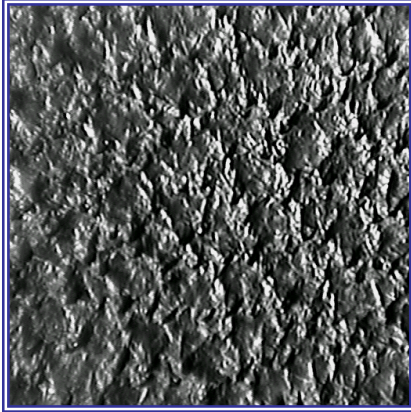


Fig. 94 M9-1T3. (Imposibilidad en la visualización de los folículos).

Post - INSTRON

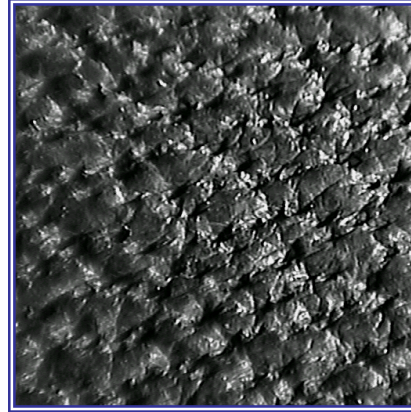


Fig. 95 M9-1T3E. (Dificultad en la visualización de los folículos)

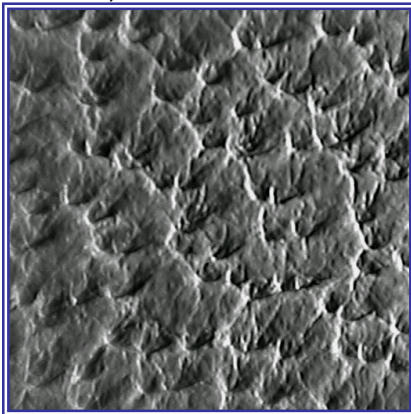


Fig. 96 M13-4L. (Buena visualización de los folículos)

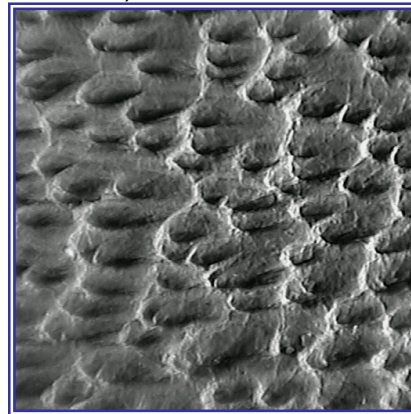


Fig. 97 M13-4L3E. (Excelente visualización de los folículos)

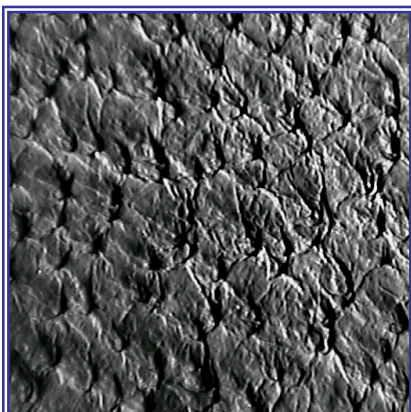


Fig. 98 M13-4T3. (Buena visualización de los folículos)

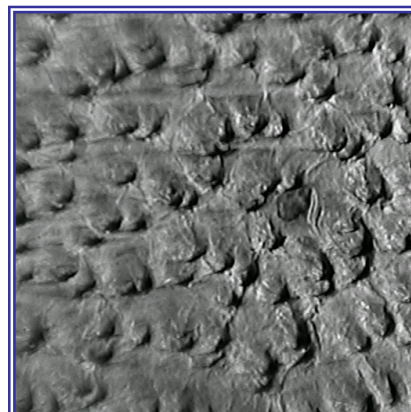


Fig. 99 M13-4T3E. (Excelente visualización de folículos)

Reportaje de las imágenes-Análisis visual comparativo.

Tratamiento1

Pre - INSTRON

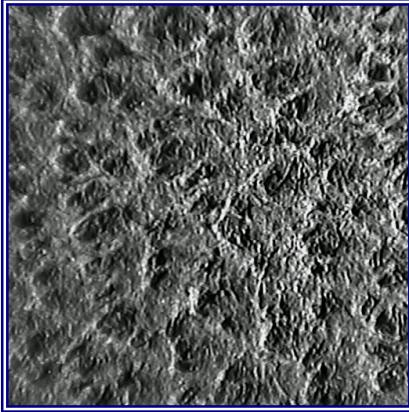


Fig. 100 M14-3L3.(Dificultad en la Visualización de los folículos).

Post - INSTRON

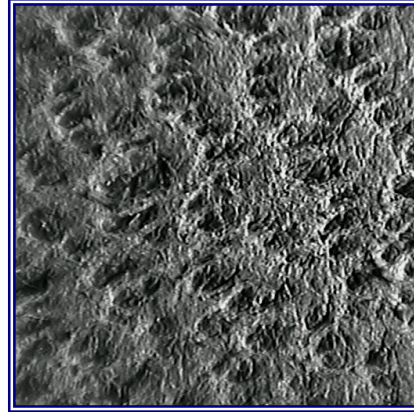


Fig. 101 M14-3L3E. (Dificultad en la visualización de los folículos)

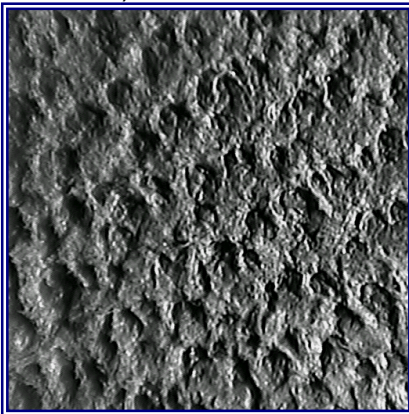


Fig. 102 M14-3T. (Dificultad en la visualización de los folículos)

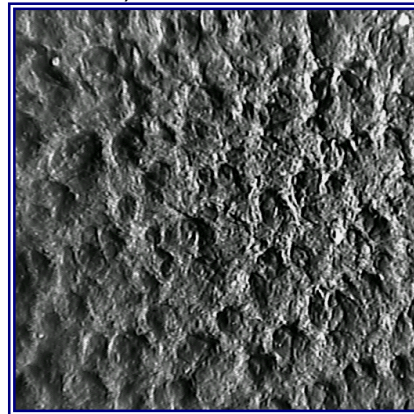


Fig. 103 M14-3T3E. (Dificultad en la visualización de los folículos)

Reportaje de las imágenes-Análisis visual comparativo.

Tratamiento 2

Pre - INSTRON

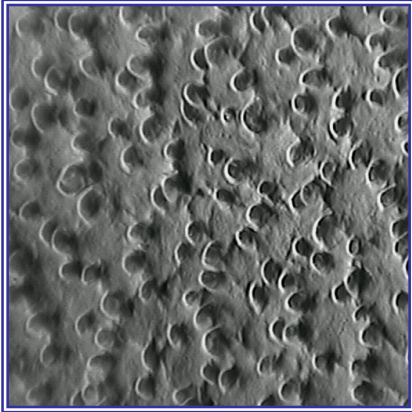


Fig. 104 M7-3L. (Buena visualización de los folículos)

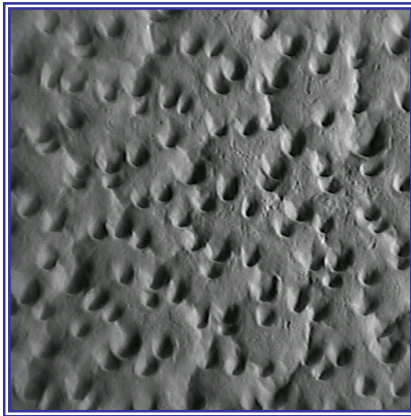


Fig. 106 M7-3T3. (Buena visualización de los folículos).

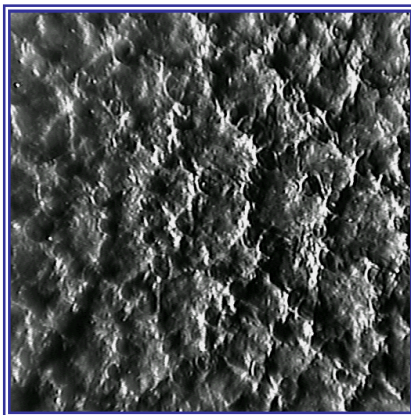


Fig. 108 M10-3L. (Imposibilidad en la visualización de los folículos)

Post - INSTRON

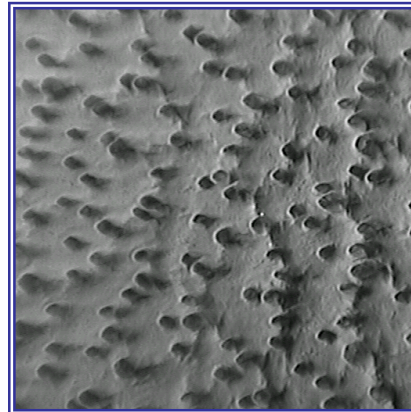


Fig. 105 M7-3LE. (Excelente visualización de folículos)

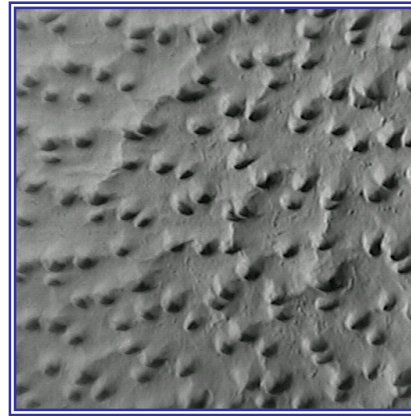


Fig. 107 M7-3T3E. (Excelente visualización de los folículos)

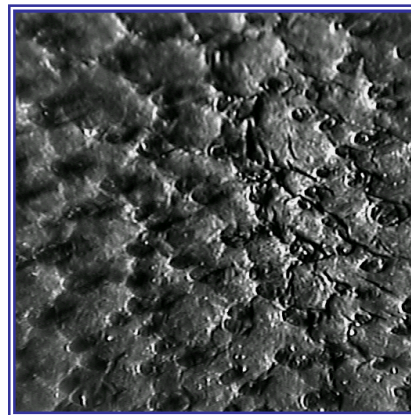


Fig. 109 M10-3L3E. (Dificultad en la visualización de los folículos)

Reportaje de las imágenes-Análisis visual comparativo.

Tratamiento 2

Pre - INSTRON

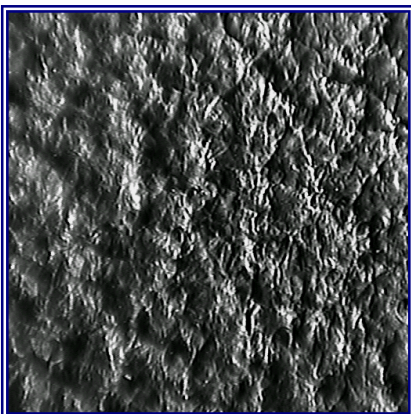


Fig. 110 M10-3T (Imposibilidad en la visualización de los folículos)

Post - INSTRON

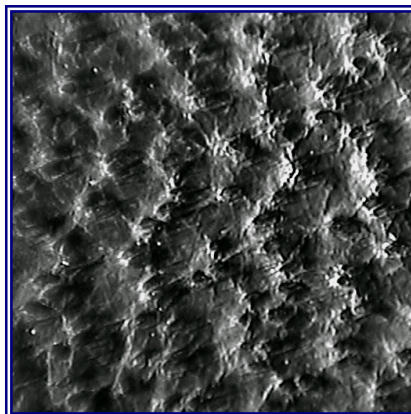


Fig. 111 M10-3TE. (Dificultad en la visualización de folículos)

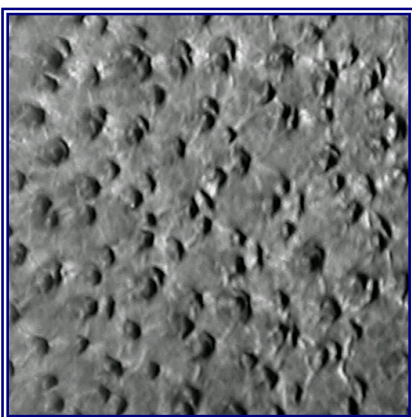


Fig. 112 M13-3L3. (Buena visualización de los folículos).

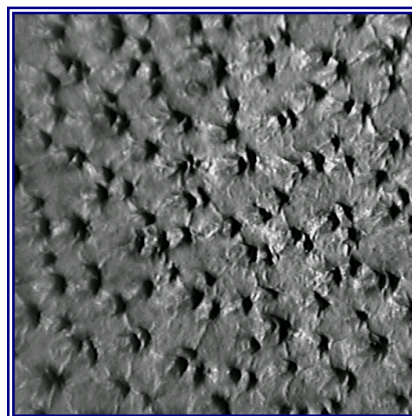


Fig. 113 M13-3LE. (Excelente visualización de los folículos).

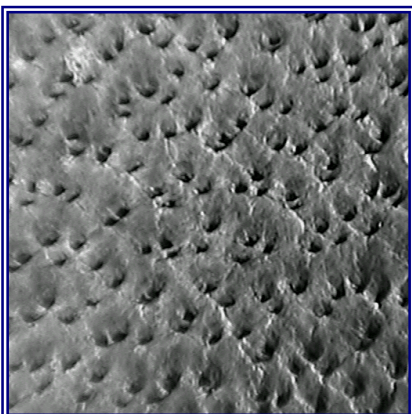


Fig. 114 M13-3T. (Buena visualización de los folículos)

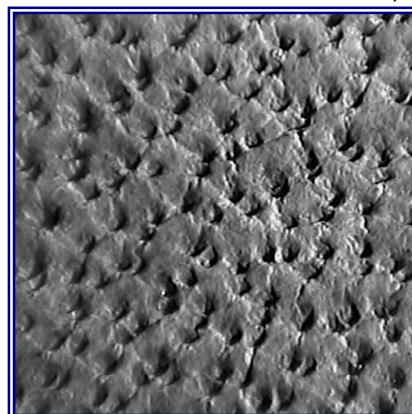


Fig. 115 M13-3T3E. (Excelente visualización de los folículos)

Reportaje de las imágenes-Análisis visual comparativo.

Tratamiento 2

Pre - INSTRON

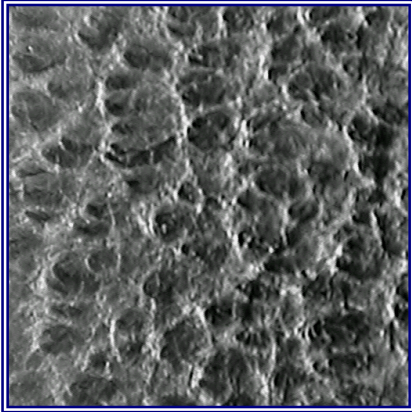


Fig. 116 M14-4L3. (Buena visualización de los folículos)

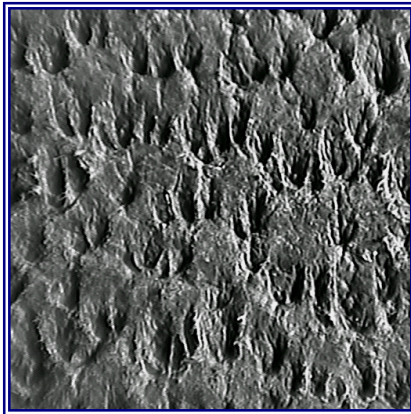


Fig. 118 M14-4T. (Buena visualización de los folículos).

Post - INSTRON

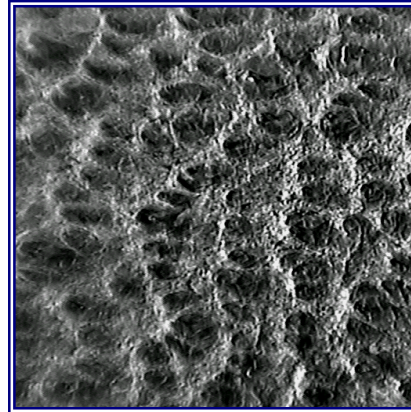


Fig. 117 M14-4LE. (Dificultad en la visualización de folículos)

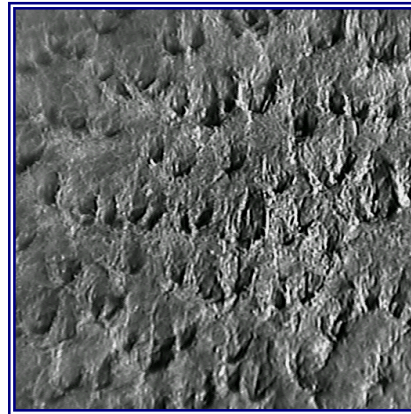


Fig. 119 M14-4TE. (Dificultad en la visualización de los folículos)

Reportaje de las imágenes-Análisis visual comparativo.

Tratamiento 3

Pre - INSTRON

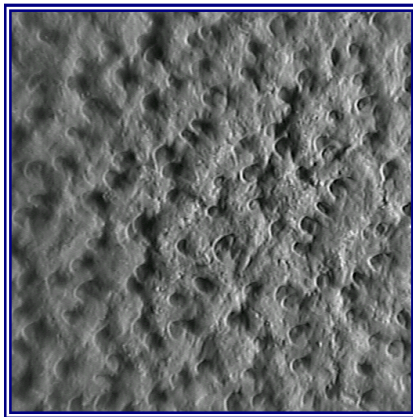


Fig. 120 M8-3L. (Dificultad en la visualización de folículos)

Post - INSTRON

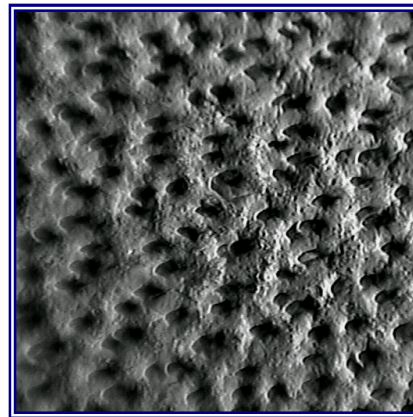


Fig. 121 M8-3LE. (Buena visualización de los folículos)

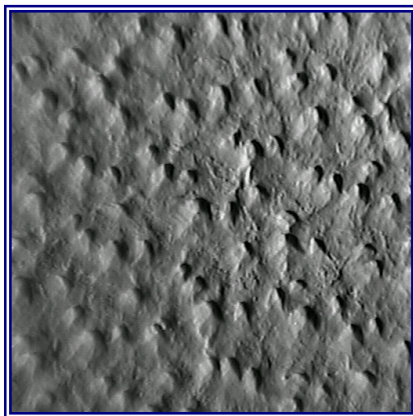


Fig. 122 M8-3T. (Dificultad en la visualización de los folículos)

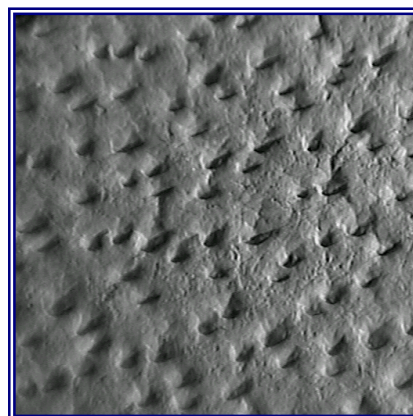


Fig. 123 M8-3TE. (Buena visualización de los folículos).

Por regla general, la visualización de los folículos pilosos mejoró en la mayoría de las muestras sometidas a los ciclos de histéresis en el INSTRON.

Este estudio ha confirmado que la microscopía óptica constituye un claro ejemplo para estudiar cualitativa y cuantitativamente las características superficiales de los materiales mediante la captura de imagen.

7. Estudio de relajación

7. Estudio de relajación

7.0 ESTUDIO DE RELAJACIÓN

7.1 GENERALIDADES.

Una de las características más interesantes de los polímeros es que su comportamiento se sitúa entre el de un sólido elástico y el de un líquido viscoso según la temperatura y el tiempo al que se somete a un ensayo de tensión (1).

Se sabe que la ley de Hooke describe el comportamiento de un sólido elástico lineal y que la ley de Newton describe el comportamiento de un líquido viscoso. Una sencilla relación permite describir el comportamiento de un sólido con comportamiento viscoelástico lineal mediante la combinación estas dos leyes ^[21]:

1. Para el comportamiento elástico: $(\sigma_{xy})_E = G e_{xy}$, donde G es el módulo elástico
2. Para el comportamiento viscoso: $(\sigma_{xy})_V = \eta (de_{xy} / dt)$

La manera más sencilla de explicar el comportamiento viscoelástico lineal combina estas ecuaciones, dando por supuesto que los efectos de la tensión sobre la deformación y la velocidad de deformación son aditivos:

$$\sigma_{xy} = (\sigma_{xy})_E + (\sigma_{xy})_V = G e_{xy} + \eta (de_{xy} / dt) \quad (1)$$

Esta ecuación representa uno de los modelos más sencillos para explicar el comportamiento viscoelástico lineal el modelo de Kelvin o de Voight.

Los sólidos elásticos siguen la ley de Hooke sólo a pequeñas deformaciones y la ley de Newton sobre la viscosidad a pequeñas velocidades de deformación.

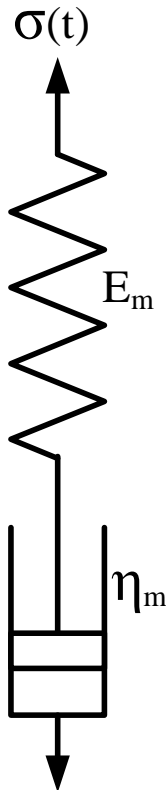
7.1.1. Relajación de esfuerzos

Cuando un sólido elástico ideal es sometido a una deformación instantánea se produce una tensión finita y constante. Para un sólido con viscoelasticidad lineal la tensión inicial será proporcional al nivel de deformación, pero irá disminuyendo con el tiempo a una velocidad caracterizada por el tiempo de relajación (τ). Este comportamiento se conoce como de relajación de esfuerzos. Para polímeros lineales amorfos la caída de tensión puede llegar hasta cero según sea la temperatura.

Suponiendo un comportamiento con viscoelasticidad lineal se puede definir el módulo de relajación como cociente entre la tensión y la deformación $G(t) = \sigma(t)/e$. Cuando el material no fluye indefinidamente la tensión disminuye hasta un valor finito de equilibrio conocido como módulo relajado G_r a tiempo finito. Como para los ensayos de fluencia se observa la existencia de tres regiones cristalina, viscoelástica y amorfa con un comportamiento en fluencia que evoluciona de manera análoga tanto con el cambio de la temperatura como con el cambio del tiempo. El tiempo de relajación τ es del mismo orden que el tiempo de retardo τ' , si bien únicamente coinciden en los modelos más sencillos ^[22].

7.1.2 Modelos mecánicos, espectro de tiempos de relajación y de retardo

La viscoelasticidad lineal se puede representar por modelos formados por muelles sin inercia que siguen la ley de Hooke y émbolos Newtonianos llenos de aceite que disponen de un pistón que se desplaza a una velocidad que varía según sea la viscosidad del aceite y la tensión aplicada. Los modelos permiten establecer ecuaciones diferenciales para describir la deformación del polímero en estudio.



$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$$

$$\tau = \eta_m / E_m$$

Fig. 124 Modelo de Maxwell

Modelo de Maxwell:

Consiste en un muelle y un émbolo en serie (Fig.124). Las ecuaciones que relacionan la carga-deformación son las siguientes:

$\sigma_1 = E_m e_1$, relaciona la tensión σ_1 y la deformación e_1 del muelle (2)

$\sigma_2 = \eta_m (de_2/dt)$, relaciona la tensión σ_2 y la deformación e_2 del émbolo (3)

Debido a que la tensión que actúa sobre el muelle y el émbolo es la misma $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$ y que la deformación total será la suma de las deformaciones del muelle y del émbolo $e = e_1 + e_2$, derivando la ecuación que relaciona la tensión y la deformación (1) se puede transformar como sigue:

$$d\sigma/dt = E_m de_1/dt, \text{ siendo}$$

$$de/dt = (1/E_m) d\sigma/dt + \sigma/\eta_m$$

Para los ensayos de relajación el modelo de Maxwell tiene un interés particular por cuanto en este ensayo $de/dt = 0$, y $(1/E_m) d\sigma/dt + \sigma/\eta_m = 0$, por consiguiente,

$$d\sigma/\sigma = (-E_m/\eta_m) dt$$

Para hacer una analogía con el comportamiento de la piel se sabe que el valor del módulo E_m será tanto más elevado cuanto mayor sea el número de enlaces existentes entre las fibras de colágeno, y el valor de viscosidad η_m será tanto más elevado cuanto menor sea la velocidad de "reptación" con que se destruyen, desplazan y reconstituyen los enlaces en una nueva posición, al ser sometidos a tensión mecánica ^[5].

Para un tiempo $t = 0$, la tensión inicial es máxima $\sigma = \sigma_i$, y por integración, se obtiene la caída exponencial de la tensión con el tiempo

$$\sigma(t) = \sigma_i \exp(-t E_m/\eta_m)$$

La caída exponencial de la tensión tiene una constante de tiempo $\tau = \eta_m/E_m$ característica, resultando

$$\sigma = \sigma_i \exp(-t/\tau)$$

τ se conoce como “tiempo de relajación” que coincide con el tiempo que es necesario transcurrir hasta que la tensión $\sigma(\tau)$ descienda en un 63.2% de su valor inicial σ_i , es decir que $\sigma(\tau) = 36.8\% \sigma_i$.

Este modelo teórico simple conduce a dos contradicciones: La primera, que a tensiones constantes ($d\sigma/dt = 0$), la velocidad de desplazamiento sería $de/dt = \sigma/\eta_m$ originando un desplazamiento newtoniano indefinido que no ocurre en realidad con los materiales viscoelásticos, y, la segunda que, si el ensayo es de relajación de esfuerzos a deformación constante ($de/dt = 0$), la relajación de la tensión para un tiempo indefinido llegaría a cero, cosa que tampoco ocurre en la realidad.

Diversos autores señalan que los materiales poliméricos viscoelásticos presentan distintos niveles de organización y que la relajación de cada nivel se puede representar con una unidad de Maxwell que tenga un tiempos de relajación característico. El modelo teórico empleado en nuestro caso se presenta en la Fig. 125:

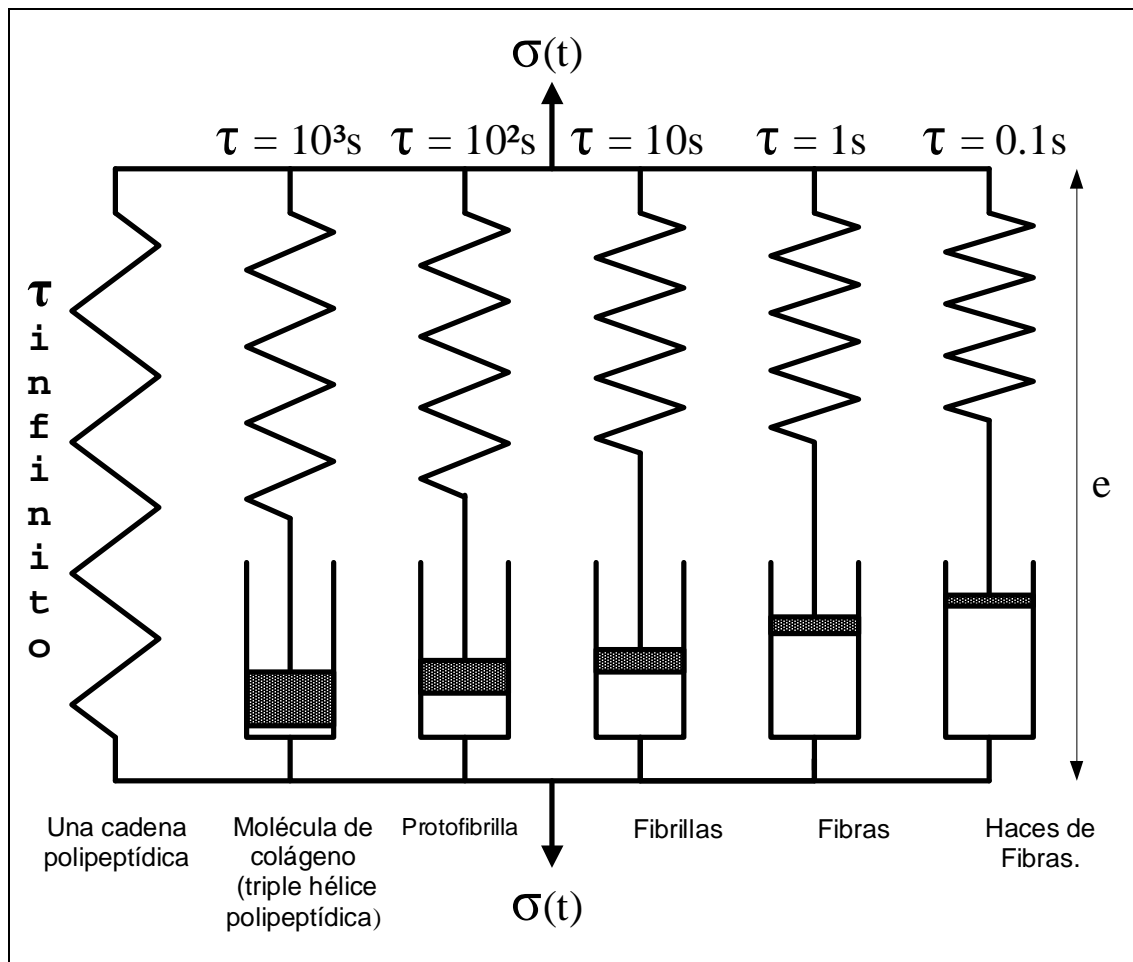


Fig.125 Modelo Teórico

El modelo consta de cinco unidades de Maxwell en paralelo con un muelle en paralelo que podría asimilarse a una unidad de Maxwell con tiempo de relajación ∞ . El muelle puede representar la tensión residual o final. Las unidades de Maxwell con tiempos de relajación de 0.1, 1, 10, 100 y 1000 segundos servirán para representar las relajaciones que se producen a los distintos niveles de organización del cuero (haz de fibras, fibras, haz de fibrillas, fibrillas y macromoléculas de colágeno).

Así la evolución de la tensión seguirá la siguiente ecuación:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/0.1) + \sigma_1 \exp(-t/1) + \sigma_2 \exp(-t/10) + \sigma_3 \exp(-t/10^2) + \sigma_4 \exp(-t/10^3) + \sigma_f$$

con una tensión inicial $\sigma_i(0) = \sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_f$, y una tensión final $\sigma(\infty) = \sigma_f$.

7.2 MÉTODO

Se han efectuado ensayos de relajación de las probetas preparadas para la determinación del comportamiento viscoelástico de la piel y se han sometido a una deformación del 20% a una velocidad de deformación de 100 mm/min. Se ha registrado el valor de la tensión inicial $\sigma_i(0)$ y la tensión a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 100, 120, 200, 300, 400 y 500 segundos. Los resultados de dicho ensayo se muestran gráficamente según se muestra en la Fig. 126 y se van almacenando en una hoja de resultado. A los valores de tensión se ha ajustado por mínimos cuadrados el modelo de relajación, eliminando aquellos términos que no sean significativos. Así se han obtenido los valores de tensión final σ_f y de tensión relajada en cada uno de los niveles de organización estructural que responderían a tiempos de relajación de 10^{n-1} segundos ($n = 0$ a 4), es decir, cinco tiempos de relajación τ de 0.1 a 1000 segundos separados cada uno de ellos por un orden de magnitud. Este espectro de tiempos de relajación podría relacionarse, como se ha indicado, con los distintos niveles de organización estructural de la piel que contribuirían a la tensión total con las tensiones parciales $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ y σ_4 que se relajan con el tiempo a distinta velocidad.

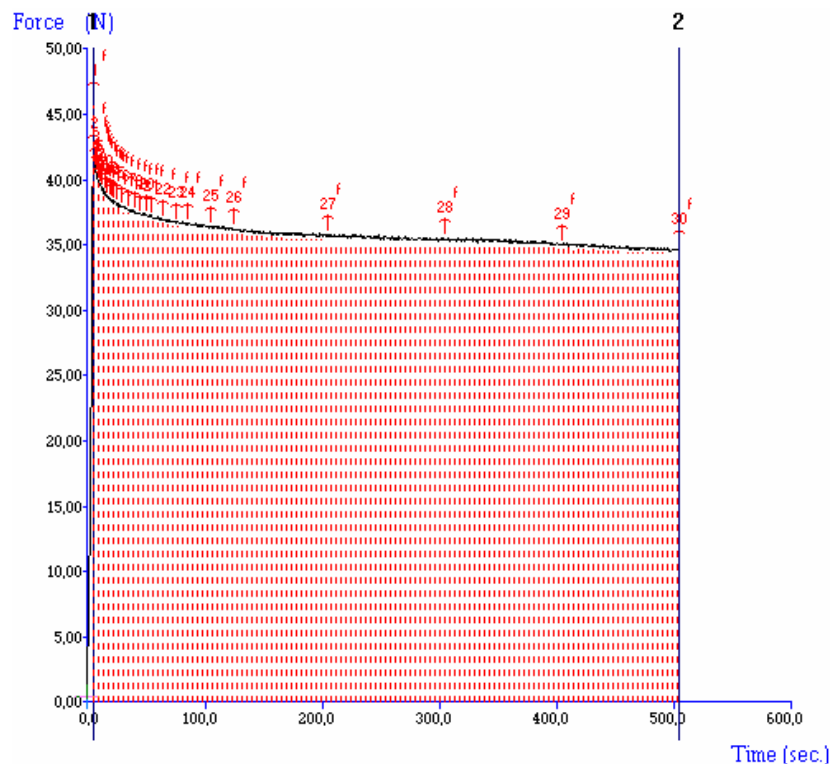
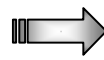
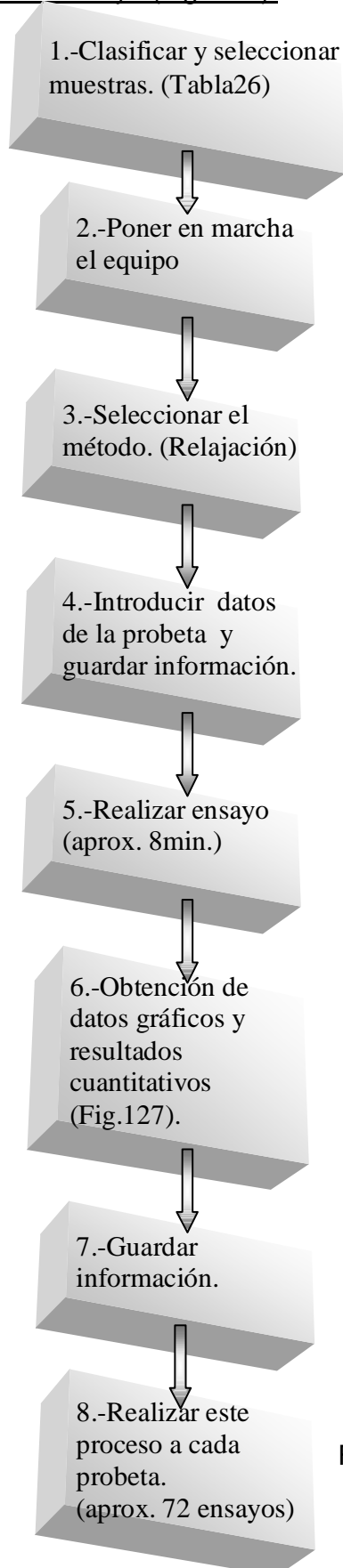


Fig. 126 Gráfica del ensayo de relajación.

Proceso de ensayo (Fig. 128):

Muestras previamente ensayadas en el INSTRON y acondicionadas (25°C-65% HR)

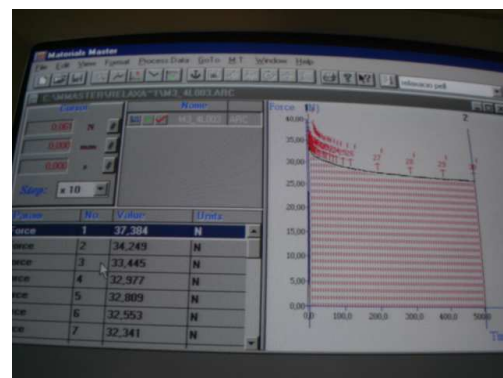


Fig. 127 Resultados de ensayos de relajación.

Fig. 128 Proceso de ensayo de relajación

7.3. MATERIAL.

Características de las probetas estudiadas en los ensayos de relajación.

Se analizaron 72 probetas distribuidas en tres grupos en función de las características de los tratamientos específicos a las que fueron sometidas. Se ensayaron 9 probetas del corte longitudinal (L) y 9 muestras con el corte transversal (T), las cuales previamente se han ensayado en el estudio anterior a 4 diferentes cargas a 0.5(1), 5(2), 7.5(3) y a 10(4) en kgf., agrupadas según se detalla en la tabla 26:

Tabla 26 Probetas para ensayos de relajación.

Grupos	Cantidad de probetas	Identificación	Tratamientos
1	32	(M3-4) _{L1,2,3,4 T1,2,3,4.} (M9-1) _{L1,2,3,4 T1,2,3,4.} (M13-4) _{L1,2,3,4 T1,2,3,4.} (M14-3) _{L1,2,3,4 T1,2,3,4.}	-Muestras Control Sin Tratamiento de Estirado. (M.C.S/T.E.) a)Control 1 b)Control 2 c)Control 3 d)Control 4
2	32	(M7-3) _{L1,2,3,4 T1,2,3,4.} (M10-3) _{L1,2,3,4 T1,2,3,4.} (M13-3) _{L1,2,3,4 T1,2,3,4.} (M14-4) _{L1,2,3,4 T1,2,3,4.}	-Pretratamiento más Tratamiento (P.T.) a)P+T 60_30_10=pretratamiento más tratamiento a 60°C, 30% de incremento de área en 10 minutos. b) P+T 80_40_15=pretratamiento más tratamiento a 60°C, 30% de incremento de área en 10 minutos. c) P+T 75_20_10=pretratamiento más tratamiento a 60°C, 30% de incremento de área en 10 minutos. d) P+T 75_20_10G=pretratamiento más tratamiento a 60°C, 30% de incremento de área en 10 minutos.
3	8	(M8-3) _{L1,2,3,4 T1,2,3,4.}	-Muestra Problema con Estirado (E.) a) T 80_30_20= Tratamiento de estirado a 80°C, 30% de incremento de área en 20 minutos.
Total De Probetas:	72		

7.4 EQUIPO

Los ensayos de esta parte del estudio se realizaron en el Dinamómetro MT-LQ (Materials Tester-Leather Quality) (Fig. 129) cuyas características se mencionaran a continuación.



Fig. 129 Dinamómetro MT-LQ

Algunos de los ensayos que se pueden realizar en este dinamómetro son los siguientes.

- 1) Compresión y energía de descompresión.
- 2) Fuerza de rasgado.
- 3) Elasticidad.
- 4) Límite de resistencia a la tracción.
- 5) Elongación en carga específica.
- 6) Elongación en rotura.
- 7) Módulo.
- 8) Carga y elongación en grieta de la piel.
- 9) Suavidad del cuero.
- 10) Ensayos de Relajación.

El objetivo del ensayo de relajación es medir la variación de la fuerza y la deformación residual de la muestra de prueba después de un ensayo de tracción. El material es sometido a una deformación durante un tiempo determinado mientras el material se relaja. Después de lo cual se da la deformación residual. Existen diferentes tipos de mordazas que se pueden adaptar al bastidor (Fig.133) de este dinamómetro dependiendo del estudio que se desee realizar (Fig. 130,131,132).



Fig. 130 Mordazas 1 Fig. 131 Mordazas 2 Fig. 132 Mordazas 3

El MT-LQ Máquina de Ensayo de Materiales para Control de Calidad y Electrónica que requieran resultados de alta precisión. Fuerza electrónica a 500Kg (5000N, 1000lb.f)

Especificaciones Técnicas

Fuerza Maxima	5, 25, 50, 100, 250, 500Kg
Resolución de Fuerza	0.1, 1, 1, 2, 5, 10gm
Rango Velocidad de Ensayo	0.01 – 10 mm/sec (5mm/sec. superior a 250Kg)
Precisión Velocidad	0.1% de la electricidad fijada.
Desplazamiento	0.1 – 295mm, 545mm or 780mm (solo MT-LQ)
Vel. electrónica Datos	400Hz Max.
Pantallas	Electrónica, Desplazamiento, Fuerza, Tiempo y Electrónica.
Modos de Operación	Electrónica o compresión con opciones de volver al inicio, ciclos, mantener y repetir
No. de ciclos	1 – 30,000
Retardo de Tiempo	0.1 – 30,000 sec.

Biblioteca de Programas	Spring rate, Stress relaxation, Cycle and hold.
Muestra Resultados	Instantáneo, valores de pico y finales de fuerza y desplazamiento. Trabajo realizado y carga media.
Estadísticas	Media y Electrónica Típica de Picos de Fuerza y Desplazamiento.
Salida de Datos	a) SERIE RS 232 b) DATOS Electrónica y Digital
Protección Celula Carga	Electrónica y Mecánica
Ambiente de Trabajo	Condiciones de Laboratorio. Resistente a salpicaduras y polvo
Temperatura de Trabajo	0 – 40 C°
Dimensiones	640 x 400 x 280 mm or 890 x 400 280mm
Peso	16.5 Kg (MT MICRO), 30Kg (MT-LQ)
Alimentación	220 – 240Vac 50Hz +/- 15% 110Vac 60Hz +/- 15%

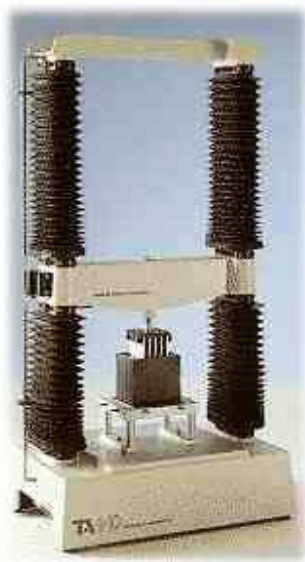


Fig. 133 Bastidor MT-LQ

7.5 EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Habida cuenta que la deformación del 20% sobre las probetas ha inducido en cada una de ellas tensiones distintas, los valores se han transformado de manera que la tensión inicial represente el 100% de la tensión y, por consiguiente cada uno de los coeficientes del modelo represente la fracción de tensión relajada por cada nivel.

En las tablas 27, 28 y 29 siguientes se dan:

- a) Los valores ajustados.
- b) Nivel de significación de la ecuación.
- c) Coeficiente de determinación del modelo.

Tabla 27 : Relajación de esfuerzos de las probetas sometidas a un 20% de deformación durante 500 segundos. Porcentaje de relajación residual y de relajaciones producidas a tiempos de relajación de 0.1, 1, 10, 100 y 1000 segundos, nivel de significación de la ecuación y coeficiente de determinación. (Muestras Control Sin Tratamiento de Estirado).

Referencia	σ_f [%]	σ_0 [%]	σ_1 [%]	σ_2 [%]	σ_3 [%]	σ_4 [%]	Signif.	R ² [%]
M3-4L1	69.96	0	12.76	6.99	10.26	0	0.1%	96.07
M3-4L2	69.37	3.83	6.74	5.84	8.02	6.17	0.1%	99.66
M3-4L3	69.41	2.88	7.76	4.73	9.75	5.44	0.1%	99.95
M3-4L4	60.88	2.82	7.70	6.48	5.15	16.94	0.1%	99.82
M3-4T1	62.34	5.25	7.52	8.41	5.42	11.02	0.1%	99.79
M3-4T2	69.20	3.70	7.02	6.18	6.88	6.99	0.1%	99.91
M3-4T3	67.18	4.18	6.24	6.55	3.89	11.93	0.1%	99.89
M3-4T4	69.63	3.94	6.57	5.78	7.59	6.45	0.1%	99.69
M9-1L1	67.32	5.02	8.84	4.93	9.6	4.23	0.1%	99.85
M9-1L2	73.03	5.89	4.63	5.19	6.24	5.00	0.1%	99.74
M9-1L3	70.71	3.28	7.38	4.87	4.46	9.27	0.1%	99.78
M9-1L4	74.38	3.65	6.35	3.90	7.00	4.70	0.1%	99.92
M9-1T1	64.52	12.69	6.62	6.67	3.76	5.70	0.1%	99.88
M9-1T2	72.76	4.52	6.27	6.41	5.16	4.83	0.1%	99.87
M9-1T3	71.39	3.61	6.07	5.49	3.64	9.77	0.1%	99.91
M9-1T4	73.80	4.02	5.38	5.33	3.99	7.45	0.1%	99.83
M13-4L1	70.13	4.61	6.35	5.41	4.48	8.99	0.1%	99.85
M13-4L2	73.14	4.52	5.46	6.51	3.74	6.61	0.1%	99.84
M13-4L3	74.80	4.63	4.43	6.27	6.06	3.78	0.1%	99.82
M13-4L4	74.16	3.58	5.87	4.54	7.11	4.71	0.1%	99.95
M13-4T1	69.12	5.14	5.83	6.69	3.21	9.97	0.1%	99.62
M13-4T2	73.30	2.84	6.51	4.73	7.32	5.27	0.1%	99.85
M13-4T3	74.80	4.63	4.43	6.27	6.06	3.78	0.1%	99.82
M13-4T4	66.92	4.06	5.24	5.95	2.46	15.34	0.1%	99.81
M14-3L1	73.09	4.15	7.01	5.36	4.39	5.96	0.1%	99.89
M14-3L2	72.32	3.23	5.61	6.02	3.13	9.65	0.1%	99.26
M14-3L3	72.99	4.68	4.86	6.30	4.04	7.10	0.1%	99.86
M14-3L4	74.39	3.26	6.25	4.90	5.83	5.34	0.1%	99.90
M14-3T1	73.32	4.10	7.30	4.86	6.85	3.55	0.1%	99.92
M14-3T2	66.21	12.55	6.09	5.28	2.17	7.67	0.1%	99.91
M14-3T3	77.65	0	11.76	0	10.46	0	0.1%	70.29
M14-3T4	72.35	3.46	6.28	4.83	2.42	10.63	0.1%	99.87

Tabla 28: Relajación de esfuerzos de las probetas sometidas a un 20% de deformación durante 500 segundos. Porcentaje de relajación residual y de relajaciones producidas a tiempos de relajación de 0.1, 1, 10, 100 y 1000 segundos. Nivel de significación de la ecuación y coeficiente de determinación. (Muestras con Pretratamiento más Tratamiento).

Referencia	σ_f [%]	σ_0 [%]	σ_1 [%]	σ_2 [%]	σ_3 [%]	σ_4 [%]	Signif.	R ² [%]
M7-3L1	68.17	3.65	7.39	6.65	6.28	7.82	0.1%	99.96
M7-3L2	70.85	3.78	7.16	6.76	5.96	5.46	0.1%	99.96
M7-3L3	69.19	2.84	7.12	4.56	7.73	8.54	0.1%	99.89
M7-3L4	71.57	3.47	5.85	5.94	5.51	7.63	0.1%	99.95
M7-3T1	69.84	3.75	7.98	6.53	6.20	5.68	0.1%	99.94
M7-3T2	68.68	3.84	7.28	6.45	6.05	7.67	0.1%	99.95
M7-3T3	67.93	3.39	6.83	5.90	4.64	11.83	0.1%	99.95
M7-3T4	70.63	3.62	6.97	6.21	5.88	6.73	0.1%	99.95
M10-3L1	75.98	-19.54	31.74	1.87	16.94	0	0.1%	99.23
M10-3L2	75.95	3.16	7.61	4.65	8.60	0	0.1%	99.66
M10-3L3	71.77	3.66	5.60	5.98	3.35	9.62	0.1%	99.70
M10-3L4	68.84	3.53	5.92	5.83	3.91	11.95	0.1%	99.91
M10-3T1	60.52	0	9.34	10.17	0	19.68	0.1%	93.22
M10-3T2	67.94	3.72	7.31	5.58	3.51	11.92	0.1%	99.79
M10-3T3	75.97	4.05	6.26	5.84	7.85	0	0.1%	99.84
M10-3T4	72.24	3.50	6.78	4.57	6.99	5.90	0.1%	99.94
M13-3L1	73.98	3.94	7.13	5.79	5.92	3.21	0.1%	99.94
M13-3L2	68.96	3.97	6.62	6.42	4.79	9.22	0.1%	99.87
M13-3L3	76.12	8.41	0	7.02	8.55	0	0.1%	94.97
M13-3L4	69.92	2.82	7.32	4.88	4.07	10.96	0.1%	99.90
M13-3T1	75.28	3.9	6.57	5.18	6.85	2.12	0.1%	99.87
M13-3T2	67.33	3.61	6.71	4.96	3.73	13.63	0.1%	99.47
M13-3T3	46.48	5.42	28.74	10.55	-2.05	10.85	0.1%	99.91
M13-3T4	71.20	4.03	5.58	5.92	4.62	8.77	0.1%	99.81
M14-4L1	62.86	8.05	0	9.26	0	19.80	0.1%	95.99
M14-4L2	68.13	4.14	6.41	5.60	3.92	10.78	0.1%	99.93
M14-4L3	72.96	4.00	5.75	5.98	4.17	7.85	0.1%	99.91
M14-4L4	72.95	3.56	6.54	4.97	6.33	5.61	0.1%	99.95
M14-4T1	72.00	4.37	6.89	5.30	5.68	5.72	0.1%	99.94
M14-4T2	75.37	3.62	7.60	4.06	6.98	2.34	0.1%	99.92
M14-4T3	71.30	3.44	7.11	4.71	5.79	7.62	0.1%	99.89
M14-4T4	73.18	4.46	5.62	5.54	2.49	8.68	0.1%	99.31

Tabla 29: Relajación de esfuerzos de las probetas sometidas a un 20% de deformación durante 500 segundos. Porcentaje de relajación residual y de relajaciones producidas a tiempos de relajación de 0.1, 1, 10, 100 y 1000 segundos, nivel de significación de la ecuación y coeficiente de determinación. (Muestras Problema con Estirado).

Referencia	σ_f [%]	σ_0 [%]	σ_1 [%]	σ_2 [%]	σ_3 [%]	σ_4 [%]	Signif.	R ² [%]
M8-3L1	67.66	5.26	6.41	7.43	5.15	8.06	0.1%	99.9
M8-3L2	57.85	8.35	0	12.74	0	21.03	0.1%	84.63
M8-3L3	76.17	3.32	7.40	5.02	9.98	-1.90	0.1%	99.92
M8-3L4	66.51	3.60	6.35	6.59	4.25	12.67	0.1%	99.93
M8-3T1	69.16	4.77	7.23	6.71	6.90	5.20	0.1%	99.93
M8-3T2	67.90	2.82	9.07	4.77	9.71	5.71	0.1%	99.93
M8-3T3	72.49	4.47	5.30	7.11	5.42	5.17	0.1%	99.84
M8-3T4	67.77	4.37	6.24	6.94	3.77	10.89	0.1%	99.91

Se ha aplicado el análisis de la variancia multifactorial para estudiar el efecto del tratamiento de la dirección de corte y de la carga previa del ensayo de histéresis sobre los niveles de relajación de esfuerzos de las probetas sometidas a ensayos.

Se ha observado que ninguna de las tensiones que relajan a 0.1, 1, 10, 100 y 1000 segundos, así como la relajación final no dependen de ninguno de los factores considerados. Por consiguiente se puede decir que el porcentaje de relajación que se observa a 0.1 seg. es el del 3.75% que el porcentaje de relajación a 1 seg. Es de 7.44% a 10 seg. de 5.74%, a 100 seg. del 5.35% y a 1000 seg. a 7.32%, dejando una tensión al final del 70.37%. Estos datos corresponden con las medias de los valores de tensión relajados por cada elemento que según los autores citados, se podrían asimilar a las tensiones relajadas por los haces de fibras, las fibras, haces de fibrillas y por último las moléculas de colágeno.

Para valorar la tensión inicial indicada en el ensayo de relajación al deformar las probetas un 20% y para estimar la pendiente de relajación a lo largo del tiempo, se ha efectuado un ajuste logarítmico de las curvas de relajación, empleando un modelo lineal que relaciona los valores de la carga de relajación con respecto al tiempo de acuerdo con el modelo siguiente:

$$\text{LOG (carga de relajación)} = a + b * \text{LOG (tiempo de relajación)},$$

Siendo a y b la ordenada en el origen y la pendiente de la recta de relajación en forma logarítmica.

Se dan los valores de a, b, la significación de la ecuación y el nivel de R2 (coeficiente de determinación del ajuste) en las tablas 30, 31, 32.

Tabla 30: Muestras Control Sin Tratamiento de Estirado
CONTROL 1, 2, 3, 4

Referencia	a	b	Signif.	R ² [%]
M3-4L1	2.45	-0.03	0.1%	97.96
M3-4L2	2.70	-0.03	0.1%	99.11
M3-4L3	3.54	-0.03	0.1%	98.61
M3-4L4	3.06	-0.03	0.1%	98.23
M3-4T1	3.01	-0.04	0.1%	99.65
M3-4T2	3.44	-0.03	0.1%	99.77
M3-4T3	4.01	-0.03	0.1%	99.57
M3-4T4	3.67	-0.03	0.1%	99.57
M9-1L1	3.05	-0.03	0.1%	98.93
M9-1L2	3.34	-0.02	0.1%	99.39
M9-1L3	3.73	-0.02	0.1%	99.10
M9-1L4	3.61	-0.02	0.1%	99.07
M9-1T1	3.87	-0.03	0.1%	99.08
M9-1T2	4.12	-0.02	0.1%	99.72
M9-1T3	4.01	-0.02	0.1%	99.61
M9-1T4	4.01	-0.02	0.1%	99.73
M13-4L1	3.91	-0.02	0.1%	99.47
M13-4L2	3.91	-0.02	0.1%	99.46
M13-4L3	3.65	-0.02	0.1%	99.46
M13-4L4	3.84	-0.02	0.1%	99.38
M13-4T1	3.38	-0.02	0.1%	99.19
M13-4T2	3.42	-0.03	0.1%	99.27
M13-4T3	3.52	-0.02	0.1%	99.19
M13-4T4	3.43	-0.28	0.1%	98.52
M14-3L1	4.01	-0.02	0.1%	99.75
M14-3L2	3.64	-0.02	0.1%	98.49
M14-3L3	3.90	-0.02	0.1%	99.79
M14-3L4	4.16	-0.02	0.1%	99.78
M14-3T1	3.80	-0.02	0.1%	99.71
M14-3T2	3.80	-0.02	0.1%	99.10
M14-3T3	4.03	-0.02	0.1%	92.02
M14-3T4	3.87	-0.02	0.1%	99.15

En éstas gráficas podemos observar la ordenada del logaritmo del tiempo de relajación en relación al logaritmo de la carga en muestras longitudinales y transversales en el primer tratamiento (Figs. 134-135).

M3_4L1

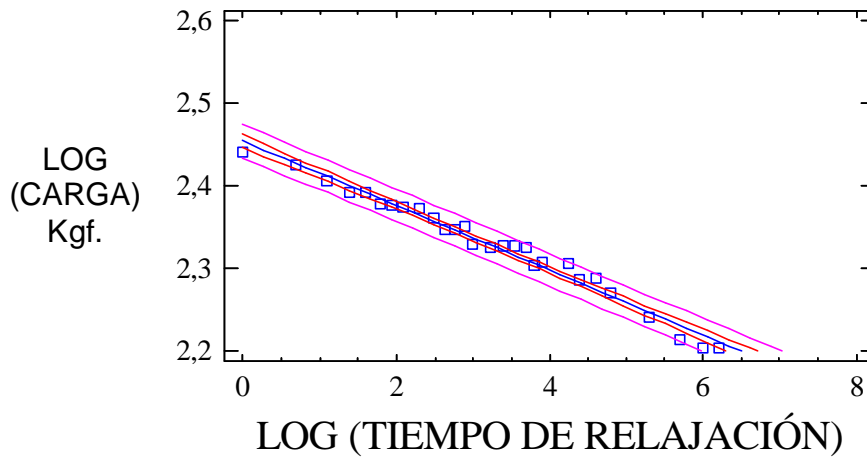


Fig.134 Ordenada logarítmica de M3_4L1

Tratamiento 1

M3_4T1

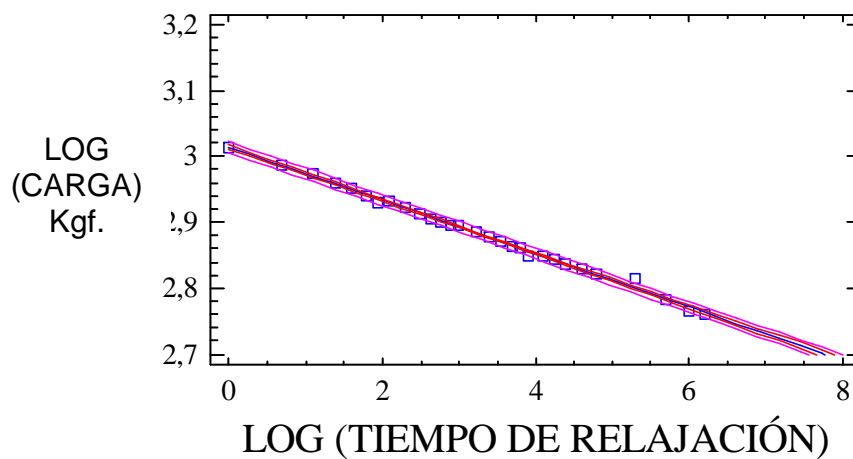


Fig.135 Ordenada logarítmica de M3_4T1

Tabla31: Muestras con pretratamiento + tratamiento
(60-70-75-80°C).

Referencia	A	b	Signif.	R ² [%]
M7-3L1	4.05	-0.03	0.1%	99.92
M7-3L2	4.31	-0.03	0.1%	99.93
M7-3L3	3.81	-0.03	0.1%	99.34
M7-3L4	4.21	-0.03	0.1%	99.85
M7-3T1	4.11	-0.03	0.1%	99.92
M7-3T2	4.29	-0.03	0.1%	99.94
M7-3T3	4.61	-0.03	0.1%	99.36
M7-3T4	4.51	-0.03	0.1%	99.97
M10-3L1	3.72	-0.03	0.1%	91.57
M10-3L2	4.12	-0.03	0.1%	99.23
M10-3L3	4.29	-0.02	0.1%	99.33
M10-3L4	4.04	-0.02	0.1%	99.30
M10-3T1	3.74	-0.03	0.1%	92.12
M10-3T2	3.70	-0.03	0.1%	99.07
M10-3T3	3.90	-0.03	0.1%	99.66
M10-3T4	3.63	-0.03	0.1%	99.29
M13-3L1	3.97	-0.02	0.1%	99.81
M13-3L2	4.16	-0.03	0.1%	99.75
M13-3L3	4.59	-0.03	0.1%	92.44
M13-3L4	4.17	-0.02	0.1%	99.09
M13-3T1	4.43	-0.02	1.0%	99.73
M13-3T2	4.45	-0.02	0.1%	97.59
M13-3T3	3.11	-0.04	0.1%	79.11
M13-3T4	4.69	-0.02	0.1%	99.65
M14-4L1	4.35	-0.03	0.1%	94.19
M14-4L2	4.33	-0.02	0.1%	99.44
M14-4L3	4.58	-0.02	0.1%	99.86
M14-4L4	4.50	-0.02	0.1%	99.73
M14-4T1	3.99	-0.02	0.1%	99.92
M14-4T2	4.08	-0.02	0.1%	99.57
M14-4T3	3.88	-0.02	0.1%	99.38
M14-4T4	4.14	-0.02	0.1%	98.26

En éstas gráficas podemos observar la ordenada del logaritmo del tiempo de relajación en relación al logaritmo de la carga en muestras longitudinales y transversales en el segundo tratamiento (Fig.136-137).

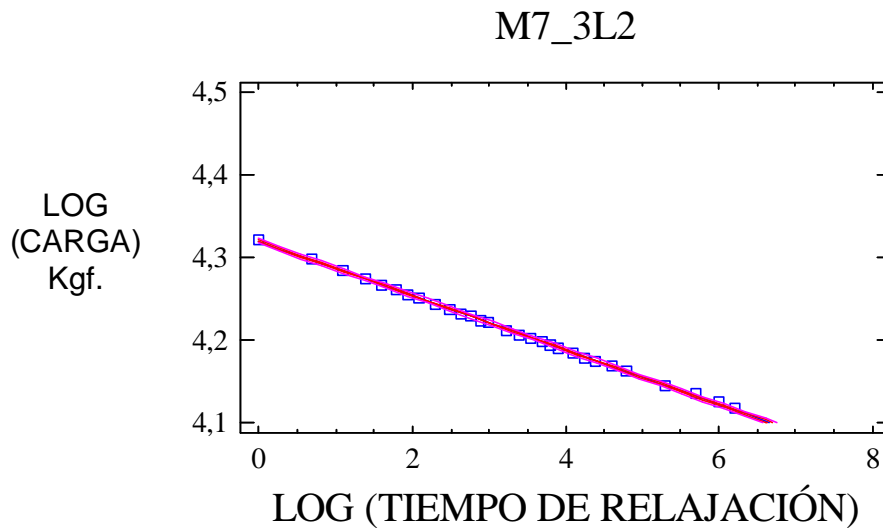


Fig.136 Ordenada logarítmica de M7_3L2

Tratamiento 2

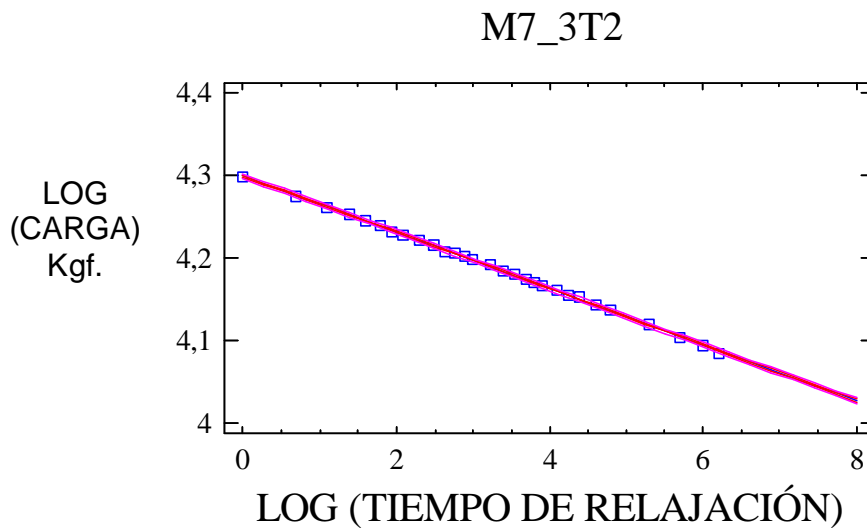


Fig.137 Ordenada logarítmica de M7_3T2

Tabla 32: Muestras problema con Estirado. (T=80°C)

Referencia	A	b	Signif.	R ² [%]
M8-3L1	3.80	-0.03	0.1%	99.84
M8-3L2	4.02	-0.03	0.1%	99.25
M8-3L3	3.99	-0.03	0.1%	99.39
M8-3L4	3.99	-0.03	0.1%	99.48
M8-3T1	3.78	-0.03	0.1%	99.91
M8-3T2	4.00	-0.03	0.1%	98.73
M8-3T3	4.23	-0.03	0.1%	99.65
M8-3T4	4.04	-0.03	0.1%	99.70

En éstas gráficas podemos observar la ordenada del logaritmo del tiempo de relajación en relación al logaritmo de la carga en muestras longitudinales y transversales en el tercer tratamiento (Figs.138-139).

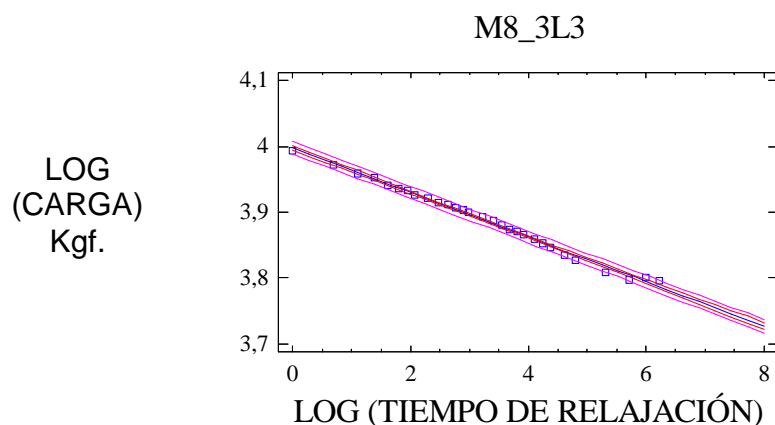


Fig.138 Ordenada logarítmica de M8_3L3

Tratamiento 3

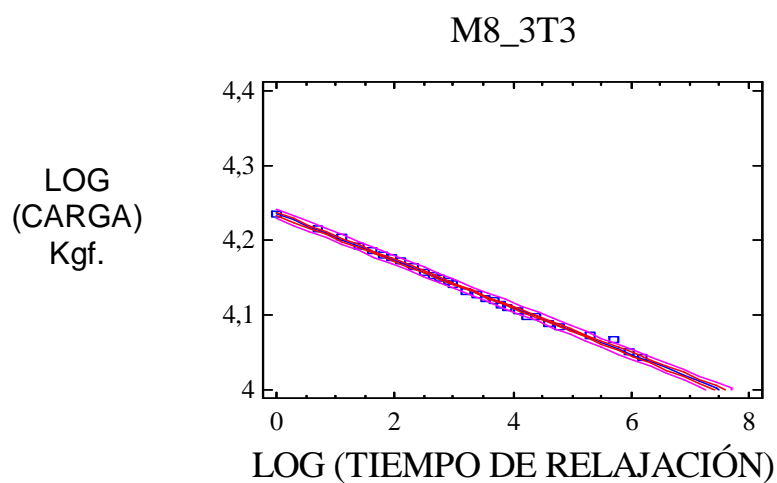


Fig.139 Ordenada logarítmica de M8_3T3

Se han relacionado también los valores de la tensión inicial de la pendiente de relajación con los tres factores considerados anteriormente el tratamiento, la dirección y la carga previa a los ensayos de histéresis, del análisis de la variancia se deduce que la pendiente de relajación es independiente de cualquiera de los factores considerados.

En cambio la tensión inicial depende de manera muy significativa del tratamiento al nivel 0.1% y también de la carga al nivel del 10%. Se observa que además que existe una interacción significativa entre el tratamiento y la dirección al nivel del 1%.

En la Fig. 140 se presenta la influencia de los tratamientos y de la dirección sobre la tensión inicial en forma logarítmica, en general se observa que para las pieles de control (M.C.S/T.E.1,2,3,4.) los valores, son más bajos y algo dispares entre sí. En cambio los valores sometidos a tratamientos de estirado (E) dan valores de tensión inicial más altas, aquellos que han sido sometidos a un pretratamiento más tratamiento (P.T.) a 70-75 ° C, dan valores de tensión inicial más alta en las probetas longitudinales que en las transversales mientras que aquellas que han sido estiradas a 80°C las probetas transversales dan valores de tensión inicial más altas que las longitudinales.

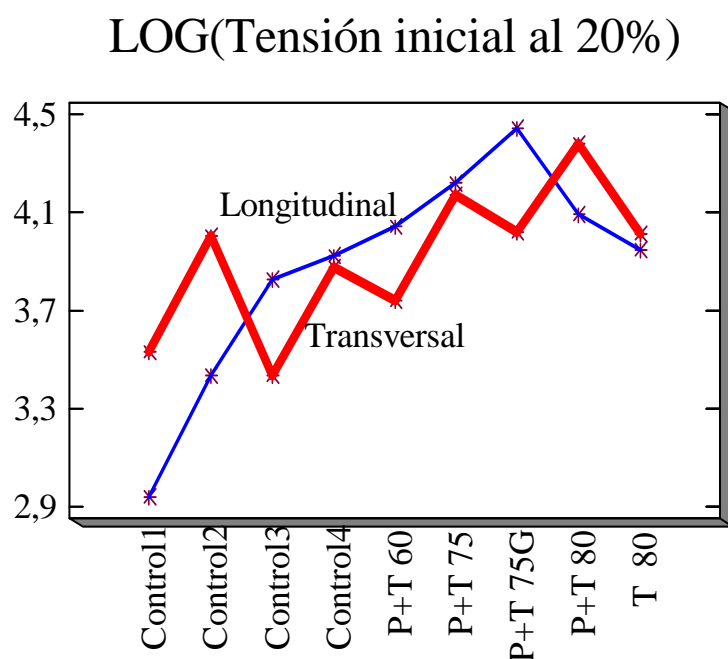


Fig. 140 Logaritmo de la tensión inicial al 20%-Tratamientos.

En la Fig. 141, se observa el valor de la carga de la que han sido sometidas las probetas en los 2 ciclos de histéresis antes de la relajación, se observa que la tensión inicial expresada en forma logarítmica al deformar las probetas a un 20% aumenta al pasar de 0.5 a 7.5 kgf., lo cual indicará el efecto previo de ordenación de los haces de fibra a causa de la tensión, efecto que no se ve aumentado al pasar de 7.5 a 10kgf.

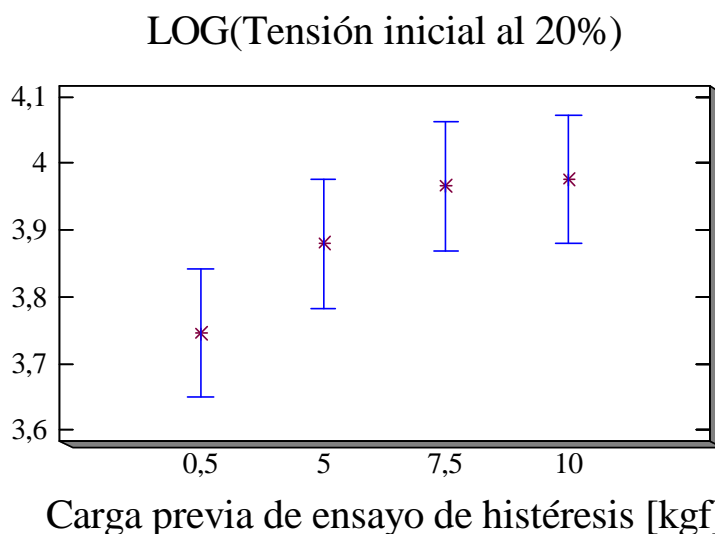


Fig. 141 Logaritmo de la tensión inicial al 20%-Carga.

Se ha ajustado un modelo de relajación que permite disminuir la relajación que se produce a cada nivel de organización estructural de la piel (haces de fibras, fibras, fibrillas, protofibrilla, molécula de colágeno y cadena polipeptídica). Se ha observado que los tratamientos de estirado no alteran la proporción de los esfuerzos relajados por cada nivel de organización estructural. La tensión final se sitúa alrededor del 70% de la tensión inicial.

Se ha ajustado un modelo logarítmico a las curvas de relajación y se observa que la tensión inicial para las muestras estiradas es superior a la de las muestra no estiradas (control).

Que la tensión en las muestras longitudinales es superior a la de las muestras transversales, si bien en las estiradas a 80° esta tendencia se invierte.

Que al aumentar la tensión en los ensayos previos de histéresis, también aumenta la tensión inicial inducida en el ensayo de relajación.

8. Conclusiones

8.-CONCLUSIONES.

1) Determinación de las características elásticas y plásticas de la piel, ensayos dinamométricos y el Pretant.

Los efectos principales que se tomaron en cuenta para el estudio de la influencia de las condiciones de ensayo, los tratamientos de atemperado y estirado sobre la elasticidad y plasticidad del cuero fueron:

- A) Dirección
- B) Carga
- C) Atemperado
- D) Estirado:
 - ❖ Área
 - ❖ Tiempo
 - ❖ Temperatura

Por lo que podemos concluir que:

En la dirección las muestras en sentido transversal son más elásticas y menos plásticas que las muestras en sentido longitudinal.

La carga influye sobre la elasticidad inmediata que disminuye bruscamente al pasar de 0.5kg a 5kg. a expensas de un aumento de la elasticidad diferida del 16 al 19% y de un fuerte incremento en la deformación permanente o plasticidad de la piel. El incremento posterior de la carga hasta 7.5kg y 10kg. provoca disminuciones posteriores en la elasticidad inmediata y diferida de la piel.

El atemperado favorece la formación de enlaces entre las fibras de la piel por cuanto las muestras atemperadas se deforman menos en el segundo ciclo y la histéresis en ambos ciclos es inferior.

Con respecto a las condiciones de estirado podemos mencionar que el área, el tiempo y la temperatura tienen los siguientes efectos:

Con los parámetros de deformación, las variables que más influyen son el área y la temperatura de manera que al aumentar el área en particular al pasar del 20% al 30% de incremento de área de estirado disminuye la deformación.

La influencia de la temperatura se pone de manifiesto al estirar las muestras a 75 °C, puesto que a esta temperatura experimentan la menor deformación.

Sobre el área de histéresis, la variable más importante es la temperatura de manera que la menor histéresis se observa al estirar las muestras a 75° C en el primer ciclo y a 80° C en el segundo ciclo.

En relación con los parámetros elásticos la Recuperación Elástica Inmediata y la Recuperación Elástica Diferida aumentan con el área del estirado a expensas de la disminución de la Deformación Permanente y, en relación con la temperatura, los valores más altos de elasticidad se consiguen a 75° mientras que a esta temperatura se obtienen los menores valores de Deformación Permanente.

2) Microscopía óptica, proceso de captura y análisis de las imágenes:

Este estudio ha confirmado que la microscopía óptica constituye un claro ejemplo para estudiar cualitativa y cuantitativamente las características superficiales de los materiales mediante la captura de imagen.

3) Estudio de relajación:

Se ha observado que los tratamientos de estirado no alteran la proporción de los esfuerzos relajados por cada nivel de organización estructural (haces de fibras, fibras, fibrillas, protofibrilla, molécula de colágeno y cadena polipeptídica). La tensión final se sitúa alrededor del 70% de la tensión inicial.

Se ha ajustado un modelo logarítmico a las curvas de relajación y se observa que la tensión inicial para las muestras estiradas es superior a la de las muestra no estiradas (control).

La tensión en las muestras longitudinales es superior a la de las muestras transversales, si bien en las estiradas a 80° esta tendencia se invierte.

Al aumentar la tensión en los ensayos previos de histéresis, también aumenta la tensión inicial inducida en el ensayo de relajación.

9. Recomendaciones

9.-RECOMENDACIONES.

- 1) Ampliar el diseño experimental para no tener limitaciones en el estudio de la influencia del incremento de área, temperatura y tiempo.
- 2) Valorar objetivamente el tacto de la piel después de estirada mediante ensayos de blandura para relacionar el incremento de área con el tacto resultante.
- 3) Realizar estudios de estabilidad térmica de las pieles estiradas aplicando el análisis termomecánico.
- 4) Ampliar este estudio a otros tipos de piel, además de otros procesos de curtición y engrase.

10. Bibliografía

10.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Joseph María Morera i Prat, Pere Marí i Casanovas., “Química Técnica de Curtición”, Universitat Politècnica de Catalunya, Escola Universitaria de Enginyeria Tècnica Industrial d’Igualada, Escola Superior d’Adoberia d’Igualada.
- [2] E. Gratacos, J. Boleda, M. Portavella, J.M Adzet, G. Lluch, “Tecnología química del cuero”, Tipografía Emporium, S.A.- Fernandina, 9-II., Barcelona (1962).
- [3] Albert Manich, CSIC (Barcelona) y Juan Salmerón, INCUSA (Valencia), “Ensayos para determinar el confort, los ensayos dinamométricos y el pretant” 54 Congreso Nacional de la AQEIC, El Burgo de Osma (Soria), 2005.
- [4] I. M. Ward y D. W. Hadley, “An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers”, J Wiley and Sons, Chichester, 1993, páginas 55-58
- [5] Albert Manich, “Modelización reológica de fluidos alimentarios”, Tesis Doctoral, UPC, Dep. Mecánica de Fluidos, 1990, págs 42-44
- [6] A Vitkauskas, “Regular Discrete Relaxation Time Spectrum of Textiles”, Medziagotyra, 1966, 2, 65-71
- [7] G E Attenburrow, A D Covington and S Jeyapalina, “Modelling the stress relaxation behaviour of wet leather”, (Buscar Congreso de piel).
- [8] Adzet Adzet, J. M^a., et al. (1985), “Química Técnica de Tenería”, Editorial Romanyá/valls, Capellades (Barcelona), pág. 105-107
- [9] Stanley Ann (1997), “Opportunities for Improvement-Beamhouse through Split and Shave”, JALCA, vol. 92, pág. 137.
- [10] Adzet Adzet, J. M^a., et al. (1985), “Química Técnica de Tenería”, Editorial Romanyá/valls, Capellades (Barcelona), págs. 117-123, 129-140,161.
- [11] Heinz-Peter Germann (1997), The 1997 John Arthur Wilson Memorial Lecture: “The evolution of the unhairing process as influenced by technological, economic and ecological considerations”, JALCA, vol. 92, pág 84
- [12] Heidemann, E., “Fundamentals of leather manufacturing”, (1993), Editorial Roetherdruck, Darmstadt, Alemania, págs. 200,295,429,433
- [13] Cantera, C.S., Vera, V. D., Sierra, N., et al., (1994), “Unhairing Technology involving hair protection. Adaptation of a Recirculation Technique, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists” (JSLTC), vol. 79, pág. 12

-
- [14] O'Flaherty, et. al., (1978), "La Química de la Tecnología del Cuero", Editorial Krieger Publishing Company, Malabar (Florida), 335-343
- [15] Kedlaya, J.K., et al., (1971), JALCA, vol 66, pág. 256
- [16] Shuttleworth, S. G., (1967), JSLTC, vol. 51, pág. 134
- [17] Rusell, A.E., et al., (1967), JSLTC, vol. 51, pág. 222
- [18] Thorstensen, Thomas (1985), "Practical Leather Technology", pág, 118, Robert Krieger Publishing Company, Florida, USA
- [19] Francisco Casa Aruta, "Diccionario de la Industria Textil", Editorial Labor, S.A. Calabria, 235-239. Barcelona-15., (1969).
- [20] Eduard Roether Verlag Darmstadt, "Leather Technical Dictionary", República Federal de Alemania, (1977).
- [21] Wright, D. M. y Attenburrow G.E., XXIII IULTCS Congress, 1995, Friedrichshafen, 686.
- [22] Wright, D. M. y Attenburrow G.E., XXIV IULTCS Congress, 1997, London, 686.
- [23] O'Leary, D.N., Attenburrow, G.E., Journal Materials Science, 31, 5677-5682, 1996
- [24] Daniels, R., World Leather, 1993, Dec/Jan.
- [25] Sturrock, E. J., Attenburrow, G. E., Boote, C., Meek, K. M., Journ. Society Leather Technologists and Chemists, 86 (6), 6-10, 2002
- [26] I. M. Ward y D. W. Hadley, "An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers", J Wiley and Sons, Chichester, 1993, páginas 55-58

11. Relación de tablas y figuras

RELACIÓN DE TABLAS

Nº de Tabla	Pie de Tabla	Pag.
1	Clasificación de pieles vacunas.	15
2	Clasificación de pieles de cordero.	17
3	Reacciones químicas en el desencalado.	34
4	Características de las probetas de ensayo.	64
5	Resultados de análisis de la variancia para la D1.	68
6	Resultados de análisis de la variancia para la D2.	70
7	Resultados de análisis de la variancia para la H1.	72
8	Resultados de análisis de la variancia para la H2.	74
9	Resultados de análisis de la variancia para la REI.	76
10	Resultados de análisis de la variancia para la RED.	78
11	Resultados de análisis de la variancia para la DP.	80
12	Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la D1.	84
13	Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la D2.	88
14	Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la H1.	91
15	Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la H2.	94
16	Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la REI.	96
17	Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la RED.	99
18	Resultados de análisis de la variancia en muestras estiradas para la DP.	102
19	Resultados M3-2LT.	106
20	Resultados M3-3LT.	106
21	Resultados M6-2LT.	107
22	Resultados M9-1LT.	107
23	Muestras analizadas en el MIP 4.	114
24	Resultados de análisis pre-Instron 5500R en el MIP 4.	116
25	Resultados de análisis post-Instron 5500R en el MIP 4.	117
26	Probetas para ensayos de relajación	133
27	Relajación de esfuerzos / (Muestras Control Sin Tratamiento de Estirado).	138
28	Relajación de esfuerzos / (Muestras con Pretratamiento más Tratamiento).	139
29	Relajación de esfuerzos de las probetas sometidas a un 20% de deformación durante 500 segundos (Muestras Problema con Estirado).	140
30	Muestras Control Sin Tratamiento de Estirado CONTROL 1, 2, 3, 4.	141
31	Muestras con pretratamiento + tratamiento (60-70-75-80°C).	143
32	Muestras problema con Estirado (T-80°C).	145

RELACIÓN DE FIGURAS

Nº de Tabla	Pie de Figura	Pag.
1	Porcentaje de las principales partes en que se divide la piel.	9
2	División de la piel.	10
3	Estructura de la piel.	11
4	Imagen de un corte transversal de una Piel bovina.	11
5	Capas de la epidermis.	12
6	Cargas globales de la piel.	14
7	Composición química de la piel vacuna.	20
8	Proteínas de la piel.	21
9	Fibras de colágeno.	22
10	Moléculas de colágeno.	23
11	Proceso de fabricación del cuero.	28
12	Productos para la curtición.	37
13	Reacción de la primera etapa en la formación de enlaces transversales durante la curtición al cromo.	39
14	Reacción de la segunda etapa en la formación de enlaces transversales durante la curtición al cromo.	39
15	Reacción de la tercera etapa en la formación de enlaces transversales durante la curtición al cromo.	39
16	Imagen de la penetración de un tinte en la piel.	42
17	Representación de la reptación.	56
18	Modelo de la deformación elástica, viscoelástica y plástica.	57
19	Probetas troqueladas.	58
20	Método de ensayo para la determinación de las características elásticas y plásticas de la piel.	59
21	Proceso de ensayo-INSTRON.	60
22	Colocación de probeta.	60
23	Ensayo de probeta longitudinal.	61
24	Ensayo de probeta transversal.	61
25	Probetas Circulares	62
26	Dinamómetro INSTRON 5500R	65
27	Sistema de ensayo series-5500	66
28	Bastidor del INSTRON 5500R	67
29	Zonas principales de la pantalla de Merlín	67
30	Efecto de la dirección en la D1	68
31	Efecto de la carga en la D1	69
32	Efecto de la dirección en la D2	70
33	Efecto de la carga en la D2	71
34	Efecto del atemperado en la D2	71
35	Efecto de la carga en la H1	72
36	Efecto del atemperado en la H1	73
37	Efecto de la carga en la H2	74

RELACIÓN DE FIGURAS

Nº de Tabla	Pie de Figura	Pag.
38	Efecto del atemperado en la H2	75
39	Efecto de la dirección en la REI	76
40	Efecto de la carga en la REI	77
41	Efecto del atemperado en la REI	77
42	Efecto de la dirección en la RED	78
43	Efecto de la carga en la RED	79
44	Efecto de la dirección en la DP	80
45	Efecto de la carga en la DP	81
46	Efecto del atemperado en la DP	81
47	Efecto en muestras estiradas del área en la D1	84
48	Efecto en muestras estiradas del tiempo en la D1	85
49	Efecto en muestras estiradas de la dirección en la D1	85
50	Efecto en muestras estiradas de la carga en la D1	86
51	Efecto en muestras estiradas del atemperado en la D1	86
52	Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la D1	87
53	Efecto en muestras estiradas del área en la D2	88
54	Efecto en muestras estiradas del tiempo en la D2	89
55	Efecto en muestras estiradas de la dirección en la D2	89
56	Efecto en muestras estiradas de la carga en la D2	90
57	Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la D2	90
58	Efecto en muestras estiradas de la dirección en la H1	91
59	Efecto en muestras estiradas de la carga en la H1	92
60	Efecto en muestras estiradas del atemperado en la H1	92
61	Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la H1	93
62	Efecto en muestras estiradas de la carga en la H2.	94
63	Efecto en muestras estiradas del atemperado en la H2.	95
64	Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la H2.	95
65	Efecto en muestras estiradas del área en la REI	96
66	Efecto en muestras estiradas del tiempo en la REI	97
67	Efecto en muestras estiradas de la dirección en la REI	97
68	Efecto en muestras estiradas de la carga en la REI	98
69	Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la REI	98
70	Efecto en muestras estiradas del área en la RED	99
71	Efecto en muestras estiradas del tiempo en la RED	100
72	Efecto en muestras estiradas de la dirección en la RED	100
73	Efecto en muestras estiradas de la carga en la RED	101
74	Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la RED	101
75	Efecto en muestras estiradas del área en la DP	102
76	Efecto en muestras estiradas del tiempo en la DP.	103
77	Efecto en muestras estiradas de la dirección en la DP	103
78	Efecto en muestras estiradas de la carga en la DP	104
79	Efecto en muestras estiradas de la temperatura en la DP	104

RELACIÓN DE FIGURAS

Nº de Tabla	Pie de Figura	Pag.
80	Medición de probeta	106
81	Microscopio Óptico-Analizador MIP4	110
82	Microscopio óptico Axiophot	110
83	Objetivo 2.5	111
84	Áreas de estudio en las probetas	111
85	Entrada de cámara	112
86	Organigrama de Trabajo	113
87	Componentes del MIP 4	115
88	M3-4L3.	118
89	M3-4L3E.	118
90	M3-4T3.	118
91	M3-4T3E.	118
92	M9-1L3.	118
93	M9-1L3E	118
94	M9-1T3.	119
95	M9-1T3E.	119
96	M13-4L.	119
97	M13-4L3E.	119
98	M13-4T3.	119
99	M13-4T3E.	119
100	M14-3L3.	120
101	M14-3L3E.	120
102	M14-3T.	120
103	M14-3T3E.	120
104	M7-3L.	121
105	M7-3LE.	121
106	M7-3T3.	121
107	M7-3T3E.	121
108	M10-3L.	121
109	M10-3L3E.	121
110	M10-3T.	122
111	M10-3TE.	122
112	M13-3L3.	122
113	M13-3LE.	122
114	M13-3T.	122
115	M13-3T3E.	122
116	M14-4L3.	123
117	M14-4LE.	123
118	M14-4T.	123
119	M14-4TE.	123
120	M8-3L.	124

RELACIÓN DE FIGURAS

Nº de Tabla	Pie de Figura	Pag.
121	M8-3LE.	124
122	M8-3T.	124
123	M8-3TE.	124
124	Modelo de Maxwell	128
125	Modelo Teórico	130
126	Gráfica del ensayo de relajación.	131
127	Resultados de ensayos de relajación.	133
128	Proceso de ensayo de relajación	132
129	Dinamómetro MT-LQ	134
130	Mordazas 1	135
131	Mordazas 2	135
132	Mordazas 3	135
133	Bastidor MT-LQ	136
134	Ordenada logarítmica de M3_4L1	142
135	Ordenada logarítmica de M3_4T1	142
136	Ordenada logarítmica de M7_3L2	144
137	Ordenada logarítmica de M7_3T2	144
138	Ordenada logarítmica de M8_3L3	139
139	Ordenada logarítmica de M8_3T3	139
140	Logaritmo de la tensión inicial al 20%-Tratamientos.	146
141	Logaritmo de la tensión inicial al 20%-Carga.	147

12. Anexo

Resultados de la prueba del ciclo de Histeresis.

1

Referencia	Espesor (mm)	Carga max. 1er ciclo (kg)	Def max A4 1er ciclo (mm/mm)	Histéresis Ciclo 1 (work loss)	Def. máx C4 2do. Ciclo (mm/mm)	Histéresis Ciclo2 (work loss)	REI1 (%)	RED 1 (%)	DP 1 (%)	LARGO antes	(cm) después	Diferencia (%)
0.5 M2-1L	1.07	0.5009	0.0372	0.528	0.0377	0.4852	68.44	17.37	14.19	5	5	0
5		4.9993	0.2589	0.7704	0.269	0.6099	34.75	18.16	47.08	5	5.3	6
7.5		7.5009	0.2426	0.7512	0.2541	0.6189	36.62	17.38	46	5	5.3	6
10		10.0026	0.3068	0.7472	0.3211	0.6122	35.58	16.58	49.84	5	5.5	10
0.5 M2-1T	1.07	0.4987	0.0356	0.4782	0.0359	0.4415	69.19	16.08	14.72	5	5	0
5		5.0016	0.2439	0.762	0.2527	0.6181	34.86	18.16	47.08	5	5.2	4
7.5		7.4991	0.3392	0.7873	0.3573	0.6547	30.4	15.57	54.04	5	5.5	10
10		9.9919	0.328	0.7783	0.3483	0.6443	35.63	16.26	48.12	5	5.5	10
0.5 M2-2L	1.08	0.5001	0.0467	0.581	0.0476	0.5247	67.03	16.98	15.98	5	5	0
5		4.9995	0.1893	0.7359	0.1964	0.589	39.72	19.99	40.2	5	5.2	4
7.5		7.4952	0.2773	0.7261	0.2887	0.5985	37.7	15.34	47	5	5.5	10
10		9.25	1.5938	r	r					5	r	r
0.5 M2-2T	1.02	0.4998	0.0489	0.5867	0.0501	0.5245	70.98	16.6	12.42	5	5	0
5		4.9959	0.1617	0.7009	0.1686	0.5691	44.05	20.41	35.54	5	5.1	2
7.5		7.4989	0.2818	0.7568	0.2941	0.6364	34.03	17.65	48.32	5	5.4	8
10		*	*							5	*	*
0.5 M2-3L	0.95	0.4998	0.057	0.6137	0.0579	0.5431	66.62	17.42	15.97	5	5	0
5		5.005	0.2767	0.7634	0.289	0.6106	35.2	15.39	49.42	5	5.3	6
7.5		7.4946	0.4029	0.7713	0.4218	0.6339	30.23	12.74	57.04	5	5.8	16
10		10.0061	0.3649	0.7576	0.3863	0.6245	37.2	14.29	48.51	5	5.6	12
0.5 M2-3T	0.94	0.5	0.0248	0.5142	0.025	0.4479	67.82	15.73	16.45	5	5	0
5		4.9972	0.1575	0.6865	0.164	0.5564	45.86	16.86	37.72	5	5.2	4
7.5		7.4976	0.2223	0.7331	0.2332	0.6115	41.03	16.66	42.31	5	5.3	6
10		9.9949	0.2339	0.7185	0.2466	0.6045	43.58	16.99	39.43	5	5.3	6
0.5 M3-1L	1.52	0.5003	0.0276	0.4488	0.0287	0.4094	67.31	15.51	17.17	5	5	0
5		5	0.4107	0.7796	0.4222	0.6047	29.35	19.39	51.25	5	5.5	10
7.5		7.4969	0.4014	0.7751	0.4145	0.6187	26.69	16.73	56.58	5	5.6	12
10		10.0019	0.5375	0.7408	0.552	0.5903	24.87	14.63	60.5	5	6	20

*/r= muestras rotas.

Resultados de la prueba del ciclo de Histeresis.

2

0.5	M3-1T	1.5	0.4991	0.0336	0.4436	0.0342	0.406	68.88	17.21	13.92	5	5	0
5			5.0046	0.2602	0.7687	0.2681	0.5849	34.99	20.48	44.53	5	5.2	4
7.5			7.5008	0.3303	0.7529	0.3389	0.5934	31.7	17.62	50.68	5	5.5	10
10			9.9944	0.378	0.7309	0.3898	0.5881	29.89	15.51	54.6	5	5.7	14
0.5	M3-2L	1.36	0.5017	0.0331	0.4913	0.0344	0.4352	72.26	12.59	15.15	5	5	0
5			4.9907	0.4245	0.7727	0.436	0.5902	27.33	15.64	57.03	5	5.8	16
7.5			7.4949	0.4434	0.7618	0.4571	0.6153	26.49	16.3	57.21	5	5.6	12
10			9.991	0.5779	0.7091	0.5919	0.5615	26.41	12.03	61.57	5	6.3	26
0.5	M3-2T	1.48	0.4992	0.0268	0.4353	0.0275	0.3768	69.89	14.56	15.54	5	5	0
5			4.9992	0.3618	0.7829	0.3739	0.6023	30.23	17.94	51.83	5	5.6	12
7.5			7.498	0.4061	0.7737	0.4229	0.6333	29.3	16.46	54.23	5	5.6	12
10			9.9912	0.4505	0.7676	0.467	0.6212	28.39	14.72	56.9	5	5.9	18
0.5	M3-3L	1.36	0.5005	0.0338	0.4438	0.0339	0.4233	74.85	15.35	9.8	5	5	0
5			4.989	0.3676	0.7695	0.3778	0.5908	28.24	15.63	56.13	5	5.6	12
7.5			7.5011	0.4633	0.7519	0.4782	0.6063	27	14.31	58.69	5	5.6	12
10			9.9976	0.5755	0.7118	0.5912	0.5704	25.83	11.4	62.77	5	6.1	22
0.5	M3-3T	1.37	0.5005	0.0535	0.5162	0.0541	0.4956	70.32	17.67	12.02	5	5	0
5			4.9965	0.2802	0.7778	0.2897	0.6023	32.21	17.08	50.7	5	5.4	8
7.5			7.4985	0.3253	0.7433	0.337	0.6065	32.16	17.5	50.34	5	5.5	10
10			9.9925	0.4072	0.7354	0.4213	0.5967	30.18	14.03	55.79	5	6	20
0.5	M3-4L	1.44	0.4997	0.0961	0.5954	0.0988	0.5527	68.43	16.74	14.84	5	5	0
5			4.993	0.4488	0.7686	0.4607	0.5987	26.76	16.14	57.1	5	5.7	14
7.5			7.4961	0.5268	0.8015	0.5405	0.6327	23.92	14.51	61.57	5	5.6	12
10			9.9921	0.5738	0.7275	0.5889	0.5798	25.38	12.31	62.31	5	5.8	16
0.5	M3-4T	1.42	0.4996	0.0622	0.5686	0.064	0.5194	71.71	14.81	13.48	5	5	0
5			4.9969	0.3423	0.7377	0.3497	0.5622	29.76	16.91	53.32	5	5.6	12
7.5			7.4967	0.423	0.7353	0.4335	0.5813	27.79	15.2	57.01	5	5.6	12
10			9.9968	0.4489	0.7562	0.4658	0.6061	27.87	14.02	58.11	5	5.6	12
0.5	M5-1L	1.41	0.4991	0.0381	0.4543	0.0388	0.3999	71.06	14.82	14.12	5	5	0
5			4.9921	0.4812	0.7681	0.4929	0.5877	27.62	17.64	54.74	5	5.8	16
7.5			7.4961	0.5268	0.8015	0.5405	0.6327	23.92	14.51	61.57	5	5.8	16
10			10.0008	0.6191	0.7125	0.6338	0.57	26.12	13.71	60.17	5	6	20

Resultados de la prueba del ciclo de Histeresis.

3

0.5	M5-1T	1.31	0.4987	0.0276	0.3825	0.0281	0.3524	59.9	23.08	17.02	5	5	0
5			5.0019	0.21	0.7166	0.2165	0.5516	38.58	19.21	42.21	5	5.7	14
7.5			7.4967	0.423	0.7353	0.4335	0.5813	27.79	15.2	57.01	5	5.2	4
10			9.9966	0.2448	0.6649	0.2517	0.5328	41.24	16.76	42	5	5.3	6
0.5	M5-2L	1.37	0.4985	0.0412	0.5098	0.0428	0.4409	75.56	12.33	12.11	5	5	0
5			4.9913	0.3936	0.7809	0.4067	0.6072	28.72	17.75	53.53	5	5.8	16
7.5			7.4897	0.3994	0.7457	0.4119	0.6	28.44	15.58	55.99	5	5.5	10
10			9.9922	0.4322	0.7206	0.4495	0.5905	29.62	14.32	56.07	5	5.6	12
0.5	M5-2T	1.36	0.4978	0.0294	0.4793	0.0298	0.4077	71.59	16.01	12.4	5	5	0
5			4.9983	0.1648	0.7402	0.1717	0.5758	41.87	20.37	37.76	5	5.6	12
7.5			7.5002	0.3292	0.7471	0.34	0.5943	32.95	16.6	50.45	5	5.4	8
10			10.0025	0.2982	0.7361	0.3125	0.6138	35.04	17.62	47.34	5	5.5	10
0.5	M5-3L	1.31	0.4987	0.0374	0.5008	0.0382	0.4234	73.23	15.25	11.52	5	5	0
5			4.9981	0.2814	0.75	0.2907	0.5853	33.52	16.91	49.56	5	5.7	14
7.5			7.4971	0.3458	0.7223	0.3597	0.5976	32.44	15.2	52.36	5	5.5	10
10			9.999	0.3858	0.7037	0.4022	0.5862	33.05	14.77	52.18	5	5.5	10
0.5	M5-3T	1.27	0.5002	0.0316	0.4731	0.032	0.4212	70.51	15.18	14.32	5	5	0
5			4.9961	0.2023	0.7369	0.2101	0.5773	40.52	18.97	40.51	5	5.6	12
7.5			7.4959	0.2374	0.7358	0.249	0.616	37.94	19.18	42.88	5	5.2	4
10			9.9995	0.2777	0.7174	0.2922	0.6046	33.05	14.77	52.18	5	5.3	6
0.5	M5-4L	1.14	0.501	0.0329	0.4815	0.0325	0.4057	72.56	13.99	13.45	5	5	0
5			4.996	0.2071	0.7458	0.2163	0.5834	39.12	18.36	42.52	5	5.3	6
7.5			7.4977	0.3032	0.7134	0.3158	0.5863	35.7	15.66	48.63	5	5.4	8
10			9.9971	0.3448	0.6908	0.3596	0.5713	36.98	15.18	47.84	5	5.5	10
0.5	M5-4T	1.1	0.5006	0.0318	0.4736	0.0326	0.3986	71.86	13.18	14.96	5	5	0
5			5.0038	0.2221	0.7038	0.229	0.5373	41.6	16.1	42.3	5	5.2	4
7.5			7.496	0.2567	0.6984	0.2675	0.5627	43.52	16.63	39.84	5	5.4	8
10			9.7617	0.5269	r	r					5	r	r
0.5	M6-1L	1.52	0.5005	0.0335	0.4594	0.034	0.4069	71	14.33	14.67	5	5	0
5			4.9989	0.3161	0.7478	0.3245	0.5645	33.53	17.58	48.89	5	5.5	10
7.5			7.4899	0.4212	0.7228	0.4331	0.5705	30.56	14.72	54.72	5	5.7	14
10			10	0.4836	0.7131	0.5005	0.5726	30.53	14.29	55.18	5	5.6	12

Resultados de la prueba del ciclo de Histeresis.

4

0.5	M6-1T	1.41	0.4987	0.0219	0.376	0.0222	0.3406	65.14	20.77	14.1	5	5	0
5			4.9982	0.1445	0.7024	0.1499	0.5306	46.06	19.6	34.35	5	5.1	2
7.5			7.4979	0.3065	0.7279	0.3178	0.5808	37.29	18.56	44.16	5	5.4	8
10			9.9928	0.2135	0.6764	0.2219	0.5507	45.35	17.99	36.66	5	5.2	4
0.5	M6-2L	1.36	0.5011	0.0235	0.3834	0.0238	0.3391	69.41	20.12	10.47	5	5	0
5			4.9986	0.2696	0.7558	0.281	0.6022	34.95	18.83	46.23	5	5.5	10
7.5			7.4995	0.3572	0.7162	0.3691	0.5761	34.35	14.55	51.11	5	5.7	14
10			9.985	0.4301	0.891	0.4727	0.6074	29.36	15.07	55.56	5	6.5	30
0.5	M6-2T	1.37	0.4984	0.0265	0.445	0.0272	0.3808	69.34	15.57	15.09	5	5	0
5			4.9976	0.2307	0.7497	0.2389	0.5826	38.26	17.13	44.61	5	5.3	6
7.5			7.5012	0.3215	0.7312	0.3356	0.5972	38.83	15.81	45.36	5	5.5	10
10			9.9934	0.3572	0.7302	0.3707	0.6058	35.2	15.66	49.14	5	5.5	10
0.5	M6-3L	1.38	0.4993	0.02	0.3851	0.0203	0.3239	71.73	13	15.27	5	5	0
5			4.9999	0.2057	0.7064	0.2142	0.5542	41.09	17.81	41.1	5	5.2	4
7.5			7.4954	0.2626	0.6838	0.2716	0.5508	40.05	15.78	44.16	5	5.4	8
10			9.9973	0.3493	0.7012	0.3667	0.5951	38.07	14.81	47.12	5	5.6	12
0.5	M6-3T	1.39	0.4992	0.027	0.4656	0.0277	0.3979	69.16	15.65	15.19	5	5	0
5			4.9985	0.2006	0.7114	0.2093	0.5579	43.16	17	39.84	5	5.2	4
7.5			7.496	0.2662	0.7057	0.2774	0.5832	41.56	16.21	42.24	5	5.4	8
10			9.9984	0.3643	0.7469	0.3945	0.6718	37.45	15.57	46.98	5	5.4	8
0.5	M6-4L	1.34	0.5006	0.0484	0.5944	0.0498	0.5105	67.61	15.6	16.79	5	5	0
5			4.997	0.4062	0.743	0.4198	0.5634	31.27	13.47	55.27	5	5.5	10
7.5			7.4966	0.4092	0.7451	0.4223	0.5933	31.09	15.04	53.87	5	5.8	16
10			10.002	0.4514	0.7556	0.473	0.6101	31.25	14.73	54.01	5	5.7	14
0.5	M6-4T	1.36	0.5003	0.0426	0.5576	0.0437	0.4799	68.68	15.99	15.32	5	5	0
5			4.9978	0.2583	0.7466	0.2687	0.5696	36.57	16.3	47.13	5	5.2	4
7.5			7.4874	0.3943	0.7187	0.412	0.6299	34.88	13.62	51.5	5	5.8	16
10			10.0054	0.2741	0.6437	0.283	0.5311	45.17	15.23	39.6	5	5.5	10
0.5	M7-1L	1.38	0.5004	0.0339	0.4522	0.0337	0.3862	68.08	16.7	15.21	5	5	0
5			4.9979	0.2537	0.7656	0.2627	0.5812	35.68	19.18	45.14	5	5.3	6
7.5			7.4981	0.2993	0.7459	0.3084	0.5839	35	17.89	47.1	5	5.4	8
10			10.0001	0.3009	0.7151	0.3133	0.5785	38.25	18.41	43.34	5	5.5	10

Resultados de la prueba del ciclo de Histeresis.

5

0.5	M7-1T	1.22	0.4994	0.0197	0.3994	0.0195	0.3159	67.1	17.19	15.71	5	5	0
5			4.9954	0.1405	0.7216	0.1454	0.545	44.23	22.22	33.55	5	5.1	2
7.5			7.4988	0.2298	0.716	0.24	0.5821	39.41	20.25	40.34	5	5.3	6
10			10.0008	0.2234	0.6869	0.2304	0.5424	41.44	17.69	40.87	5	5.3	6
0.5	M7-2L	1.3	0.5006	0.0341	0.4847	0.0347	0.4083	73.36	14.87	11.77	5	5	0
5			4.9997	0.1654	0.7376	0.173	0.5721	42.93	19.78	37.28	5	5.2	4
7.5			7.4959	0.3035	0.7284	0.3141	0.577	37.81	16.88	45.31	5	5.5	10
10			9.9911	0.3208	0.7023	0.3353	0.5802	37.16	16.47	46.38	5	5.6	12
0.5	M7-2T	1.36	0.5005	0.0216	0.4029	0.0214	0.3395	74.89	15.96	9.15	5	5	0
5			4.9975	0.2399	0.7756	0.2502	0.6074	36.09	18.04	45.88	5	5.3	6
7.5			7.4964	0.2755	0.745	0.2883	0.6162	36.35	17.39	46.25	5	5.5	10
10			9.9984	0.3158	0.726	0.3302	0.6053	37.2	17.01	45.79	5	5.5	10
0.5	M7-3L	1.27	0.5006	0.0233	0.4128	0.0236	0.3424	73.45	15.88	10.67	5	5	0
5			4.9984	0.167	0.7416	0.1751	0.5862	42.46	20.95	36.59	5	5.2	4
7.5			7.4952	0.2987	0.7018	0.3077	0.5698	39.03	16.22	44.75	5	5.4	8
10			9.9936	0.4076	0.7052	0.4226	0.5762	34.24	14.5	51.27	5	5.7	14
0.5	M7-3T	1.27	0.4997	0.0242	0.4068	0.0245	0.3329	70.35	17.41	12.25	5	5	0
5			4.9951	0.1642	0.739	0.172	0.5858	42.75	19.74	37.5	5	5.1	2
7.5			7.4985	0.2108	0.7317	0.2189	0.5949	41.68	19.31	39.01	5	5.3	6
10			9.9967	0.2221	0.7033	0.2328	0.5841	42.69	18.12	39.19	5	5.3	6
0.5	M7-4L	1.17	0.4996	0.0217	0.3784	0.0223	0.3074	74.25	13.93	11.82	5	5	0
5			4.9985	0.2207	0.7057	0.2292	0.5454	41.23	15.95	42.82	5	5.2	4
7.5			7.4988	0.2854	0.7268	0.2953	0.5838	37.38	16.91	45.7	5	5.3	6
10			9.9947	0.3041	0.7154	0.318	0.5886	37.25	16.82	45.93	5	5.5	10
0.5	M7-4T	1.14	0.4981	0.0275	0.4424	0.0277	0.3883	71.29	15.95	12.76	5	5	0
5			5.001	0.1868	0.6884	0.1934	0.5158	44.09	16.7	39.21	5	5.1	2
7.5			7.4951	0.2378	0.6682	0.249	0.5514	47.41	16.79	35.81	5	5.3	6
10			8.5748	1.4481	r						5	r	r
0.5	M8-1L	1.19	0.4995	0.0385	0.5056	0.0389	0.4722	74.83	15.25	9.91	5	5	0
5			4.9946	0.211	0.7369	0.2188	0.5926	40.03	20.44	39.53	5	5.1	2
7.5			7.5046	0.2778	0.7413	0.2881	0.6047	35.12	18.72	46.15	5	5.3	6
10			9.9981	0.3167	0.7133	0.3285	0.5879	33.83	16.79	49.39	5	5.5	10

Resultados de la prueba del ciclo de Histeresis.

6

0.5	M8-1T	1.15	0.4992	0.0276	0.4844	0.0282	0.434	75.85	13.99	10.16	5	5	0
5			4.9985	0.1349	0.6681	0.1398	0.5451	48	19.51	32.49	5	5.1	2
7.5			7.4977	0.1987	0.69	0.2077	0.5855	43.54	19.08	37.38	5	5.5	10
10			9.996	0.3148	0.7155	0.3264	0.5895	37.98	17.13	44.89	5	5.5	10
0.5	M8-2L	1.17	0.5005	0.0399	0.5689	0.0406	0.5001	72.23	15.13	12.64	5	5	0
5			5.0023	0.17	0.6956	0.1764	0.5753	42.3	20.31	37.38	5	5.2	4
7.5			7.4971	0.2772	0.7232	0.2876	0.6021	35.94	17.69	46.37	5	5.4	8
10			9.9997	0.3116	0.7214	0.3246	0.5965	36.01	16.96	47.03	5	5.5	10
0.5	M8-2T	1.1	0.5002	0.0403	0.5635	0.0409	0.4896	69.69	15.12	15.19	5	5	0
5			4.9981	0.239	0.7373	0.2496	0.616	37.18	18.91	43.91	5	5.2	4
7.5			7.4957	0.3282	0.7462	0.3398	0.6259	33.05	17.28	49.67	5	5.4	8
10			9.9958	0.3419	0.7396	0.3571	0.6198	34.45	16.67	48.88	5	5.6	12
0.5	M8-3L	1.16	0.5001	0.0437	0.5671	0.0445	0.512	69.13	14.78	16.08	5	5	0
5			4.9984	0.2117	0.7254	0.2203	0.5965	39.56	19.06	41.37	5	5.2	4
7.5			7.4966	0.3157	0.7414	0.3319	0.6269	36.55	16.47	46.98	5	5.9	18
10			9.9874	0.3622	0.7362	0.3798	0.6192	35.18	15.98	48.84	5	5.6	12
0.5	M8-3T	1.09	0.4995	0.0427	0.5765	0.043	0.4966	70.1	15.12	14.78	5	5	0
5			4.9984	0.2076	0.7322	0.2166	0.6191	37.88	19.53	42.59	5	5.2	4
7.5			7.4958	0.2958	0.7556	0.3117	0.6493	33.21	17.21	49.57	5	5.7	14
10			9.9909	0.2995	0.7128	0.3123	0.6054	38.39	17.18	44.43	5	5.5	10
0.5	M9-1L	1.17	0.4991	0.0606	0.6851	0.0622	0.5869	65.16	15.98	18.86	5	5	0
5			5.001	0.3201	0.7655	0.3323	0.6126	26.63	15.91	57.45	5	5.3	6
7.5			7.5003	0.412	0.7273	0.4228	0.583	24.84	14.48	60.68	5	5.4	8
10			10.0073	0.5284	0.7332	0.5437	0.5924	22.73	12.03	65.24	5	6.3	26
0.5	M9-1T	1.2	0.4981	0.0353	0.5564	0.036	0.4946	62.5	16.05	21.45	5	5	0
5			4.9966	0.2263	0.7343	0.2329	0.5717	32.17	17.22	50.61	5	5.3	6
7.5			7.4955	0.3393	0.7358	0.352	0.6027	28.56	14.93	56.52	5	5.4	8
10			10.005	0.3988	0.7202	0.4128	0.5886	27.9	13.77	58.34	5	6	20
0.5	M9-2L	1.08	0.4998	0.0445	0.6428	0.0454	0.5363	64.45	16.91	18.63	5	5	0
5			4.9974	0.2478	0.7426	0.2583	0.5974	32.15	16.17	51.68	5	5.3	6
7.5			7.4944	0.3405	0.731	0.3563	0.6122	29.48	14.35	56.18	5	5.6	12
10			9.9986	0.3666	0.7137	0.3804	0.585	29.09	13.5	57.41	5	5.6	12

Resultados de la prueba del ciclo de Histeresis.

7

0.5	M9-2T	1.14	0.4989	0.0492	0.6681	0.0507	0.567	61.86	15.78	22.35	5	5	0
5			4.9969	0.2513	0.7462	0.2604	0.6065	33.32	15.7	50.98	5	5.3	6
7.5			7.4977	0.2616	0.718	0.275	0.6095	37.65	16.99	43.36	5	5.4	8
10			9.9964	0.3803	0.7332	0.3997	0.6087	33.58	15.04	51.39	5	5.6	12
0.5	M9-3L	1.08	0.5003	0.0559	0.6758	0.0571	0.5667	57.34	16.51	26.14	5	5	0
5			5.0038	0.2901	0.746	0.3018	0.6029	31.03	14.79	54.18	5	5.3	6
7.5			7.4971	0.3333	0.7209	0.3472	0.6009	34.48	14.15	51.37	5	5.5	10
10			9.9937	0.3819	0.7242	0.4035	0.6157	35.61	14.53	49.86	5	5.7	14
0.5	M9-3T	1.1	0.4997	0.0585	0.68	0.0595	0.5594	57.1	16.39	26.51	5	5	0
5			4.9963	0.2309	0.7209	0.2399	0.5979	36.83	16.06	47.11	5	5.2	4
7.5			7.4966	0.2765	0.7221	0.2891	0.6261	35.91	17.79	46.3	5	5.4	8
10			9.9994	0.3267	0.7204	0.3424	0.6172	34.79	16.82	48.39	5	5.5	10
0.5	M9-4L	1.07	0.4994	0.0522	0.6715	0.0532	0.5673	57.83	17.34	24.83	5	5	0
5			4.9996	0.2059	0.6856	0.2133	0.5479	40.75	15.07	44.17	5	5.3	6
7.5			7.4989	0.3199	0.6986	0.3344	0.5968	37.46	15.3	47.24	5	5.4	8
10			9.9936	0.4007	0.7719	0.43	0.6647	33.47	14.75	51.78	5	5.7	14
0.5	M9-4T	1.1	0.5	0.0442	0.6199	0.0447	0.515	59.85	16.72	23.43	5	5	0
5			4.9963	0.3041	0.7451	0.3177	0.611	33.99	14.29	51.72	5	5.5	10
7.5			7.4941	0.2822	0.7192	0.2937	0.6109	38.77	16.84	44.39	5	5.5	10
10			9.9991	0.406	0.752	0.4296	0.638	33.07	14.77	52.17	5	5.7	14
0.5	M10-1L	1.07	0.5004	0.0269	0.4934	0.0274	0.414	71.59	13.09	15.33	5	5	0
5			4.9974	0.1619	0.6759	0.1669	0.5343	46.52	16.84	36.64	5	5.1	2
7.5			7.495	0.2528	0.6971	0.2604	0.5717	39.76	16.57	43.67	5	5.4	8
10			9.9955	0.2591	0.6751	0.27	0.5666	43.46	16.85	39.69	5	5.4	8
0.5	M10-1T	1.12	0.4986	0.0318	0.508	0.0323	0.4323	71.7	14.68	13.62	5	5	0
5			4.9966	0.2318	0.7054	0.2395	0.5616	39.92	16.3	43.78	5	5.2	4
7.5			7.4983	0.265	0.6926	0.2764	0.5903	40.37	17.26	42.37	5	5.5	10
10			9.9933	0.313	0.6421	0.324	0.548	43.63	15.87	40.5	5	5.4	8
0.5	M10-2L	1.15	0.4995	0.0219	0.4516	0.0223	0.3702	71.8	12.2	15.99	5	5	0
5			5	0.2087	0.7093	0.2151	0.5559	39.17	16.54	44.28	5	5.3	6
7.5			7.499	0.2749	0.7083	0.2834	0.5777	38.19	16.01	45.81	5	5.4	8
10			9.9921	0.315	0.6963	0.3295	0.5856	40.19	15	44.8	5	5.5	10

Resultados de la prueba del ciclo de Histeresis.

8

0.5	M10-2T	1.19	0.5026	0.0494	0.6291	0.0509	0.531	65.92	15.83	18.24	5	5	0
5			4.9992	0.2994	0.7719	0.3106	0.6258	31.46	15.89	52.65	5	5.4	8
7.5			7.4971	0.3596	0.7593	0.3738	0.6399	31.36	15.22	53.44	5	5.5	10
10			9.9964	0.4359	0.748	0.4526	0.6155	30.13	13.94	55.93	5	5.8	16
0.5	M10-3L	1.15	0.4999	0.0359	0.5542	0.037	0.4799	72.35	15.45	12.2	5	5	0
5			4.998	0.208	0.702	0.2157	0.5551	38.97	17.03	44	5	5.3	6
7.5			7.4934	0.288	0.7234	0.3001	0.6045	32.03	17.01	50.96	5	5.4	8
10			9.9953	0.3155	0.713	0.3283	0.5877	32.42	15.65	51.92	5	5.6	12
0.5	M10-3T	1.15	0.5002	0.0308	0.5195	0.0317	0.4539	67.89	15.88	16.24	5	5	0
5			4.9963	0.2952	0.7833	0.3069	0.6353	31.41	16.33	52.27	5	5.3	6
7.5			7.4973	0.3806	0.7603	0.3928	0.6287	29.26	15.05	55.69	5	5.8	16
10			9.9967	0.4011	0.7655	0.4191	0.6444	28.67	15.52	55.81	5	5.8	16
0.5	M10-4L	1.22	0.4986	0.0355	0.5546	0.0364	0.4817	71.49	15.13	13.38	5	5	0
5			4.9979	0.2964	0.754	0.3067	0.5921	30.01	17.15	51.84	5	5.4	8
7.5			7.4982	0.3636	0.7369	0.3762	0.6007	27.84	14.82	57.34	5	5.7	14
10			10.0052	0.4454	0.6901	0.4559	0.5532	26.63	12.88	60.49	5	5.9	18
0.5	M10-4T	1.17	0.5003	0.0401	0.5757	0.0413	0.5006	67.29	14.07	18.65	5	5	0
5			5.0015	0.2661	0.7436	0.2754	0.5868	31.63	15.98	52.39	5	5.4	8
7.5			7.5024	0.2524	0.6999	0.2619	0.5731	38.42	17.16	44.42	5	5.5	10
10			9.9965	0.3671	0.7188	0.3818	0.5946	31.63	14.75	53.62	5	5.7	14
0.5	M13-2L	1.24	0.4988	0.0354	0.4467	0.0358	0.4138	76.71	10.88	12.42	5	5	0
5			4.9975	0.1694	0.7156	0.1758	0.6051	47.36	21.17	31.47	5	5.2	4
7.5			7.4986	0.2385	0.7255	0.2461	0.6165	42.48	19.9	37.62	5	5.2	4
10			9.9976	0.2751	0.7455	0.288	0.6249	39.46	18.2	42.34	5	5.4	108
0.5	M13-2T	1.23	0.4995	0.0475	0.498	0.0478	0.459	72.71	13.89	13.4	5	5	0
5			4.9955	0.1635	0.7109	0.1699	0.6107	49.19	21.92	28.9	5	5.1	2
7.5			7.4994	0.2212	0.7385	0.2294	0.6391	42.68	21.3	36.02	5	5.2	4
10			9.9974	0.2739	0.7604	0.2868	0.6392	39.4	20.03	40.57	5	5.4	8
0.5	M13-3L	1.29	0.5001	0.0408	0.4668	0.0411	0.4204	75.35	14.73	9.92	5	5	0
5			5.0006	0.1664	0.6286	0.1714	0.5273	54.54	19.97	25.49	5	5.1	2
7.5			7.4923	0.2253	0.7408	0.2336	0.6194	44.8	22.89	32.31	5	5.2	4
10			9.996	0.2767	0.7265	0.2865	0.5951	41.29	20.79	37.92	5	5.3	6

Resultados de la prueba del ciclo de Histeresis.

9

0.5	M13-3T	1.25	0.4998	0.0323	0.4641	0.0325	0.4319	73.5	15.5	11	5	5	5	0
5			4.9978	0.1255	0.6141	0.1296	0.5251	55.66	19.66	24.68	5	5	5.1	2
7.5			7.498	0.1464	0.641	0.1511	0.5495	53.66	22.11	24.25	5	5	5.1	2
10			9.9988	0.1982	0.6924	0.2053	0.5798	47.21	21.42	31.37	5	5	5.2	4
0.5	M13-4L	1.28	0.4997	0.0545	0.4886	0.0551	0.4608	73.75	12.52	13.72	5	5	5	0
5			4.9999	0.1927	0.6616	0.1976	0.5743	47.23	21.41	31.36	5	5	5.2	4
7.5			7.4989	0.2816	0.7378	0.2929	0.6207	39.7	19.35	40.95	5	5	5.4	8
10			9.9922	0.3616	0.7821	0.3817	0.6473	34.66	16.76	48.59	5	5	5.5	10
0.5	M13-4T	1.28	0.5006	0.0762	0.5108	0.0768	0.4716	73.37	14.12	12.51	5	5	5	0
5			4.9996	0.2649	0.7285	0.2737	0.6122	40.1	21.25	38.65	5	5	5.1	2
7.5			7.504	0.3442	0.7727	0.3581	0.6477	34.33	18.88	46.8	5	5	5.5	10
10			10.003	0.4067	0.7831	0.4248	0.6524	30.77	17.52	51.72	5	5	5.4	8
0.5	M14-2L	1.73	0.5006	0.0591	0.5228	0.0593	0.4834	68.77	15.4	15.83	5	5	5	0
5			4.995	0.1186	0.5439	0.1197	0.5178	53.36	17.2	29.44	5	5	5	0
7.5			7.4971	0.2409	0.6706	0.2461	0.5866	44.23	22.31	33.46	5	5	5.2	4
10			9.9953	0.2517	0.6752	0.2592	0.5872	42.79	22.37	34.84	5	5	5.3	6
0.5	M14-2T	1.76	0.5007	0.0511	0.4814	0.0515	0.4508	70.07	15.58	14.35	5	5	5	0
5			4.9982	0.1524	0.5499	0.1532	0.5552	49.04	19.16	31.8	5	5	5	0
7.5			7.4939	0.1358	0.5517	0.1373	0.5472	50.37	23.97	25.66	5	5	5	0
10			9.9971	0.1525	0.5737	0.1548	0.5495	47.17	22.66	30.17	5	5	5	0
0.5	M14-3L	2.1	0.5001	0.0729	0.5133	0.073	0.4881	74.38	16.31	9.31	5	5	5	0
5			4.9996	0.2303	0.6619	0.2344	0.573	45.99	22.39	31.62	5	5	5	0
7.5			7.4968	0.2258	0.6829	0.2311	0.6133	40.17	22.64	37.19	5	5	5.2	4
10			9.9935	0.2916	0.7185	0.299	0.6121	33.54	21.98	42.48	5	5	5.3	6
0.5	M14-3T	2.12	0.5	0.0819	0.529	0.0819	0.5008	72.45	16.48	11.06	5	5	5	0
5			4.9989	0.2107	0.6465	0.2137	0.5989	44.97	22.66	32.37	5	5	5.1	2
7.5			7.4998	0.2596	0.722	0.2657	0.6386	38.03	23.09	38.88	5	5	5.2	4
10			9.9993	0.2598	0.7114	0.2666	0.6313	36.01	23.23	40.76	5	5	5.2	4
0.5	M14-4L	1.9	0.4993	0.0577	0.5786	0.0579	0.5432	64.05	16.3	19.65	5	5	5	0
5			4.9968	0.1626	0.6488	0.1653	0.5976	45.09	21.99	32.92	5	5	5	0
7.5			7.4994	0.1644	0.6485	0.1678	0.5894	45.3	23.07	31.64	5	5	5	0
10			9.9994	0.1944	0.6756	0.2009	0.6121	39.82	21.41	38.77	5	5	5.3	6
0.5	M14-4T	1.95	0.4994	0.0675	0.5632	0.0677	0.5389	67.05	15.84	17.11	5	5	5	0
5			4.9985	0.1801	0.6762	0.1835	0.6301	42.6	22.83	34.58	5	5	5.1	2
7.5			7.4961	0.22	0.7139	0.2262	0.6437	39.89	22.94	37.16	5	5	5.2	4
10			9.9973	0.2552	0.7172	0.2636	0.645	35.49	21.26	43.25	5	5	5.4	8