



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

**FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

“ESTUDIO PARA LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO HÚMICO POR HIDRÓLISIS ÁCIDA DE HUMUS DE LOMBRIZ UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO, PARA LA INDUSTRIA DE LA CURTIEMBRE”

**TRABAJO DE TITULACIÓN
TIPO: PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERO QUÍMICO

AUTOR: EDWIN ORLANDO SOLIS TORRES

DIRECTOR: Ing. CÉSAR ARTURO PUENTE GUIJARRO

Riobamba – Ecuador

2019

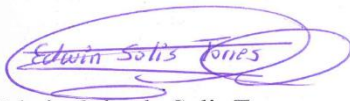
©2019, Edwin Orlando Solis Torres

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, Edwin Orlando Solis Torres declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como autor, asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación.




Riobamba, 20 de noviembre de 2019.



Edwin Orlando Solis Torres
C.I: 180437921-0

ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

El Tribunal del Trabajo de Titulación certifica que: El trabajo de investigación: “**ESTUDIO PARA LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO HÚMICO POR HIDRÓLISIS ÁCIDA DE HUMUS DE LOMBRIZ UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO, PARA LA INDUSTRIA DE LA CURTIEMBRE**” de responsabilidad del señor Edwin Orlando Solis Torres, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal de Titulación, quedando autorizada su presentación.

	FIRMA	FECHA
Ing. Bolívar Edmundo Flores Humanante PRESIDENTE DEL TRIBUNAL		2019-11-20
Ing. César Arturo Puente Guijarro DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN		2019-11-20
Ing. Mabel Mariela Parada Rivera MIEMBRO DEL TRIBUNAL		2019-11-20

DEDICATORIA

Este trabajo de titulación quiero dedicárselo a todas las personas que me han ayudado de una u otra manera a lo largo de mi vida académica, entre los cuales se encuentran amigos, familiares y profesores, pero especialmente quiero dedicárselo a mis padres por ser el pilar fundamental en mi vida, ya que con su enorme sacrificio, buenos consejos y su amor incondicional me han sabido guiar en este arduo camino académico que se está pronto a culminar. También quiero dedicarlo a un ser muy especial en mi vida que lamentablemente no tuve la oportunidad de conocer, pues partió de este mundo antes que pudiera nacer, hijo o hija sé que estas en algún lugar del cielo viendo a tu padre cumplir esta gran meta, desde hoy en adelante te convertirás en mi angelito de la guarda que iluminará mi camino cuando éste se torne oscuro. No he querido añadir nombres propios porque he tenido la suerte de contar con muchas personas buenas a mi lado y no quisiera pasar por alto a ninguna, quiero que sepan que se los agradezco de todo corazón, esto es para ustedes.

Edwin Solis

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, quiero agradecer a mi madre, Laura Torres Salazar por ser la persona más importante que tengo a mi lado, tú has estado conmigo en los mejores y peores momentos a lo largo de mi vida y sé que jamás me abandonarás. A mi padre Eduardo Solís Salinas por trabajar día a día para sacar tu familia adelante, siempre de una forma honrada y honesta. A mi tía Herminia Torres Salazar por apoyarme y estar cerca de mí desde mi infancia hasta el día de hoy. Quiero agradecer a mi familia, a mis amigos, a los docentes de la Escuela Superior Politécnica del Chimborazo y a todas las demás personas que me han ayudado a lo largo de mi vida estudiantil. Un agradecimiento especial al Ingeniero Cesar Puente por haber sido la guía en este último paso que tuve que afrontar para poder convertirme en profesional, de igual manera quiero dar un profundo agradecimiento a la ingeniera Mabel Parada por su paciencia y por compartir su conocimiento conmigo, con el único propósito de ayudarme a terminar con éxito este Trabajo de Titulación.

Edwin Solis

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	xiv
ABSTRACT	¡Error! Marcador no definido.
CAPÍTULO I	1
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Identificación del Problema:.....	1
1.2 Justificación de la investigación:	3
1.3 Objetivos del trabajo de investigación:.....	5
1.3.1 Objetivo General:	5
1.3.2 Objetivos Específicos:	5
CAPITULO II	6
2 MARCO TEÓRICO	6
2.1 Antecedentes de la investigación.....	6
2.2 Marco Conceptual:	9
2.2.1 Humus de lombriz	9
2.2.1.1 Características físico-químicas y biológicas del humus de lombriz	9
2.2.2 Sustancias Húmicas:	10
2.2.2.1 Ácidos fúlvicos	11
2.2.2.2 Ácidos húmicos	12
2.2.2.3 Huminas.....	12
2.2.2.4 Proceso de obtención de sustancias húmicas, huminas, ácido húmico y fúlvico	13
2.2.3 Industria del Curtido.....	13
2.2.3.1 Definición de Curtido.....	14
2.2.3.2 Tipos de curtido.....	14
2.3 Hidrólisis Ácida	17
2.3.1 Hidróxido de Sodio o Potasio:.....	18
2.4 Ácido Sulfúrico	18
2.5 Espectroscopia Infrarroja.....	19
CAPITULO III	21

3	METODOLOGÍA.....	21
3.1	Hipótesis y especificación de las variables.....	21
3.1.1	Hipótesis General	21
3.1.2	Hipótesis Específicas.....	21
3.1.3	Especificación de las variables	21
3.1.4	Operacionalización de las Variables.....	23
3.1.5	Matriz de Consistencia	24
3.2	Tipo y diseño de la investigación	25
3.2.1	Tipo de Investigación	25
3.2.2	Diseño de la Investigación.....	25
3.3	Unidad de Análisis	27
3.4	Población de Estudio	28
3.5	Tamaño de la muestra.....	28
3.6	Selección de la muestra	28
3.7	Desarrollo Experimental.....	28
3.7.1	Localización del trabajo de titulación.....	29
3.7.2	Materiales, equipos y sustancias químicas	30
3.7.2.1	Materiales	30
3.7.2.2	Equipos.....	30
3.7.2.3	Sustancias químicas.....	31
3.7.3	Procedimiento experimental	31
3.7.3.1	Obtención de ácido húmico a nivel de laboratorio	31
3.7.3.2	Obtención de ácido húmico a nivel piloto	39
	CAPITULO IV	41
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
4.1	Resultados:	41
4.1.1	Determinación de porcentaje de ácido húmico de la materia prima.....	41
4.1.2	Caracterización de la materia prima	42
4.1.3	Hidrólisis alcalina.....	43
4.1.3.1	Determinación de volumen ideal de hidróxido de potasio	43

4.1.3.	Determinación de cantidad de humus al combinar con 300 ml de KOH 0,1 M.....	44
4.1.3.3	Variación de la concentración de la solución de hidróxido de potasio.....	45
4.1.4	Tratamiento ácido.....	46
4.1.4.1	Determinación de volumen y concentración del ácido sulfúrico.....	46
4.1.5	Caracterización de ácido húmico por espectroscopia infrarrojo.....	47
4.1.5.1	Comparación de los espectros IR del ácido húmico obtenido y comercial.....	48
4.1.5.2	Medición de pH de ácido húmico obtenido.....	50
4.1.6	Poder curtiente entre ácido húmico obtenido, tara y cromo.....	50
4.1.6.1	Espectros IR de la muestra de sulfato de cromo comercial.....	51
4.1.6.2	Espectros IR de la muestra de tara.....	51
4.1.6.3	Comparación de los espectros IR entre ácido húmico obtenido, sulfato de cromo y tara.....	52
4.1.7	Determinación de variables y parámetros para obtener ácido húmico.....	53
4.1.8	Balance de Materia y Energía del proceso de obtención de ácido húmico.....	56
4.1.8.1	Balance de materia.....	56
4.1.8.2	Balance de energía.....	63
4.2	Prueba de hipótesis.....	66
4.2.1	Hipótesis 1.....	66
4.2.2	Hipótesis 2.....	66
4.2.3	Hipótesis 3.....	66
4.3	Discusión de resultados.....	67
	CAPÍTULO V.....	70
5	IMPLEMENTACIÓN DEL PROYECTO.....	70
5.1	Propuesta para la solución del problema.....	70
5.2	Costos de la implementación de la propuesta.....	72
	CONCLUSIONES.....	74
	RECOMENDACIONES.....	75
	GLOSARIO	
	BIBLIOGRAFÍA	
	ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-2: Antecedentes relacionados con la investigación	8
Tabla 2-2: Características físico-químicas del humus de lombriz	9
Tabla 3-2: Especificaciones microbiológicas del humus de lombriz	10
Tabla 4-2: Ventajas de la curtición vegetal.....	15
Tabla 5-2: Ventajas y desventajas de la curtición Wet - White	16
Tabla 6-2: Parámetros para la curtición al circonio	17
Tabla 7-2: Bandas de IR y su asignación para ácidos húmicos	20
Tabla 1-3: Operacionalización de las variables	23
Tabla 2-3: Matriz de consistencia	24
Tabla 3-3: Coordenadas de la localización del trabajo de titulación.....	29
Tabla 4-3: Determinación de pH de la materia prima (humus de lombriz)	32
Tabla 5-3: Determinación de humedad de la materia prima (humus de lombriz).....	33
Tabla 6-3: Determinación de materia orgánica de la materia prima (humus de lombriz).....	34
Tabla 7-3: Determinación de nitrógeno total presente en la materia prima	35
Tabla 8-3: Determinación de potasio presente en la materia prima (humus de lombriz)	36
Tabla 9-3: Escalamiento del proceso de obtención de ácido húmico a nivel de piloto.....	39
Tabla 1-4: Resultados de la determinación de % de ácido húmico de la materia prima.....	41
Tabla 2-4: Caracterización físico-química del humus obtenido de marca comercial	42
Tabla 3-4: Caracterización microbiológica del humus de lombriz “bichiabono” comercial	42
Tabla 4-4: Dosificación de KOH a concentración 0,1 M.....	43
Tabla 5-4: Datos de las cantidades de humus usado con 300 ml de KOH 0,1 M.....	44
Tabla 6-4: Resultados de la variación de concentración de la solución de KOH	45
Tabla 7-4: Datos de las pruebas realizadas con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones .	46
Tabla 8-4: Comparación entre los resultados de ácido húmico obtenido y comercial mediante espectroscopia IR.	49
Tabla 9-4: Valores de pH de muestras de ácido húmico obtenido.....	50
Tabla 10-4: Comparación de los valores IR de ácido húmico obtenido, sulfato de cromo y tara.	
52	
Tabla 1-5: Costos de materia prima e insumos para el proceso de obtención de ácido húmico	72
Tabla 2-5: Costos de materia prima e insumos para obtener 80 kg de ácido húmico	72
Tabla 3-5: Costos en recursos humanos para producir un lote de 80 kg de ácido húmico	72
Tabla 4-5: Costos en análisis de laboratorio para caracterizar el ácido húmico producido, sulfato de cromo y tara.....	72
Tabla 5-5: Costo total para producir un lote de producción de ácido húmico	73

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-3:	Proceso de extracción de ácido húmico.....	26
Gráfico 2-3:	Representación del procedimiento de obtención de ácido húmico.....	27
Gráfico 1-4:	Diagrama de pH obtenido vs dosis de hidróxido de potasio 0,1 M empleado. ...	43
Gráfico 2-4:	Diagrama de pH obtenido vs las diferentes cantidades de humus.....	45
Gráfico 3-4:	Diagrama de volumen vs concentración de ácido sulfúrico	47
Gráfico 4-4:	Espectros IR de la muestra de ácido húmico.....	48
Gráfico 5-4:	Espectros IR de la muestra de sulfato de cromo comercial	51
Gráfico 6-4:	Espectros IR de la muestra de tara	51
Gráfico 7-4:	Curva de pH de la solución vs tiempo de reposo de la etapa de hidrólisis alcalina	54
Gráfico 8-4:	Tiempo de agitación vs % de sustancias húmicas extraídas.....	55
Gráfico 9-4:	pH obtenido vs volumen de KOH 0,2 M (mezcla de humus y 150 ml de agua). ...	55
Gráfico 10-4:	pH vs volumen de H ₂ SO ₄ 3 M (100 ml de sustancias húmicas en disolución) ...	56
Gráfico 11-4:	Diagrama de balance de masa global del proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto.....	62
Gráfico 1-5:	Diagrama de flujo del proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-2: Molécula de ácido fúlvico.....	11
Figura 2-2: Molécula de ácido húmico	12
Figura 3-2: Extracción ácido - base de los distintos componentes del humus.....	13
Figura 4-2: Cadena de valor del sector	14
Figura 5-2: Pieles curtidas a base de circonio.....	17
Figura 6-2: Espectro infrarrojo de sustancia problema registrada en una película de líquido puro	19
Figura 1-3: Localización geográfica de la industria de cueros “EL ALCE”	29

ÍNDICE DE ANEXOS

- Anexo A:** Permiso ocasional para la compra de ácido sulfúrico
- Anexo B:** Guía de transporte de ácido sulfúrico
- Anexo C:** Permiso ocasional para la compra de hidróxido de potasio
- Anexo D:** Guía de transporte de hidróxido de potasio
- Anexo E:** Resultados de la determinación del porcentaje de ácido húmico
- Anexo F:** Análisis microbiológico del humus de lombriz (materia prima)
- Anexo G:** Caracterización físico-química del humus de lombriz (materia prima)
- Anexo H:** Proceso de obtención de ácido húmico a nivel de laboratorio
- Anexo I:** Proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto
- Anexo J:** Proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto
- Anexo K:** Proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto
- Anexo L:** Proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto y análisis de muestras

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de titulación fue obtener ácido húmico a partir de humus de lombriz con características para curtir pieles, se inició con la determinación del porcentaje de ácido húmico presente en el abono a utilizarse, en cual se obtuvo el 67% según el laboratorio de calidad Laboratories Testiag & Consultiag, adicional a ello se realizó la caracterización físico-química y biológica de la materia prima basado en la norma NTE INEN 211 en el que la mayoría de los parámetros se encontraron dentro del rango que rige la norma. Se realizaron ensayos a nivel de laboratorio para determinar la dosificación de reactivos y materia prima con la finalidad de obtener mayor rendimiento en el proceso de extracción de ácido húmico, el mejor resultado se obtuvo al combinar 15 g de humus con 150 ml de una solución de hidróxido de potasio 0,2 M en la etapa de hidrólisis alcalina, y 17 ml de una disolución de ácido sulfúrico 3 M en la etapa de hidrólisis ácida. Con la mejor formulación se realizó una prueba a escala piloto. Finalmente una vez obtenido el ácido húmico se efectuó el análisis de espectroscopia infrarroja en el que arrojó diferentes picos de absorción de los diferentes grupos funcionales presentes en el ácido húmico y para comparar si los resultados se asemejan a los valores de agentes curtientes que comúnmente son utilizados en la industria de la curtiembre se comparó con los valores de los picos de absorción de ácido húmico comercial, sulfato de cromo y tara, en el cual se pudo verificar que los valores son similares y se encuentran dentro de los rangos de las bandas establecidas, además se midió el pH para constatar que el ácido húmico obtenido se encuentre dentro del intervalo que oscile entre 2.5 – 3, ya que es ideal para utilizar en la industria de la curtiembre. Se recomienda realizar pruebas a diferentes tipos de pieles para constatar su verdadera eficacia como agente curtiente.

Palabras claves: <INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA>, <HUMUS DE LOMBRIZ>, <HIDRÓLISIS ÁCIDA>, <ÁCIDO HÚMICO>, <TRATAMIENTO ALCALINO>, <CARACTERÍSTICAS PARA CURTICIÓN>, <ESPECTROSCOPIA INFRARROJA>



ABSTRACT

The objective of this degree work, was to obtain humic acid from earthworm humus with characteristics to tan skins, began with the determination of the percentage of humic acid present in the fertilizer to be used, in which 67% was obtained according to In addition to this, the laboratory of quality Laboratories Testiag & Consultiag, in addition to this, was the physical-chemical and biological characterization of the raw material based on the NTE INEN 211 standard in which most of the parameters were within the range that governs the standard. Laboratory tests were carried out to determine the dosage of reagents and raw material in order to obtain higher performance in the process of extraction of humic acid, the best result achieved by combining 15 g of hummus with 150 ml of a solution of 0,2 M potassium hydroxide in the alkaline hydrolysis stage, and 17 ml of a 3 M sulfuric acid solution in the acid hydrolysis stage. With the best formulation, it was performed a pilot-scale test. Finally, once it obtained the humic acid, the infrared spectroscopy analysis was carried out in which it produced different absorption peaks of the various functional groups present in the humic acid and to compare if the results resemble the values of tanning agents that are commonly used in the tannery industry it was compared with the values of the absorption peaks of commercial humic acid, chrome sulphate and tare, in which it was possible to verify that the benefits are similar and are within the ranges of the established bands, besides, the pH was measured to verify that the humic acid obtained is within the range of 2.5-3, since it is ideal for use in the tannery industry. It is recommended to perform tests on different types of skins to verify its actual effectiveness as a tanning agent.

Keywords: <CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY>, <WORM HUMUS>, <ACID HYDROLYSIS>, <HUMIC ACID>, <ALKALINE TREATMENT>, <CURTITION CHARACTERISTICS>, <INFRARED SPECTROSCOPY>



CAPÍTULO I

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Identificación del Problema:

Al finalizar el período de vida útil de un producto de cuero a base de cromo, por ejemplo: zapatos, carteras, correas, guantes, chompas, pantalones, gorras, etc., simplemente son desechados como basura y terminan acumulándose en los botaderos de basura de las ciudades. Esto parece ser a simple vista una acción inofensiva que no causa ningún daño, pero la realidad es otra, los desechos de cuero contienen en su composición cromo (III), el mismo que bajo determinadas condiciones ambientales puede oxidarse a cromo (VI), por tratarse de una especie química es tóxico y cancerígeno, el cual genera impactos negativos tanto en el medio ambiente como en la salud de los seres humanos. (Castells, 2016, p. 216)

El cromo en su forma hexavalente contamina los ríos, el aire y el suelo, afectando gravemente la vida silvestre. Adicionalmente se sabe que algunas personas presentan un cierto grado de alergia al cromo (III) presente en los productos fabricados con cuero. Por estas razones es necesario buscar técnicas alternativas de curtición que no utilicen sales de cromo. Existen procedimientos de curtición de cueros en donde se utiliza materia prima vegetal como la tara, el quebracho o la mimosa que, aunque resultan ser efectivos también son muy costosos para la industria, por esto es necesario realizar más investigaciones al respecto, para encontrar un curtiente que le haga frente al cromo en cuanto a su eficiencia de curtición, a más de que sea rentable en costos de producción y principalmente que sea orgánico con el fin de disminuir el impacto ambiental. (Castells, 2016, p. 216)

En la actualidad, el 85 – 90 % de las pieles del mundo se curten con cromo, esta especie química resulta rentable y muy versátil por las propiedades y características que aporta a las pieles una vez han finalizado su proceso de conversión a cuero, es por eso que resulta difícil de reemplazarlo en la actualidad, a pesar que también conlleva muchos problemas su utilización en el proceso de producción, ya que la industria debe controlar minuciosamente cada etapa para evitar la formación de cromo hexavalente en algún punto del tratamiento, además se debe tratar los efluentes producidos en los procesos industriales, como lo indica la normativa legal vigente, para que el impacto ambiental generado sean mínimos al ser salir de la planta. (Castells, 2016, pp. 217-218)

Para calmar los temores que existe en la sociedad frente a los curtidos con cromo, la Unión Internacional de Sociedades de Técnicos y Químicos para Curtidos (IULTCS) ha elaborado un estudio en el que se evalúa el peligro real que entraña la curtición con cromo. Las conclusiones son claras y contundentes: si se implementan los controles necesarios en las etapas claves del proceso, es posible prevenir totalmente la aparición de elementos tóxicos en los cueros producidos a base de cromo. Por otro lado, si no se trabaja correctamente y existen descuidos por parte de los operarios, el uso de cromo en la etapa de la curtición conlleva un riesgo potencial de toxicidad debida a la aparición del cromo hexavalente (Márquez et al., 2013: pp. 123-124).

Dado que el cuero es un componente en numerosos artículos de consumo y, desafortunadamente, en el proceso de fabricación del cuero aún se generan subproductos y residuos tóxicos para el medio ambiente, la industria del cuero carga con la responsabilidad de gestionar y controlar el riesgo potencial que conlleva su uso. Con el fin de dar cumplimiento a las normas de sostenibilidad actuales, que precisan garantizar al 100% la seguridad de los trabajadores de ternería, del medio ambiente y de los consumidores finales de los artículos de cuero. Grandes avances se han logrado en esta cuestión, sobre todo en la última década. La mayoría de los curtidores se toman muy en serio esta problemática que dificulta su trabajo diario (Márquez et al., 2013: pp. 123-124).

La comunidad de curtidores del mundo trabaja continuamente en mejorar sus métodos de producción, con el fin de evitar la formación de cromo VI, disminuir los impactos negativos en el medio ambiente y en las personas y reciclar la mayor cantidad de cromo posible. En conclusión, el uso del cromo en la industria de la curtiembre genera cierto grado de incomodidad tanto para el consumidor final por los daños potenciales que puede presentar, como para la industria en sí, que debe lidiar permanentemente con los estrictos parámetros de control de manejo, en los diferentes procedimientos que conlleva su uso. La necesidad de encontrar otro agente curtidor que contamine en menor medida y que aparte tenga la misma eficiencia del cromo es indispensable en la actualidad, y es en lo que muchos investigadores están trabajando exhaustivamente a base de experimentación con otras especies curtidoras de origen vegetal (Márquez et al., 2013: pp. 123-124).

El ácido húmico en la actualidad se extrae de un mineral llamado leonardita, es utilizado principalmente en la agricultura como un mejorador de las propiedades del suelo y así mejorar la calidad de los frutos y hortalizas. Este ácido según algunos autores presenta un gran potencial y una alternativa a utilizarse en la industria de los cueros y como también se encuentra presente en gran medida en el humus de lombriz toma fuerza para convertirse en un candidato para reemplazar al cromo como el agente curtidor más utilizado. El cromo presenta una gran ventaja para las

curtiembres, pero también trae consigo una problemática que actualmente es una prioridad a combatir, el ácido húmico con características de curtición se debe estudiar de manera inmediata y así comprobar su efectividad en este campo industrial (Márquez et al., 2013: pp. 123-124).

1.2 Justificación de la investigación:

Actualmente, buscar alternativas al método de curtición con cromo es una prioridad que ha marcado a nivel mundial, por esta razón en esta investigación se pretende fabricar ácido húmico con características para curtir pieles, dichas características tienen que ver principalmente con el pH del producto final el cual deberá encontrarse en el intervalo de 2.5 – 3, ya que este es el rango que se utiliza al curtir pieles a base de cromo. Se espera tener resultados positivos al momento que las personas que trabajan con cueros lo utilicen en sus procedimientos.

La industria EL ALCE realiza su producción de cueros en el cantón Guano, ubicado en la provincia de Chimborazo. Al igual que muchas otras industrias dedicadas a la curtiduría de pieles utilizan el cromo como principal elemento de curtición. La utilización de cromo ha generado un sin número de problemas para este tipo de empresas, produciendo un elevado nivel de contaminación ambiental, al producirse cromo en su forma hexavalente en las diferentes etapas de la producción del cuero. Aunque la principal preocupación siga siendo el daño ecológico que genera el cuero una vez este haya culminado su vida útil y sea desechado a los botaderos de basura o a la naturaleza.

Por estos motivos se desea obtener ácido húmico con características de curtición utilizando el humus de lombriz como materia prima, para que las personas que se desempeñan en este campo industrial puedan utilizarlo en procesos de curtiduría de diferentes tipos de pieles y logren determinar la eficacia del ácido húmico en este campo, ya que generalmente se lo utiliza netamente en el sector agrícola como un potenciador de la fertilidad del suelo y no como un agente curtiente.

Los beneficiarios de este trabajo investigativo serán las industrias de curtiembre del Ecuador, en especial aquellas que se encuentran en la provincia de Tungurahua, las mismas que representan el 85% de industrias de este tipo en el país, ya que utilizarán un método de obtención de cuero libre de cromo el mismo que será más amigable con la naturaleza y con la salud de las personas, siendo los primeros en el país en producir cuero carente de cromo utilizando ácido húmico. Es por ello que hoy en día se necesita más investigaciones de este tipo porque, aunque ya existan otros curtientes como por ejemplo los vegetales, aun no se tiene un curtidor que equipare los beneficios que ofrece el cromo en este campo. De ahí la importancia de este tema “ESTUDIO

PARA LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO HÚMICO POR HIDRÓLISIS ÁCIDA DE HUMUS DE LOMBRIZ UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO, PARA LA INDUSTRIA DE LA CURTIEMBRE”, como un aporte más a la búsqueda de una revolución en la industria de la curtiembre.

De resultar positivo este producto generaría una revolución en la industria de las curtiembres, ya que significaría eliminar innumerables problemas que afectan día a día a los procedimientos que se llevan a cabo en el interior de estas fábricas. El ácido húmico producido tendría un menor impacto ambiental por obtenerse de una materia prima orgánica como lo es el humus de lombriz, los procedimientos no necesitarían de un control tan estricto por que no habría el riesgo que se produzcan especies químicas tóxicas, el costo de producción sería también una ventaja muy favorable ya que la materia prima se la puede obtener muy barata en el mercado y además con una enorme facilidad. El precio del humus de lombriz se puede encontrar a un precio aproximado de 1.50 dólares el kilo dependiendo de la empresa donde se adquiera, el hidróxido de potasio se puede encontrar por 4 dólares el kilo y el ácido sulfúrico comercial al 96% por cierto de pureza se puede adquirir a 9 dólares el kilo. En conclusión, el producto sería muy rentable y muy práctico de manejar si se logra implementarlo como una alternativa más a la utilización de agentes a base de cromo.

1.3 Objetivos del trabajo de investigación:

1.3.1 Objetivo General:

- Obtener ácido húmico por hidrólisis ácida de humus de lombriz utilizando ácido sulfúrico, para la industria de la curtiembre.

1.3.2 Objetivos Específicos:

- Realizar la caracterización fisicoquímica y biológica del lombrihumus utilizado como materia prima.
- Identificar las variables y parámetros del proceso para la obtención de ácido húmico a escala piloto.
- Realizar la caracterización correspondiente del ácido húmico obtenido mediante espectroscopia infrarroja.
- Comparar los parámetros del ácido húmico obtenido a base de ácido sulfúrico con el curtiente a base de cromo.

CAPITULO II

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes de la investigación

En los últimos años, los trabajos investigativos realizados sobre nuevos agentes curtientes que permitan reemplazar sales de cromo para curtir de pieles de animales se han centrado en la obtención de curtientes vegetales a partir de fuentes naturales, mismo que son amigables con el medio ambiente. Se han realizado diversos estudios a nivel nacional e internacional acerca de curtientes alternos al cromo, los mismos que se detallan a continuación:

Según Guaminga (2011), en su trabajo: “Utilización de tres taninos vegetales con diferentes niveles en la curtición de pieles de cuy” menciona que realizó 3 tratamientos en dos réplicas, con 8 repeticiones y un tamaño experimental de 2, dando un total de 96 pieles de cuy, utilizó como curtientes vegetales el guarango (20%), mimosa (20%) y quebracho (20%) obteniendo que el tratado con guarango es el que brindó mejores resultados y de buena calidad y sobre todo amigable con el medio ambiente (Guaminga, 2011).

En 2016, Taday en su proyecto: “Curtición de pieles de cabra con 15% de diferentes curtientes vegetales (mimosa, quebracho y tara)” explica que trató 24 pieles caprinas repartidas en tres procesamientos y ocho replicas por proceso. Al concluir todos los ensayos pertinentes, el producto que dio los mejores resultados en cuanto a la resistencia, tensión, porcentaje de elongación y la resistencia a la abrasión es la tara. Adicionalmente se llevaron a cabo pruebas de blandura y llenura en donde la tara nuevamente obtuvo los mejores resultados, en dichas pruebas obtuvo una puntuación de 4,75, superiores a los valores de 3,86 obtenido con la mimosa y el valor de 3,02 obtenido con el quebracho. Estos antecedentes resultan ser muy beneficiosos ya que prueban que los elementos orgánicos si generan buenos resultados a pesar que aún no se ha llegado a los valores con cromo (Taday, 2016).

Según Peña (2017), en su trabajo: “Investigaciones actuales en el curtido de pieles de animales mayores de abasto” indica que el curtido vegetal con ayuda de una sustancia natural llamado tanino es el que se ha venido utilizando con frecuencia ya que el cuero obtenido brinda mejores características mayor durabilidad y menor impacto ambiental (Peña, 2017).

En 2018, Alba en su trabajo titulado como “Diseño de un proceso de obtención de ácido húmico por hidrólisis ácida a partir de lombrihumus para la empresa de curtiembre EL AL-CE”, describe que realizó 3 pruebas a nivel de laboratorio para la obtención de ácido húmico y posteriormente para verificar si la estructura molecular es similar al del ácido húmico comercial se analizó mediante espectroscopia infrarrojo y caracterización físico-química y biológica, permitiendo así realizar el respectivo diseño de un tanque de agitación. Los resultados conseguidos en la caracterización físico-química del producto se evaluaron conforme a la norma NTE INEN 211 encontrándose dentro de los límites que rige la norma, por otro lado, los resultados biológicos indicaron que se obtuvo que en composición se encuentra el 30,68% de ácido húmico y el 10,82% de ácido fúlvico mismo que se encuentran dentro de la norma establecida en el REAL DECRETO 824 sobre productos fertilizantes y obtuvo un rendimiento del 98,76%.

Según Barzallo (2018), en su trabajo investigativo: “Desarrollo de una formulación para la curtición de piel caprina con diferentes concentraciones de ácido húmico y un porcentaje fijo de tara en la empresa el “AL-CE”, indica que utilizó 16 pieles caprinas como unidades experimentales, realizando 4 repeticiones en el que cada tratamiento difiere en la adición de distintas concentraciones de ácido húmico con un porcentaje fijo de tara modelados bajo un Diseño completamente al Azar simple, obteniendo los mejores resultados al curtir con 10% de ácido húmico en combinación con 15% de tara, por lo que menciona que al curtir con agentes de origen vegetal es viable para remplazar las sales de cromo que utilizan la mayoría de las empresas de este tipo. (Barzallo, 2018).

Según Puente (2018), en su trabajo investigativo: “Aplicación de un proceso de curtido de pieles bovinas sin cromo utilizando oxazolidina en combinación con *Caesalpinia Spinosa* (Tara)” existen ciertas diferencias en cuanto a calidad de un producto acabado con el método de la tara, en comparación con un proceso realizado en base a sales de cromo. Las diferencias radican en la resistencia física, mecánica y sensorial de los cueros tratados, así como en el comportamiento funcional de los mismos. El mejor resultado obtenido provino de la combinación de 5% de oxazilidina con 12% de Tara. Cabe recalcar que el propósito principal de dichas investigaciones es disminuir considerablemente los agentes químicos que se encuentran presentes en los efluentes resultantes de los procesos de curtición, para que al momento de ser expulsadas hacia la naturaleza el impacto ambiental sea bajo. (Puente, 2018)

Tabla 1-2: Antecedentes relacionados con la investigación

Año	Autor	Título	Descripción
2011	Guaminga Lupe	“Utilización de tres taninos vegetales con diferentes niveles en la curtición de pieles de cuy”.	El proyecto básicamente guarda una relación con la presente investigación puesto que existen bases de estudio en el que indica que los agentes curtientes obtenidos de origen vegetal brindan buenos resultados para emplear en el proceso de curtición de pieles, constituyéndose así como una alternativa para disminuir la contaminación en menor grado.
2016	Taday	“Curtición de pieles de cabra con 15% de diferentes curtientes vegetales (mimosa, quebracho y tara)”	El presente estudio tiene por objetivo curtir pieles caprinas con una combinación del 15% de curtientes vegetales (mimosa, quebracho y tara) obteniendo un cuero con buenas características físico-mecánicas y sensoriales, está relacionado porque cuyas investigaciones sirven de base para estudios que se focalicen en reemplazar las sales cromo que comúnmente utilizan en la mayoría de industrias que se dedican a esta labor.
2017	Peña Mauricio	“Investigaciones actuales en el curtido de pieles de animales mayores de abasto”	Esta investigación está directamente vinculado con la investigación a desarrollarse puesto que consiste en buscar estrategias y tecnologías limpias, de manera que garantice un ambiente con menor grado de contaminación.
2018	Alba Javier	“Diseño de un proceso de obtención de ácido húmico por hidrólisis ácida a partir de lombrihumus para la empresa de curtiembre EL AL-CE”	Tuvo como objetivo principal diseñar el proceso de obtención de ácido húmico por hidrólisis ácida empleando como materia prima el humus de lombriz, el cual obtuvo un buen rendimiento del proceso, este estudio sirvió de referencia para realizar la presente investigación.
2018	Barzallo Diego	“Desarrollo de una formulación para la curtición de piel caprina con diferentes concentraciones de ácido húmico y un porcentaje fijo de tara en la empresa el “AL-CE”	Mediante la presente investigación realizó una formulación más idónea para curtir piel caprina utilizando como agentes curtientes diferentes concentraciones de ácido húmico y un porcentaje fijo de tara para la empresa “EL AL-CE” logrando obtener un cuero con muy buenos resultados, es así que en base a ello se ha propuesto realizar la obtención de ácido húmico con fines para la industria de la curtiembre ya que se trata de un curtiente vegetal que podría reemplazar de cierto modo a las sales de cromo que han generado un gran impacto ambiental ocasionando cambios drásticos al suelo, aire y agua.
2018	Puente César	“Aplicación de un proceso de curtido de pieles bovinas sin cromo	El propósito de esta investigación va enfocado con el fin de disminuir el uso de agentes curtientes inorgánicos al reemplazar por oxazolidina y tara, este

	utilizando oxazolidina en combinación con Caesalpinia Spinosa (Tara)”	tipo de investigaciones hoy en día ha contribuido en gran medida para buscar estrategias que permitan contribuir de alguna manera al medio ambiente.
--	---	--

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

2.2 Marco Conceptual:

2.2.1 *Humus de lombriz*

El humus de lombriz es un fertilizante orgánico y ecológico, obtenido por la transformación de residuos orgánicos al ser digeridos por la lombriz roja de California. Producto granular de color café oscuro, con olor característico a húmedo, soluble en agua, de pH neutro, suave al tacto y por contener nutrientes es considerado como un medio regulador y regenerador de suelos proporcionando excelentes resultados para el crecimiento vegetal. (Arévalo, 2014).

Utilizado ampliamente en la agricultura como mejorador de suelos por contener ácidos húmicos y flora bacteriana benéfica, constituyéndose un medio ideal para la retención y suministro de nutrientes a las plantas.

2.2.1.1 *Características físico-químicas y biológicas del humus de lombriz*

Tabla 2-1: Características físico-químicas del humus de lombriz

Características (base seca)	Valor Aproximado
Materia orgánica	40%-60%
Relación C/N	Menor a 15
Humedad	25%-35%
pH	6.5-7.5
Capacidad de intercambio catiónico	Mayo a 60 cmol/kg
Densidad aparente	0,40-0,80 g/mL
Materiales adicionados	Ausente
Ácidos húmicos	Mayor a 4%
Ácidos fulvicos	Mayor a 3%
Ácidos húmicos totales	Mayor a 7%
Color	Café oscuro
Olor	A tierra húmeda
Conductividad eléctrica	5-12 dS/m

Fuente: (BIOAGROTECSA, 2015, p. 2.)

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

Tabla 3-2: Especificaciones microbiológicas del humus de lombriz

Microorganismos	Tolerancia
Benéficos	
Mesófilos aerobios	Mayor a 50 millones UFC/g
Hongos	Mayor a 40 mil UFC/g
Patógenos o indeseables	
Escherichia coli	Menor a 10 NPM/g
Salmonella spp	Ausente en 25 g

Fuente: (BIOAGROTECSA, 2015, p. 2).

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

Existen dos clases de humus:

Humus joven: es aquel que presenta características del recién formado, caracterizado por poseer un color de pardo a negro, recomendado para la extracción de mayor cantidad de sustancias húmicas y por ende el de ácido húmico. Por otro lado, tiene un menor grado de polimerización y está compuesto por ácidos húmicos y fúlvicos.

Humus viejo: por haber transcurrido un largo período de tiempo presenta un tono de morado a rojizo, simplemente influye de forma física en los suelos.

2.2.2 Sustancias Húmicas:

El humus en su composición contiene principalmente sustancias húmicas, las mismas se clasifican según el grado de solubilidad en medios ácidos y básicos en: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas.

Las sustancias húmicas son compuestos de origen orgánico, poseen elevado peso molecular, su color varía desde amarillo-café hasta negro, se originan del proceso de humificación química y biológica de materia orgánica que puede ser de origen animal y vegetal por acción microbiana. (Arévalo, 2014) (HUMINTECH, 2015). Este tipo de sustancias se caracterizan por ser de naturaleza altamente heterogénea, de composición variable y presenta un carácter poli funcional en el que predominan grupos carboxílicos y fenólicos.

En la actualidad estas sustancias han sido estudiadas con mayor énfasis ya que ha tenido alcances importantes en diferentes procesos biológicos mediante su actividad redox, constituyéndose como transportadores y aceptores finales de electrones, además también en el medio ambiente como fuente alternativa en la biorremediación de suelo (degrada compuestos contaminantes) y aire

(regula emisiones de gases de efecto invernadero), permitiendo así contribuir de manera propicia al cambio climático (Arévalo, 2014).

Las sustancias húmicas se clasifican en ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas, a continuación, se describe cada uno de ellos:

2.2.2.1 Ácidos fúlvicos

Los ácidos fúlvicos están constituidos por una serie de compuestos que pueden encontrarse en estado sólido o semisólido, de alto peso molecular debido a los grupos funcionales que se encuentran adheridos a la estructura del ácido, amorfos, de color amarillento y naturaleza coloidal, de fácil dispersión en agua y no precipitables por los ácidos, tiene la capacidad de experimentar floculación en condiciones adecuadas de pH y concentración de las soluciones de cationes no alcalinos (Cerisola, 2015, p. 7) (Manahan, 2007, p. 62).

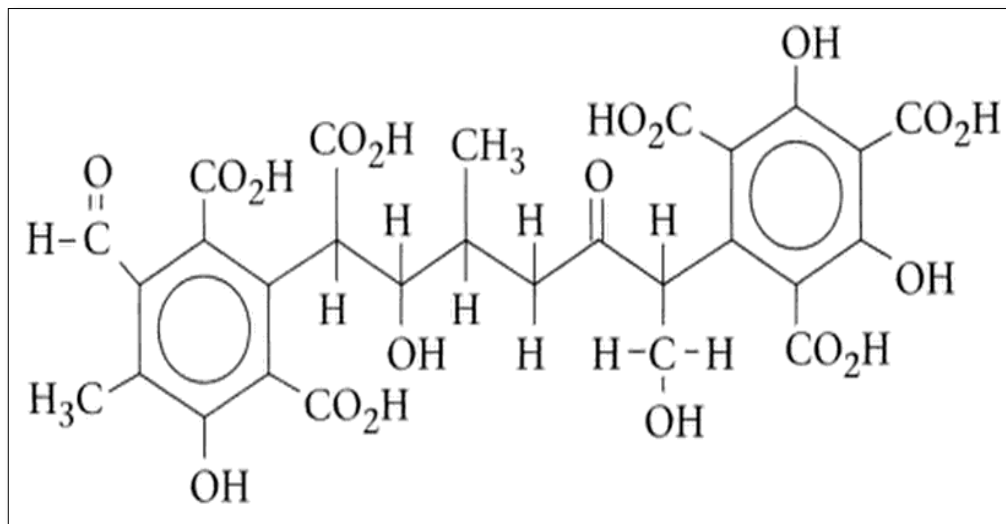


Figura 1-2: Molécula de ácido fúlvico

Fuente: (Manahan, 2007, p. 62).

El ácido fúlvico presenta un peso molecular de 666 g/mol, y su fórmula química se puede representar de la siguiente forma: $C_{20}H_{15}(CO_2H)_6(OH)_5(CO)_2$. Como se puede observar en el gráfico anterior, los grupos funcionales que se encuentran formando parte de la molécula de ácido húmico son: carbonilos, carboxilos, hidróxidos fenólicos e hidróxidos alcohólicos. Adicionalmente también se pueden encontrar grupos metóxilos, pero en niveles muy bajos comparados con los anteriores (Manahan, 2007, p. 62).

2.2.2.2 Ácidos húmicos

Los ácidos húmicos son moléculas complejas orgánicas y representan el principal constituyente de las sustancias húmicas, las cuales a su vez son el componente principal del humus, materia orgánica del suelo. Presentan un color marrón oscuro, generalmente insolubles en agua y en la mayoría de los disolventes no polares, pero de fácil dispersión en soluciones acuosas de los hidróxidos y sales básicas de los metales alcalinos (Cerisola, 2015, p.7).

Los ácidos húmicos ayudan a mejorar la calidad física y química de los suelos, es decir son mejoradores de la tierra, adicionalmente son precursores de la formación de los combustibles fósiles, sin embargo, se puede realizar experimentaciones de floculación mediante el tratamiento de los ácidos o de los demás cationes (Cerisola, 2015, p.7) (Manahan, 2007, pp. 61-62).

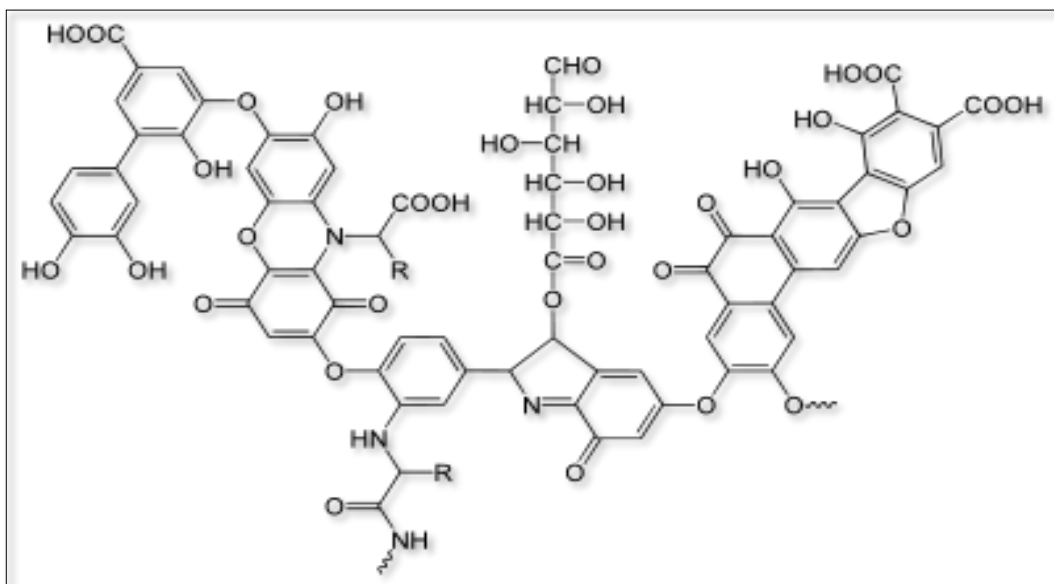


Figura 2-1: Molécula de ácido húmico

Fuente: (Manahan, 2007, p.61)

2.2.2.3 Huminas

Es un grupo de sustancias con alto grado de actividad, constituido entre el 60-80% de la materia orgánica, estables, presentan un comportamiento coloidal y de composición heterogénea y compleja. Se encuentran presente en el humus y al ser tratado con reactivos alcalinos como el hidróxido de sodio o potasio se fraccionan dando lugar a la formación de las huminas que son insolubles y ácidos húmicos y fúlvicos siendo estos solubles (EDAFOLÓGÍA).

2.2.2.4 Proceso de obtención de sustancias húmicas, huminas, ácido húmico y fúlvico

Las sustancias húmicas están constituidas por una combinación de compuestos poliméricos y se pueden definir como polímeros de condensación de compuestos aromáticos y alifáticos que, por medio de procedimientos biológicos, se forman por descomposición de residuos animales y vegetales (Demenech y Peral, p. 10).

El proceso de extracción de dichas sustancias húmicas se lo realiza con un método sencillo de extracción ácido – base. Este proceso se realiza en base a disoluciones fraccionadas de los distintos componentes en medio de pH diferente (Demenech y Peral, p. 10).

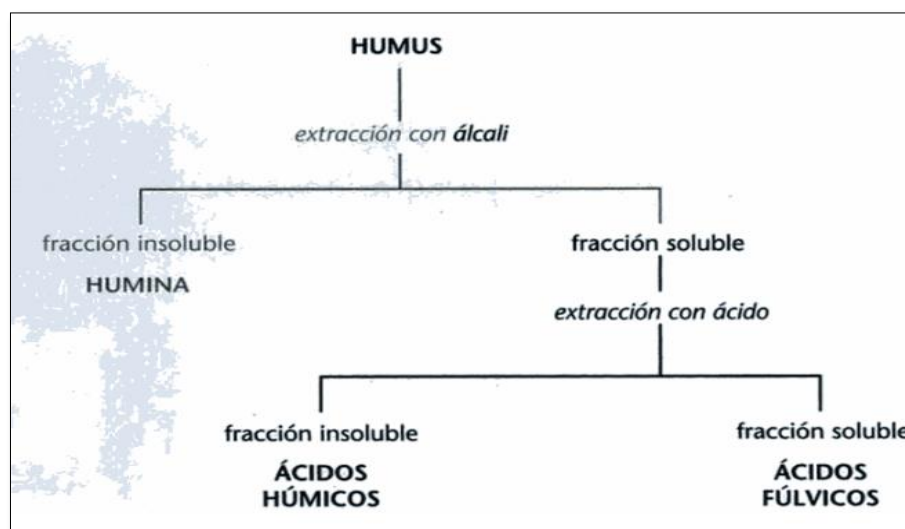


Figura 3-2: Extracción ácido - base de los distintos componentes del humus
Fuente: (Demenech y Peral, p. 10)

Mediante disolución alcalina se puede extraer hasta el 80% de la materia orgánica de los suelos. En un medio básico (pH 13), se disuelven los ácidos húmicos y fúlvicos y precipitan otros compuestos denominados huminas. Los ácidos húmicos se separan de los fúlvicos ajustando el pH, se añade ácido hasta llegar a un pH de 2 a 5, en estas condiciones el ácido húmico precipitará el fúlvico se mantendrá en solución (Demenech y Peral, p. 11).

2.2.3 Industria del Curtido

La industria del cuero es considerada como una de las industrias más antiguas que se ha desarrollado, ingeniándose para convertir la piel putrescible en objetos de mayor valor como es el cuero, el mismo que es destinado para la fabricación de zapatos, maletas, chompas, carteras, marroquinería, etc.,

Las industrias del curtido utilizan como materia prima las pieles procedentes del faenamiento de animales de los camales municipales principalmente de bovinos y caprinos y estas al ser sometidos a diferentes tratamientos con la ayuda de productos químicos se transforman en un material estable denominado cuero. Razón por el cual las empresas que se dedican a esta actividad tratan de controlar al máximo la compra de pieles, ya que esa es la mejor manera de ser competitivas en los procesos posteriores de la cadena de valor (Castro, 2009, p. 67).

Sin embargo, como producto del procesamiento se genera un gran impacto ambiental ocasionando cambios drásticos tanto al agua, suelo y aire debido a la utilización de insumos químicos para llevar a cabo el proceso, dentro de ellos se tiene las sales de cromo que permite efectuar la etapa de curtido y es la que genera mayor contaminación. Por lo que, hoy en día diversos organismos han puesto mayor énfasis respecto a este tema por buscar nuevas estrategias tecnológicas y sostenibles con el propósito de conseguir productos de calidad.

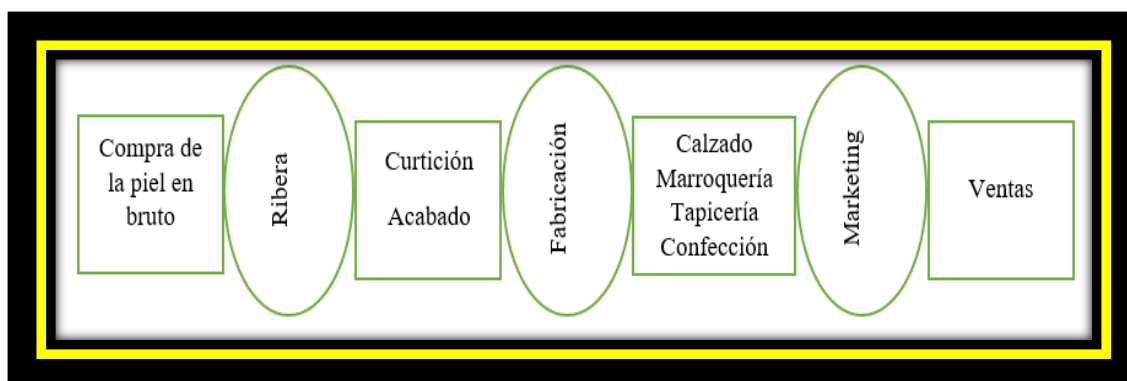


Figura 4-2: Cadena de valor del sector

Fuente: (CEC-FECUR, 2005)

2.2.3.1 Definición de Curtido

El curtido es un proceso mediante el cual se transforma la piel animal putrescible en cuero, mediante algunos tipos de tratamientos de curtición que pueden llevarse a cabo ya sea por curtición mineral o vegetal (Cordero, 2008, p. 110).

2.2.3.2 Tipos de curtido

➤ Curtición mineral

Es aquel proceso que generalmente emplea sales de cromo como agente curtiente para convertir las pieles en un producto de mayor valor como es el cuero, comúnmente es el más utilizado a nivel mundial ya que representa entre el 80-85% del total de producción, sin embargo como

resultado del procesamiento de pieles se ha convertido en un agente contaminante muy agresivo provocando cambios drásticos al aire, suelo y agua y por lo tanto al ser humano (Cordero, 2008, p. 111).

➤ **Curtición vegetal**

Es el proceso que permite curtir pieles utilizando agentes curtientes naturales como los taninos que provienen de plantas como maderas, cortezas de frutas, vainas y hojas. Los taninos más comunes se los extrae de la madera de quebracho (*Schinopsis lorentzii*), madera de Castaño (*Castanea sativa*), vainas de Tara (*Caesalpinia spinosa*), Catechu (*Acacia Catechu*), agalla de roble de China (*Rhustyphina semialata*), Gambier (*Uncaria gambir*), Mirabolano (*Terminalia chebula*), madera de roble (*Quercus sp*), hojas de Sumac (*Rhustyphina coriaria*), y cùpolas de Valonia (*Quercus macrolepis*).

➤ **Ventajas y Desventajas del Curtido Vegetal:**

Tabla 4-2: Ventajas de la curtición vegetal

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Amigable con la naturaleza, lo cual indica que el grado de contaminación es baja	Es más costosa ya que se requiere de personal altamente capacitado para poder llevar a cabo el proceso.
Existen numerosos tipos de taninos en la naturaleza y cada vez van evolucionando en el medio.	De existir hierro presente, fácilmente se pueden producir manchas.
La coloración que se producen en los productos curtidos de manera vegetal es cálidos y presentan un aspecto muy natural.	El color directo puede ocasionar que los cueros terminados se achiquen o quiebren.
Son más cotizados en el mercado por tanto el valor económico es elevado respecto a los cueros curtidos con cromo.	Los colores que se pueden producir son limitados.

Fuente: (Elías, 2017, p. 147).

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

➤ **Curtición Wet – White**

El término Wet -White significa “Curtición Blanca”, consiste en eliminar el cromo de los procesos de curtición de pieles, puesto que para producir cueros mediante el método Wet – White suelen utilizar una combinación de taninos vegetales, sintéticos, minerales y gluteraldehídos obteniendo cueros libres de cromo. Existe una enorme diversidad de cueros fabricados mediante este método, por ejemplo, cueros para tapicería, automóviles, empeines de calzado, entre otras. (Pérez, 2017, pp. 192-193). A continuación, se detallan las ventajas y desventajas:

Tabla 5-2: Ventajas y desventajas de la curtición Wet - White

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Coloración blanca o clara	Costos de producción más elevados si se comparan con el cromo.
Mayor suavidad y rendimiento respecto al curtir con cromo.	Requiere de un control más estricto para obtener un cuero con las características deseadas.
Ligero y agradable al tacto.	

Fuente: (Pérez, 2017, p. 195).

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

La industria automotriz se ha preocupado por implementar un curtido libre de cromo ya que es la principal consumidora de este tipo de cuero.

➤ **Curtición al Aluminio**

Proceso que utiliza sales de aluminio para la curtición de pieles obteniendo una piel curtida de color blanco, opaco y textura suave, pero tiene la desventaja de descurtirse por acción de un simple lavado. Por ser incoloras hoy en día suelen utilizar en la producción de pieles de papelería en combinación con extractos vegetales, aldehídos, ciertas sales de cromo con el fin de mejorar la calidad del producto final (Osorio, 2017, p. 223).

El aluminio es un elemento químico muy diferente al cromo debido a que su alcalinidad va desde un punto neutro hasta 100% básico sobre una gama de pH relativamente estrecha. Agregar sales de oxácidos o hidróxidos estabiliza de cierto modo el complejo de aluminio, dando paso a la curtición sobre una gama más amplia de pH, produciéndose un curtido con mayor estabilidad.

➤ **Curtición al Circonio:**

Es aquel proceso que permite curtir pieles utilizando curtientes de circonio (incolores), brindando un producto con características específicas tales como: cuero blando con corte blanco, buena solidez a la luz, blandura, plenitud, resistencia al lavado y a temperaturas de contracción del orden de los 96 °C. (AVIGAN, 1998, p. 65). Los cueros curtidos con circonio pueden ser teñidos con colorantes iónicos en tonos especialmente limpios y brillantes de manera que resista el envejecimiento. Presenta características similares a un cuero curtido con vegetales

Como resultado final se obtienen cueros muy finos, con un mayor relleno con lo que se vuelven más llamativos, que al teñirlos dan colores más brillantes y más acentuados. En este sentido en particular el circonio supera por una enorme diferencia a los cueros a base de cromo y también a

los de aluminio. Pero los cueros a base de circonio son muy poco usuales y en la actualidad casi no se encuentran (AVIGAN, 1998, pp. 68-69).



Figura 5-2: Piel curtidas a base de circonio

Fuente: (AVIGAN, 1998, p. 70)

Tabla 6-2: Parámetros para la curtición al circonio

PARÁMETROS	
1	Se debe curtir en baños cortos adicionando sal neutra, con el fin de evitar hinchazones ácidas. Esto es debido a que el circonio posee una fuerte formación de hidrólisis.
2	El piquelado se regula con valor bajo de pH (menor a 3).
3	Para conseguir una mayor rapidez de penetración de la curtición es preferible trabajar en baños cortos con procesos no solubles.
4	Colocando un trozo de cuero en agua por un período corto de tiempo es como se realizan los ensayos de penetración del curtiente. Cuando la penetración es incompleta, se genera un espacio interior poco brillante y se debe aumentar el tiempo de tiempo de la curtición.
5	Los cueros se neutralizan con más intensidad y por más tiempo para minimizar los errores de recurtición, teñido y engraso.

Fuente: (AVIGAN, 1998, p. 70).

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

2.3 Hidrólisis Ácida

Consiste en una reacción de doble descomposición como uno de los reactivos, en el que las moléculas de gran tamaño se descomponen en molécula más pequeñas y sencillas, esto quiere decir que, si se representa un cierto compuesto de la forma AB en la que A y B representan átomos o grupos de átomos y se tiene al agua de la siguiente manera HOH, la reacción química de hidrólisis se tiene que representar reversiblemente en la siguiente ecuación: $AB + HOH \leftrightarrow AH + BOH$ (Bradley y Peter, 2016: pp. 234-235).

2.3.1 Hidróxido de Sodio o Potasio:

El hidróxido de sodio y potasio también denominados sosa cáustica y potasa cáustica respectivamente son sales fuertes, consideradas en base a estudios como los extractores más eficientes de sustancias húmicas (ácido húmico y ácido fúlvico), su eficiencia se eleva hasta el 80% según datos empíricos cuantificados. Por esta razón las industrias que se dedican a extraer sustancias húmicas utilizan estas sustancias químicas por el alto rendimiento que se obtiene en los procesos de extracción (Fassbender, 2011, p. 67).

En la actualidad, las sustancias húmicas se utilizan como abonos y mejoradores del suelo, teniendo en cuenta esta finalidad se debe recalcar que el hidróxido de sodio si se lo utiliza en exceso puede ocasionar que la salinidad del suelo se eleve en gran medida perjudicando la fertilidad del mismo, y por ende ocasionará pérdidas a los productores agrícolas a mediano y largo plazo, por otro lado el hidróxido de potasio al ser utilizado para extraer las sustancias húmicas aporta potasio al producto final, el cual es un mineral muy bueno si se quiere enriquecer los suelos para cultivar (Fassbender, 2011, p. 68).

2.4 Ácido Sulfúrico

El ácido sulfúrico es un compuesto químico altamente corrosivo, pertenece a la familia de los ácidos fuertes, de fórmula molecular H_2SO_4 (Douglas et al., 2003: p. 112).

Se utiliza en muchos campos industriales, pero para producir ácido húmico no se lo ha empleado todavía, por lo cual se requiere hacer investigaciones en este campo. Los procesos industriales se dividen en dos tipos de acuerdo a la forma como se utilizan los ácidos, la primera forma es utilizando un ácido concentrado y la segunda forma es utilizando un ácido diluido. Al utilizar ácidos concentrados se obtiene una mayor eficiencia de extracción, pero la desventaja recae en la corrosión que generan dichos ácidos a las aleaciones metálicas de los equipos utilizados en el proceso de producción, como resultado se tienen las siguientes consecuencias: reducción el tiempo de vida útil de los equipos, aumento en el costo de mantenimiento y aumento del costo de producción (Oliva, 2003, p.13).

Por el contrario, al utilizar ácidos diluidos en el proceso de producción no se van a tener problemas de corrosión ni avería de los equipos empleados, el proceso seguirá su marcha sin ninguna contrariedad y el costo de producción se mantendrá estable en el transcurso del tiempo. La única desventaja que surge al utilizar ácido diluido es la reducción de la eficiencia del proceso, aunque

por otro lado el gasto de ácido va a reducir considerablemente ya que es poca la cantidad que se utilizará en la etapa de hidrólisis ácida (Oliva, 2003, p.13).

2.5 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia de absorción infrarroja (IR) es un método que permite medir la excitación vibracional de los átomos alrededor de los enlaces que los conectan la posición de las líneas de absorción depende de la naturaleza de los grupos funcionales presentes y el espectro en su conjunto presenta un perfil característico para cada molécula. Al absorber radiación IR, las moléculas experimentan vibraciones de tensión (ocurre la modificación de la distancia entre átomos) y de deformación (modificación del ángulo de enlace) (Almendros et al., pp: 19-20).

Los espectros IR de las sustancias húmicas y de las macromoléculas en general presentan un perfil sencillo conformado por pocas bandas relativamente anchas, es así que para el caso de ácidos húmicos se debe precisamente a la complejidad de la muestra (solapamiento de las bandas de absorción) y a los enlaces de hidrógeno (ayudan al ensanchamiento de bandas) (Almendros et al., pp: 19-20).

Un espectro de IR se puede observar en una gráfica en función de la absorbancia de luz infrarroja en el eje de las ordenadas y en función de la frecuencia en el eje de las abscisas. La unidad de frecuencia más comúnmente utilizada en los espectros IR son los (cm^{-1}) (Holler et al., 2001: p. 585).

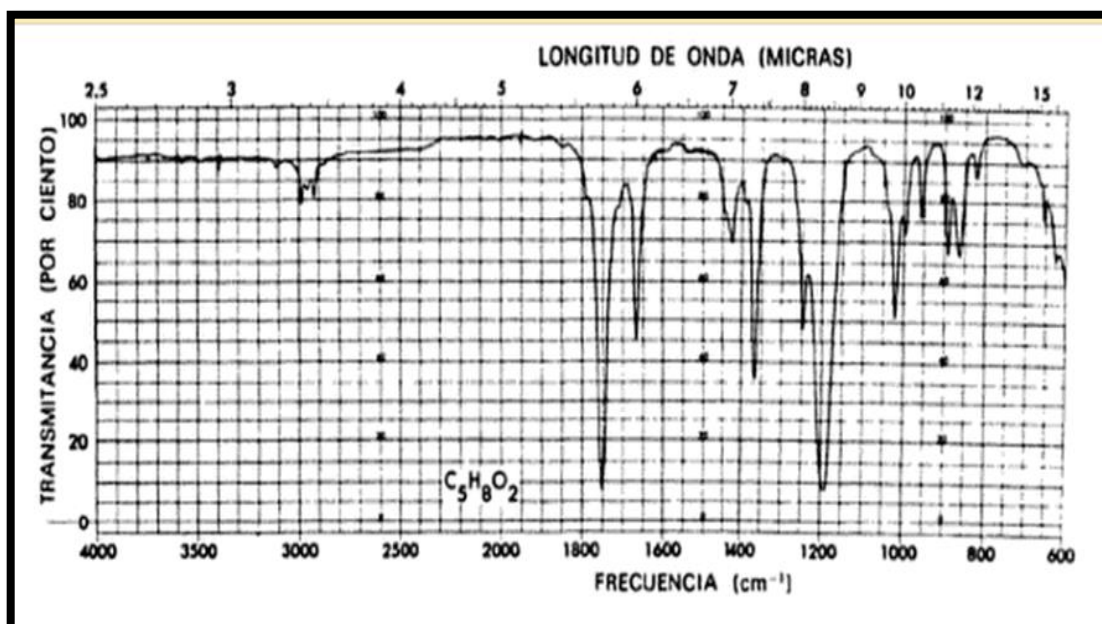


Figura 6-2: Espectro infrarrojo de sustancia problema registrada en una película de líquido puro
Fuente: (Holler et al., 2001: p. 589)

Las relaciones que existen entre los principales picos de absorción para ácidos húmicos es una clara muestra que indica los grados de aromaticidad y poli condensación. A continuación, se indica un cuadro en que se detallan las bandas de absorción de IR para ácidos húmicos:

Tabla 7-2: Bandas de IR y su asignación para ácidos húmicos

Número de onda (cm^{-1})	Asignación de la banda
775-975	Bending fuera del plano del C-H aromático.
1030-1080	Estiramiento C-O-C de éteres aromáticos, carbohidratos y polisacáridos.
1170	Vibraciones del grupo alcohol.
1200-1260	Estiramiento C-OH de grupos aromáticos y estiramiento C-O-C de éteres arílicos y fenoles.
1380-1400	Deformación de los O-H, estiramiento C=O de fenoles, estiramiento anti-simétrico COO^- y deformación C-H en alifáticos.
1440-1460	Deformación C-H alifáticos en ácidos grasos y grasas durante el proceso de compostaje.
1510-1540	Estiramiento C-C de aromáticos, deformación N-H.
1580	Estiramiento C=N en amidas secundarias.
1640-1654	Estiramiento C=C de aromáticos, estiramiento C=O en quinonas, ácidos cetónicos y amidas primarias.
2680-2685	Estiramiento de OH con puentes de H.
2840	Estiramiento asimétrico C-H de $-CH_3$ y $-CH_2-$ en cadenas alifáticas.
2925	Estiramiento C-H alifático (simétrico y asimétrico) de $-C_3$ y $-CH_2-$
3300-3500	Vibraciones de los grupos O-H de fenoles, alcoholes y ácidos carboxílicos y vibraciones de los N-H de amidas y aminas.

Fuente: (Martín, 2011, pp. 12)

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

CAPITULO III

3 METODOLOGÍA

3.1 Hipótesis y especificación de las variables

3.1.1 *Hipótesis General*

- El ácido húmico obtenido del humus de lombriz mediante hidrólisis alcalina y ácida permitirá conseguir resultados que se asemejen a otros agentes curtientes comúnmente utilizados en las curtiembres, con capacidad para curtir pieles.

3.1.2 *Hipótesis Específicas*

- El método de extracción seleccionado permitirá obtener ácido húmico con un pH entre 2.5 – 3, valor ideal para la curtición de pieles.
- Al utilizar ácido sulfúrico en la etapa de hidrólisis ácida brindará un buen rendimiento en el proceso de extracción de ácido húmico.
- Al comparar los resultados obtenidos de ácido húmico con otros agentes curtientes utilizados con más frecuencia en la industria de la curtiembre tendrá la capacidad de curtir pieles animales.

3.1.3 *Especificación de las variables*

- **Variable Independiente**

Temperatura de tratamiento alcalino, de manera que debe mantenerse a 60°C sin importar la cantidad de materia prima que ingresa al proceso ni la concentración de los reactivos.

- **Variable dependiente**

Corresponde a la *capacidad del ácido húmico para curtir pieles (espectroscopia y pH)*, puesto

que esta variable depende de la concentración de los reactivos y de la metodología que se va a emplear para extraer ácido húmico.

Los análisis que corroborarán la capacidad del ácido húmico para curtir pieles son:

Espectrofotometría Infrarroja: Con las pruebas de IR se determinarán los grupos funcionales que se encuentran presentes en el ácido húmico producido y se los comparará con algunos curtientes tradicionales que se encuentran disponibles en el mercado. No se utilizará ninguna norma ya que el ácido húmico no está destinado a utilizarse en el sector agrícola sino en las curtidurías.

Análisis químico: el pH es el parámetro que debe ser analizado puesto que el pH final del ácido húmico debe encontrarse entre 2.5 – 3, ya que en ese intervalo las industrias de Tenería utilizan las sales de cromo trivalente para la curtición de pieles.

3.1.4 Operacionalización de las Variables

Tabla 1-3: Operacionalización de las variables

VARIABLES	CONCEPTO	DIMENSIONES	INDICADORES	VALORACIÓN
Variable dependiente: Capacidad de curtición del ácido húmico	Acido húmico con características de curtición de pieles es decir con un pH ácido en el intervalo de 2,5 - 3, no cumple ninguna norma puesto que no será empleado en el sector agrícola, pero se empleará como agente curtidor	Espectrofotometría Infrarroja: Las pruebas de espectrofotometría proporcionan información de los grupos funcionales presentes en el ácido húmico, el cual permite comparar con otros curtientes disponibles en el mercado, con el fin de predecir su poder curtiente frente a los diferentes tipos de pieles: bovina, vacuna, caprina, etc.	Espectroscopia Infrarroja (IR) Espectroscopia de ultra violeta (UV)	-----
		pH: la medición de pH permite determinar si el producto final cumple con los requisitos preestablecidos.	Valor de pH	2.5 - 3
Variable Independiente Temperatura de tratamiento alcalino: corresponde a la temperatura a la cual se empleará en la primera etapa del proceso de extracción de sustancias húmicas.			Temperatura	60° C

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

3.1.5 Matriz de Consistencia

Tabla 2-3: Matriz de consistencia

TEMA: ESTUDIO PARA LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO HÚMICO POR HIDRÓLISIS ÁCIDA DE HUMUS DE LOMBRIZ UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO, PARA LA INDUSTRIA DE LA CURTIEMBRE.				
PROBLEMA GENERAL		OBJETIVO GENERAL	HIPOTESIS GENERAL	
¿Se podrá sustituir el cromo de la industria de la curtiembre con ácido húmico de pH que oscila entre 2.5 – 3 extraído del humus de lombriz?		Obtener ácido húmico por hidrólisis ácida de humus de lombriz utilizando ácido sulfúrico, para la industria de la curtiembre.	El ácido húmico obtenido del humus de lombriz mediante hidrólisis ácida permitirá conseguir resultados que se asemejen a otros agentes curtientes comúnmente utilizados en las curtiembres, con capacidad para curtir pieles.	
PROBLEMAS ESPECÍFICOS	OBJETIVOS ESPECIFICOS	HIPÓTESIS ESPECÍFICAS	VARIABLES ESPECÍFICAS	MÉTODOS DE ANÁLISIS
<p>¿El ácido húmico tendrá la capacidad de curtir pieles?</p> <p>¿Cuál será la eficiencia del ácido húmico como agente curtidor?</p> <p>¿Cuáles son las características principales de las pieles curtidas con ácido húmico?</p>	<p>Realizar la caracterización fisicoquímica y biológica del lombríhumus utilizado como materia prima.</p> <p>Identificar las variables y parámetros del proceso para la obtención de ácido húmico.</p> <p>Realizar la caracterización correspondiente del ácido húmico obtenido mediante espectroscopia infrarroja.</p> <p>Comparar los parámetros del ácido húmico obtenido a base de ácido sulfúrico con el curtiente a base de cromo, el cual es el más utilizado en la actualidad.</p>	<p>El método de extracción seleccionado permitirá obtener ácido húmico con un pH entre 2.5 – 3, valor ideal para la curtiición de pieles.</p> <p>Al utilizar ácido sulfúrico en la etapa de hidrólisis ácida brindará un buen rendimiento en el proceso de extracción de ácido húmico.</p> <p>Al comparar los resultados obtenidos de ácido húmico con otros agentes curtientes utilizados con más frecuencia en la industria de la curtiembre tendrá la capacidad de curtir pieles animales.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Espectroscopia Infrarroja - Espectroscopia de ultra violeta - pH 	<p>IR</p> <p>UV</p> <p>Potenciométrico</p>

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

3.2 Tipo y diseño de la investigación

3.2.1 Tipo de Investigación

Método deductivo: con la ayuda de este método se llevan a cabo estudios desde lo general direccionándolos hacia lo particular, gracias a esta característica se pudo cuantificar la cantidad de nutrientes esenciales contenidos en el abono de lombriz, valores que resultan indispensables conocer para determinar el rendimiento del proceso. Al mismo tiempo, la caracterización realizada a la materia prima permite comprobar el cumplimiento de los estándares de calidad estipulados en la normativa RD 824 y NTE INEN 211 para este tipo de productos. Los valores dentro de la norma avalan el procedimiento a realizarse dentro de este proyecto investigativo.

Método inductivo: para elaborar ácido húmico con características para la industria de la curtiembre se debe disponer de una metodología específica con la que se pueda obtener un producto de calidad, para lo cual se requiere investigar en diferentes bibliografías. El producto final no requiere reflejarse dentro de una normativa ya que es un producto que se va a incursionar por primera vez dentro de la rama de la curtiembre, lo que si requiere es una comparación de sus grupos funcionales con los del cromo ya que es el curtiente que se desea reemplazar en el mundo actual.

Método experimental: este método requiere la intervención de elementos tecnológicos e instrumentos específicos que faciliten la obtención de valores empíricos al momento de realizar los ensayos de caracterización del producto o la materia prima, con el único objetivo de corroborar que dichos elementos se encuentren dentro de la norma correspondiente. Con este método se facilita el diseño del procedimiento que se va a seguir para obtener el producto final con los parámetros preestablecidos deseados.

3.2.2 Diseño de la Investigación

La presente investigación es completamente de carácter experimental ya que se va a producir ácido húmico utilizando ácido sulfúrico, para lo cual se requieren varios ensayos de laboratorio para determinar la metodología y la relación de los reactivos con la materia prima a utilizar. Dentro de los resultados obtenidos en los análisis respectivos se aprobará o se descartará la hipótesis establecida.

A continuación, se detalla el diagrama de flujo del proceso de extracción de ácido húmico:

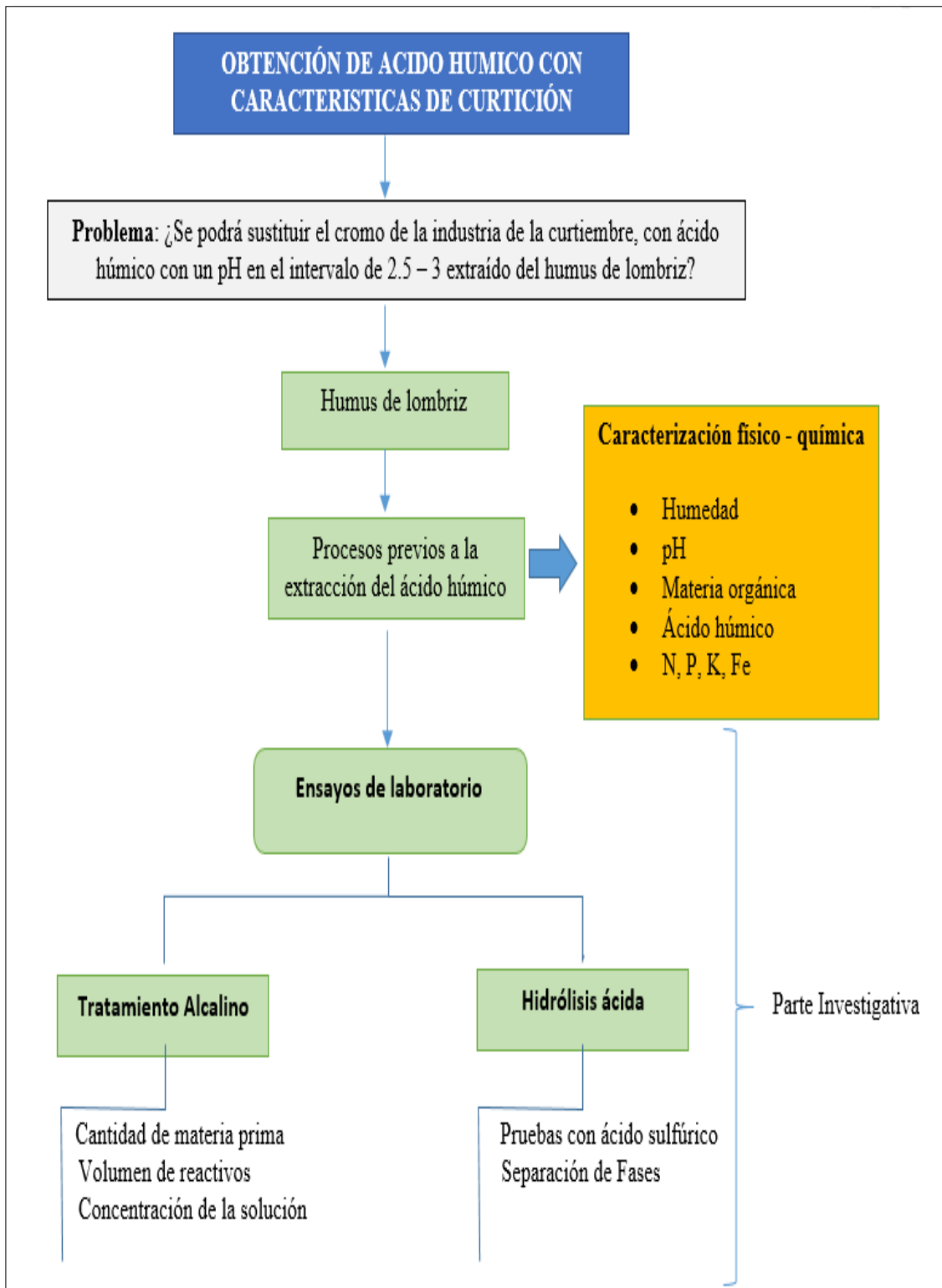


Gráfico 1-3: Proceso de extracción de ácido húmico

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

Proceso de extracción de ácido húmico a escala piloto:

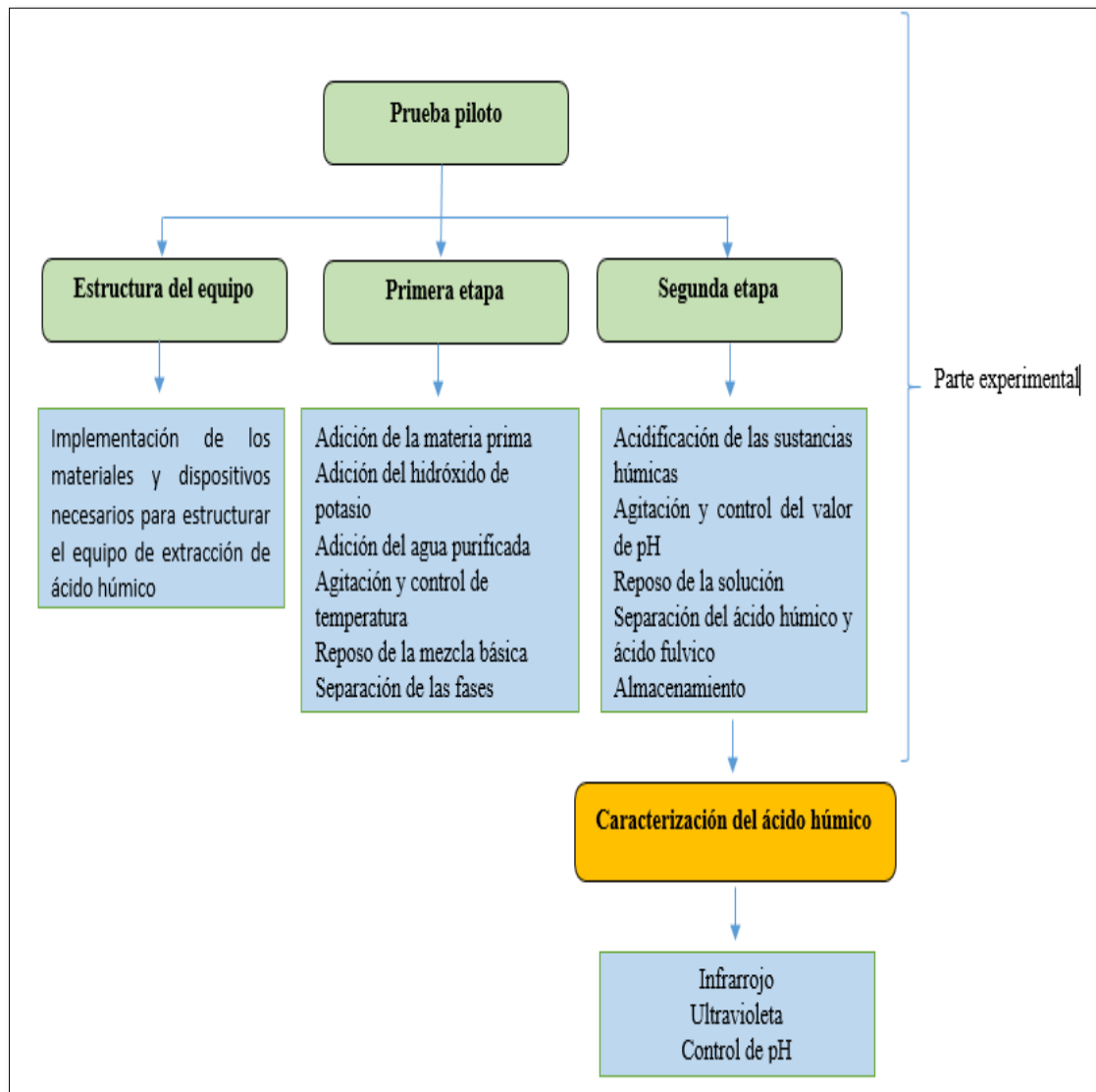


Gráfico 2-3: Representación del procedimiento de obtención de ácido húmico
Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

3.3 Unidad de Análisis

La unidad a analizarse en el presente trabajo de investigación es el ácido húmico, es decir el producto final con características para la industria de la curtiembre ya que es el elemento que se pretende utilizar como una alternativa al método de curtición más utilizado en la actualidad para reemplazar las sales de cromo.

3.4 Población de Estudio

Para realizar los estudios correspondientes como población de estudio se tomó las muestras de humus de lombriz de marca “bichiabono” adquirido en una casa comercial de fertilizantes de la ciudad de Ambato, la cantidad de la materia prima requerida es conforme a la formulación a emplear.

3.5 Tamaño de la muestra

Con el fin de conseguir que el ácido húmico sea un producto de calidad se llevó a cabo mediante 3 tratamientos y 12 ensayos en el que se fue variando la cantidad de materia prima y la dosificación de los reactivos químicos, es así que se constituye 15 unidades experimentales de muestras de humus para ensayos a nivel de laboratorio y una unidad a escala piloto. La muestra se toma de acuerdo a la cantidad requerida.

3.6 Selección de la muestra

Para la selección de la muestra de humus de lombriz se realizó en función de la calidad del abono, puesto que la materia prima a emplear debe cumplir con parámetros físico-químicos y biológico acorde a la norma NTE INEN 211. Abonos o fertilizantes, mediante el procedimiento siguiente:

- Verificar que la materia prima sea un humus joven mediante la observación, el cual debe poseer un color de pardo a negro característico de este tipo de humus e ideal para llevar a cabo la presente investigación.
- El abono seleccionado es llevado al laboratorio para realizar los diferentes ensayos para la obtención de ácido húmico y posteriormente a escala piloto.

3.7 Desarrollo Experimental

Para llevar a cabo el desarrollo del experimento como tal en el presente trabajo investigativo se debe mencionar en donde se va a proceder, es decir su localización, también hay que recalcar los equipos necesarios, el proceso experimental para extraer el ácido húmico del humus de lombriz y las caracterizaciones a realizar al producto terminado

3.7.1 Localización del trabajo de titulación

El presente trabajo de titulación fue realizado en la industria de cueros “EL AL-CE”, situado en el cantón Guano, parroquia el Rosario en las calles José Rodríguez 103 y León Hidalgo perteneciente a la provincia de Chimborazo, a 6 km de la ciudad de Riobamba.

La industria tiene sus inicios en el año de 1989 por el Ing. César Arturo Punte Guijarro propietario y gerente general de la empresa. Inicialmente se curtían cueros pequeños que provenían de cabras y borregos, pero al cabo de dos años se empezó con el procesamiento de cueros procedentes de ganados bovinos y también se inició con la confección de prendas de vestir a base de cuero. A partir de esto la empresa ha ido consolidándose en el mercado como una empresa líder en cuanto a calidad.

Tabla 3-3: Coordenadas de la localización del trabajo de titulación

Punto	Coordenadas UTM		
	X	Y	Altura
1	762057	9821861	2727
2	762075	9821861	2726
3	762085	9821861	2725
4	762084	9821822	2729
5	762045	9821828	2724

Fuente: Coordenadas UTM según proyección DATUM WGS-84 Zona 17 Sur.

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.



Figura 1-3: Localización geográfica de la industria de cueros “EL ALCE”

Fuente: Google Maps, 2019.

3.7.2 *Materiales, equipos y sustancias químicas*

3.7.2.1 *Materiales*

- 2 tachos de 30 L de capacidad con tapa
- 1 tacho de 60 L de capacidad con tapa
- 1 tacho de 90 L de capacidad con tapa
- 1 olla grande
- Un quemador industrial
- Un taladro
- Una paleta de agitación
- Una extensión de 3 metros
- Un tanque de gas
- Un termómetro
- 2 baldes con medida
- 3 vasos de precipitación de 1000 ml
- Un embudo
- Un termómetro
- Una varilla de agitación
- 4 vasos de precipitación de 100 ml
- Un reverbero
- Una malla metálica
- Una pera de succión
- Tres pipetas graduadas
- Una espátula
- Papel filtro
- Papel aluminio
- Tres embudos de vidrio
- 3 agitadores magnéticos
- 3 pastillas de agitación

3.7.2.2 *Equipos*

- Balanza analítica
- pH – metro
- Espectrofotómetro IR

- Espectrofotómetro UV
- Bandeja de secado

3.7.2.3 *Sustancias químicas*

- 2.69 Kg de hidróxido de potasio
- Ácido sulfúrico 3 M
- 24 Kg de Humus de Lombriz
- 240 L de agua purificada
- Agua destilada

3.7.3 *Procedimiento experimental*

3.7.3.1 *Obtención de ácido húmico a nivel de laboratorio*

Procedimiento a nivel de laboratorio:

Las pruebas efectuadas a nivel laboratorio se basan en técnicas de extracción de ácido húmico por hidrólisis ácida establecidos en algunas bibliografías, el cual permite determinar la cantidad más idóneo de materia prima y de reactivos a emplear.

La obtención de ácido húmico involucra 4 etapas importantes a seguir tales como: caracterización de la materia prima, hidrólisis alcalina, tratamiento ácido y caracterización de ácido húmico, a continuación, se describe cada una de ellas:

➤ **Caracterización del humus de lombriz (materia prima)**

Para verificar que el humus de lombriz empleado como materia prima para el proceso de extracción de ácido húmico se encuentre en estado óptimo se realizó la caracterización físico – química, en el cual se determinó el pH, porcentaje de humedad y materia orgánica presentes como datos principales, adicionalmente se realizó el análisis de elementos como: nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio y hierro con la finalidad de comprobar que la materia prima cumple con las normas de calidad estipuladas en la NTE INEN 211:1998. ABONOS O FERTILIZANTES. TOLERANCIAS.

Dentro de este punto también se realizó la caracterización microbiológica de la materia prima, en el que se determinó Salmonella y Escherichia Coli en base a las Normas Oficiales Mexicanas NMX-FF-109-SCFI-2008.

A continuación, se detallan las técnicas empleadas para determinar cada uno de los parámetros establecidos por la norma.

Tabla 4-3: Determinación de pH de la materia prima (humus de lombriz)

MATERIALES Y REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULOS
MATERIALES: pH-metro 2 vasos de precipitación Agua destilada Varilla de agitación	Encender el pH-metro y esperar hasta estabilizar. Preparación de muestra: colocar una determinada cantidad de humus en un vaso de precipitación, añadir agua destilada y agitar la mezcla. Introducir el electrodo del pH-metro primero en el vaso con agua destilada y luego en la mezcla de humus y agua destilada. Esperar hasta que se estabilice y anotar los resultados. Repetir el mismo procedimiento por 2 ocasiones utilizando diferentes muestras de humus.	Lectura directa

Fuente: Norma AOAC 984.15: Determinación de pH.

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

Tabla 5-3: Determinación de humedad de la materia prima (humus de lombriz)

MATERIALES Y REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULOS
<p>MATERIALES</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Mufla ➤ 3 crisoles ➤ Una espátula ➤ Una pinza ➤ Balanza analítica ➤ Desecador 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Colocar un crisol limpio y vacío en la mufla a una temperatura de 130 °C por 45 min. ➤ Retirar el crisol y colocar de inmediato en el desecador por 30 min aproximadamente, hasta alcanzar la temperatura ambiente. ➤ Pesar el crisol. (Repetir el mismo procedimiento hasta conseguir un peso constante). (Peso A). ➤ Agregar 4 g de humus en el crisol tarado y pesar de nuevo. (Peso B) ➤ Introducir el crisol con la muestra en la mufla por 45 min a una temperatura de 130 °C. ➤ Una vez transcurrido el tiempo retirar el crisol y colocar en el desecador por 30 min. ➤ Pesar cuando esté frío. ➤ Repetir el mismo procedimiento hasta que el crisol con la muestra mantenga un peso constante un peso constante. (Peso C) ➤ Realizar los respectivos cálculos <p>NOTA 1: Este procedimiento es individual para una sola prueba.</p> <p>NOTA 2: Se recomienda hacer un total de tres pruebas con diferentes muestras para corroborar la veracidad de los datos.</p>	<p>Para determinar el porcentaje de humedad se aplica la siguiente fórmula:</p> $\%H = \frac{(B - A) - (C - A)}{(B - A)} \times 100$ <p>Dónde:</p> <p>A: Peso del crisol tarado, (g).</p> <p>B: Peso del crisol tarado + la muestra húmeda, (g).</p> <p>C: Peso del crisol + la muestra seca, (g).</p>

Fuente: Guía de laboratorio de tratamiento de residuos sólidos de la ESPOCH, 2018.

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

Tabla 6-3: Determinación de materia orgánica de la materia prima (humus de lombriz).

MATERIALES Y REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CALCULOS
<p>MATERIALES</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Matraz Erlenmeyer de 500 ml ➤ Bureta de 25 ml ➤ Pipeta volumétrica de 10 ml ➤ Probeta de 50 ml <p>REACTIVOS</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Dicromato de potasio 1.0 M ➤ Sulfato ferroso 0.5 N ➤ Indicador de difenilamina ➤ Ácido sulfúrico concentrado ➤ Ácido fosfórico concentrado ➤ Fluoruro de sodio 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Pesar 0.5 g de humus y colocar en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. ➤ Añadir 10 ml de dicromato de potasio 1 M con la pipeta volumétrica, agitar. ➤ Utilizar una probeta para añadir 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitar cuidadosamente durante 1 min y dejar reposar 30 minutos o hasta que se haya enfriado. ➤ Añadir 200 mL de agua, agitar y dejar enfriar. ➤ Agregar 10 ml de ácido fosfórico, 0,1 g de fluoruro de sodio y de 20-25 gotas de indicador difenilamina. ➤ Se titula con sulfato ferroso 0.5 N fresco. Este material se oxida con facilidad y cambia su normalidad <p>Nota: Si el consumo de la solución ferrosa en la titulación de la muestra es menor que 4 ml, deberá repetirse la determinación con una muestra más pequeña, ya que es probable que la oxidación de la materia orgánica en esta muestra de abono no haya sido completa. La presencia de materiales reductores como cloruros, hierro ferroso, manganeso, manganoso, etc., dan resultados altos. Si se sospecha la presencia de cloruros en el suelo, añadir al ácido sulfúrico 25 g/l de sulfato de plata.</p> <p>Para hacer la valoración de la solución de sulfato ferroso, se corre una prueba en blanco (todos los reactivos, sin abono) y se obtiene el valor de B de la siguiente ecuación. El dicromato de potasio es una sustancia patrón primaria por lo que la titulación del blanco sirve para estandarizar simultáneamente al reductor. Con el empleo de la fórmula siguiente no es necesario calcular específicamente la normalidad.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Fórmula para determinar el % de M.O $\%M.O. = 10 \left(1 - \frac{M}{B} \right) \times 1.34$ <p>Dónde: M: ml de sulfato ferroso gastados en la muestra problema. B: ml de sulfato ferroso gastados en el blanco</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Cálculo del factor: $(1.0 N) \times \frac{12}{4000} \times \frac{1.72}{0.77} \times \frac{100}{0.5} = 1.34$ <p>Dónde: 1.0: Normalidad del dicromato de potasio. 12/4000: Peso mili equivalente del carbono. 1.72: Factor de transformación de carbón en materia orgánica. 0.77: Factor de recuperación de 77% determinado por Walkey 0.5: Peso de la muestra.</p> <p>Nota: Si el peso de la muestra analizada es diferente a 0.5 g sustituir el peso del abono analizado en la ecuación anterior para encontrar el factor correspondiente para calcular el porcentaje de materia orgánica.</p>

Fuente: Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales: APHA.

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

Tabla 7-3: Determinación de nitrógeno total presente en la materia prima

MATERIALES Y REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULOS
<p>MATERIALES:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Reactor DRB200 ➤ 1 Embudo ➤ 1 Agitador magnético ➤ 2 vasos de precipitación ➤ 3 tubos de ensayo <p>REACTIVOS:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Ácido sulfúrico 0.1 M 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Encender el reactor DRB200 y calentar a 105 °C. ➤ Mediante un embudo, añadir el contenido de un sobre de reactivo de per sulfato de nitrógeno total en polvo a dos tubos de reactivo de digestión de hidróxido de nitrógeno total RA. ➤ Añadir 0.5 ml de muestra a un tubo (esta es la muestra preparada). Añadir 0.5 ml de agua desionizada incluida en el kit a otro tubo (este es el blanco del reactivo). Utilizar únicamente agua sin ningún tipo de sustancias que contengan nitrógeno como alternativa para el agua desionizada provista. ➤ Tapar ambos tubos. Agitar vigorosamente durante al menos 30 segundos para mezclar. El reactivo de per sulfato puede no disolverse completamente al agitar, pero no afectará a la precisión. Calentar los tubos en el reactor durante 30 minutos. ➤ Empleando dediles, sacar inmediatamente los tubos calientes del reactor. Enfriar los tubos a temperatura ambiente. ➤ Seleccionar el test. Colocar el protector de luz en el compartimiento N° 02 de la cubeta. ➤ Destapar los tubos digeridos y añadir el contenido de un sobre A de reactivo de nitrógeno total (TN) en polvo a cada tubo. ➤ Tapar los tubos y agitar durante 15 segundos. ➤ Seleccionar en la pantalla el símbolo de temporizador y pulsar OK. Comienza un período de reacción de 3 minutos ➤ Cuando suene el temporizador, destapar los tubos y añadir un sobre B de reactivo TN en polvo a cada tubo. ➤ Tapar los tubos y agitar durante 15 segundos. El reactivo no se disolverá completamente. Esto no afectará a la precisión. La solución tomará un color amarillo ➤ Seleccionar en la pantalla el símbolo de temporizador y pulsar OK. Comienza un período de reacción de 2 minutos. ➤ Después de que suene el temporizador, destapar los tubos C de reactivo TN y añadir 2 ml de muestra digerida y tratada a un tubo. Añadir 2 ml de blanco de reactivo digerido y tratado al otro tubo C de reactivo TN. ➤ Tapar los tubos e invertirlos 10 veces para mezclar. Aplicar inversiones lentas y cuidadosas para conseguir una completa recuperación. Los tubos estarán calientes al tacto. ➤ Seleccionar en la pantalla el símbolo de temporizador y pulsar OK. Comienza un periodo de reacción de 5 minutos. El color amarillo se intensificará 	<p>Lectura directa</p>

Fuente: Norma INEN 2025:2013. Fertilizante, Determinación de nitrógeno total.

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

Tabla 8-3: Determinación de potasio presente en la materia prima (humus de lombriz)

MATERIALES Y REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULOS
<p>MATERIALES:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Balanza analítica ➤ Plancha eléctrica de calentamiento ➤ Matraz volumétrico de 100 ml ➤ Matraz volumétrico de 1000 ml ➤ Pipeta de 25 ml ➤ Pipeta de 50 ml ➤ Papel filtro ➤ Bureta de 25 ml ➤ Matraz Erlenmeyer de 125 ml ➤ Cilindro graduado de 5 ml <p>REACTIVOS:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Solución al 37% de formaldehído ➤ Hidróxido de sodio al 20% ➤ Sodio tetrafenil boro ➤ Cloruro de zerifán ➤ Amarillo de Clayton ➤ Oxalato de amonio 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Tomar una muestra representativa de material orgánico y no exponerlo a la humedad del ambiente. ➤ El material que sea utilizado en la caracterización debe estar limpio, sin rastros de humedad y exento de cualquier tipo de contaminación ➤ La caracterización se realizó por duplicado utilizando la misma muestra representativa. ➤ Pesar 2,5 g de muestra y colocar en un frasco volumétrico de 250 ml. ➤ Agregar 50 ml de oxalato de amonio. ➤ Agregar 125 ml de agua destilada o purificada. ➤ Colocar la solución en la superficie de la plancha eléctrica y hervirla por aproximadamente 30 min. ➤ Dejar enfriar la solución y diluir con agua destilada. ➤ Pasar la difusión por papel filtro. ➤ Añadir una alícuota de 15 ml de la solución filtrada a un frasco volumétrico y conjuntamente con 2 ml hidróxido de potasio y con 5 ml de la solución de formaldehído al 37%. Agitar. ➤ Colocar 1 ml de sodio tetrafenil boro por cada 1,5 mg de óxido de potasio que se espera tener en la alícuota. ➤ Disolver el volumen con agua destilada y agitar. ➤ Dejar en reposo por aproximadamente 10 minutos y después filtrar con papel filtro. ➤ Colocar 50 ml de la solución filtrada a un matraz Erlenmeyer y agregar de 6 a 8 gotas de amarillo de Clayton ➤ Titular el exceso de sodio tetrafenil boro con la solución estándar de cloruro de zerifán hasta alcanzar el punto final de la titulación. 	<p>Para calcular el contenido de óxido de potasio en la muestra de humus se procede a utilizar la siguiente formula:</p> $K_2O = (B - W) \times P$ <p>Dónde:</p> <p>K_2O: Cantidad de óxido de potasio B: Volumen de sodio tetrafenil boro en ml W: Volumen del cloruro de zerifán P: Factor calculado (multiplicado por dos si se utiliza una muestra de 1,25 g)</p>

Fuente: Norma INEN 2025:2013. Fertilizante, Determinación de nitrógeno total.

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

➤ **Hidrólisis alcalina**

Una vez comprobado que la materia prima cumple con los requisitos se pesó 15 g de humus de lombriz y 1,68 g de KOH y se colocó en un vaso de precipitación de 300 ml, a esta mezcla se añadió 150 ml de agua.

Posteriormente el vaso de precipitación se llevó a baño María, para lo cual se colocó en el interior de un recipiente de manera que el calor suministrado sea de forma indirecta sin afectar las características que presenta, logrando así conseguir que la mezcla alcance a los 60°C, puesto que a ese valor hay mayor extracción de sustancias húmicas y por lo tanto de ácido húmico. Cabe mencionar que la temperatura de la mezcla debe mantenerse constante a 60°C por 2 h.

Habiendo alcanzado la temperatura deseada se procedió a efectuar la agitación de la mezcla durante dos horas, ya que en ese tiempo permite extraer las sustancias húmicas presentes en el humus de lombriz y posteriormente el ácido húmico. Una vez transcurrido el tiempo preestablecido se apagó el fuego y el recipiente se tapó herméticamente de manera que no ingrese oxígeno al interior del vaso de precipitación.

La mezcla se dejó en reposo por un tiempo mínimo de 4 horas para que se sigan extrayendo las sustancias húmicas, se puede dejar más tiempo en reposo incluso un día completo, pero no menos de 4 horas caso contrario no se obtendrán los resultados esperados.

Luego de haber concluido el tiempo de reposo se midió el pH de la mezcla homogénea, el cual debe encontrarse en 13 ya que es considerado el valor ideal para la extracción de mayor cantidad de sustancias húmicas que se encuentra presente en el humus de lombriz. Adicionalmente se debe constatar que la solución se encuentre en estado homogéneo, de no estarlo, lo ideal es llevarla nuevamente a agitación por un período medio de tiempo.

Se procedió a separar las fases en el cual se pudo observar que en el fondo del recipiente se precipitaron las huminas y arcillas y en la parte superior la fracción líquida siendo este objeto de estudio para la presente investigación debido a que ahí se encuentran las sustancias húmicas requeridas para la acidificación.

➤ **Tratamiento ácido**

La parte líquida obtenida se sometió a tratamiento ácido empleando 17 ml de ácido sulfúrico 3 M, la solución ácida se añadió lentamente a la mezcla y a la vez para que se produzca la reacción se agitó, a medida que se va agregando se tomó una muestra de esta mezcla con el fin de comprobar el pH que va alcanzando la solución hasta llegar a un rango que oscile entre 2.5 – 3.

Habiendo conseguido el pH requerido se procedió a sellar herméticamente el recipiente y dejar en reposo por 4 horas, en este lapso de tiempo el ácido fúlvico se separará del ácido húmico. El ácido húmico por ser insoluble a pH ácido desciende hacia la parte inferior del recipiente el cual presenta color negro, mientras que el ácido fúlvico se encuentra en la parte superior como un líquido de color amarillo. Cabe indicar que el ácido húmico es sólido, pero a la vez se encuentra formando una especie de emulsión con el fúlvico por lo que la separación se debe realizar con mucho cuidado sin estar agitando el tanque innecesariamente.

A fin de que el producto conserve las características de curtición sin alterar su composición se realizó el respectivo envasado y el sellado hermético

➤ **Caracterización de ácido húmico por espectroscopia infrarrojo**

Una vez obtenido el ácido húmico se realizó las respectivas pruebas mediante el método de espectroscopia infrarrojo, de manera que permita determinar los valores de los diferentes picos de absorción para identificar los grupos funcionales presentes en el mismo. Como referencia se utilizó la norma NTE INEN 211 y el Real Decreto 824 sobre productos fertilizantes.

Adicionalmente se realizó análisis de muestras de tara y de sulfato de cromo, esto con el propósito de verificar y comparar si los valores de los picos de absorción se asemejan al del producto obtenido.

Además, para verificar si el ácido húmico obtenido es realmente un ácido se midió el pH mediante potenciometría, en el que debe encontrarse en un rango que oscile entre 2.5 – 3, considerado como valor ideal para la curtición de pieles.

3.7.3.2 Obtención de ácido húmico a nivel piloto

Los ensayos de laboratorio se constituyen una parte fundamental del presente estudio ya que permiten determinar los mejores resultados, es así que, para efectuar la extracción de ácido húmico a escala piloto se mantiene las condiciones, parámetros y variables considerados a nivel de laboratorio. El escalamiento del proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto se sustenta en un modelo de tipo empírico, es decir basado en la experimentación. A continuación, se indica el escalamiento correspondiente para la extracción de ácido húmico a escala piloto, estos cálculos son obtenidos mediante una regla de tres simple:

Tabla 9-3: Escalamiento del proceso de obtención de ácido húmico a nivel de piloto

Componentes	Formulación a nivel de laboratorio		Formulación a escala piloto	
	Cantidad	Unidad	Cantidad	Unidad
Humus de lombriz	15	g	24	kg
Agua purificada	164,2	ml	262,7	L
Hidróxido de potasio (KOH)	1,68	g	2,69	kg
Ácido sulfúrico al 96%	5,2	g	8,33	kg

Fuente: Solis Torres, Edwin, 2019.

El porcentaje de escalamiento se determina en base al siguiente criterio: se considera una base de cálculo de 100 kg de materia prima y se calcula mediante una regla de tres simple tal como se indica a continuación:

Determinación de porcentaje a nivel de laboratorio:

100 kg de materia prima	→	100%
0,015 kg de materia prima	→	x %
$x = 0,015\%$		

Determinación de porcentaje a nivel piloto:

100 kg de materia prima	→	100%
24 kg de materia prima	→	x %
$x = 24\%$		

Como se puede observar el porcentaje de escalamiento del proceso de obtención de ácido húmico es muy significativo, es decir que al escalar de 0,015 kg de materia prima utilizado para pruebas de laboratorio y llevarlo a 24 kg de materia prima empleado a escala piloto existe una variación del 23,98%.

CAPITULO IV

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados:

Como se mencionó en el capítulo anterior la presente investigación se llevó a cabo en 4 etapas, pero adicional a ello se realizó la cuantificación del % de ácido húmico de la materia prima, cuyos resultados se discutirán a continuación:

4.1.1 Determinación de porcentaje de ácido húmico de la materia prima

Previo a la caracterización de la materia prima se realizó la determinación del porcentaje de ácido húmico, puesto que según bibliografía existen dos tipos de humus, el humus viejo y el humus joven, este último siendo de gran interés para el presente estudio debido a que posee un mayor % de ácido húmico y fúlvico.

Tabla 1-4: Resultados de la determinación de % de ácido húmico de la materia prima

Parámetro	Método	Resultados	Unidad	Límite de cuantificación
Ácido húmico	Real Decreto 1110M991 (Wakley & Black 1934) (Volumétrico)	0,67	%	-

Fuente: Laboratories Testiag & Consultiag.

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

De acuerdo al resultado que se muestra en la tabla 1-4 indica que el humus de lombriz de marca comercial “bichiabono” posee en su composición el 67% de ácido húmico, en este caso no existe un límite de cuantificación que permita determinar su valor máximo o mínimo, sin embargo, el valor obtenido es considerable. Adicionalmente para verificar si el tipo de humus a emplear es realmente un humus joven se realizó mediante una simple observación, en el que se vio que la muestra de humus presentaba una coloración de pardo a negro característico de este tipo de humus.

4.1.2 Caracterización de la materia prima

En la caracterización del humus de lombriz se obtuvo los resultados de parámetros físico-químicos tales como: pH, humedad, cantidad de materia orgánica, entre otros parámetros y microbiológicos como la salmonella y Escherichia Coli, tal como se describe en las tablas 2-4 y 3-4:

Tabla 2-4: Caracterización físico-química del humus de lombriz obtenido de marca comercial

Parámetros	Unidad (%)		Cumplimiento de los parámetros
	Humus de lombriz “Bichiabono”	Normativa NTE INEN 211	
Nitrógeno	2.53	4 o menos	si
Fósforo	0,1	4 o menos	si
Potasio	1,2	4 o menos	si
Calcio	0,99	0.28	si
Magnesio	0.27	0.33	si
Hierro	0.04	0.05	si
Materia Orgánica	35,8	35 - 45	si
Humedad	35.5	35 - 40	si
pH	7.3	7 – 8.5	si

Fuente: norma NTE INEN 211. FERTILIZANTES. Tolerancias

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

Conforme a la tabla 2-4 indica que el humus de lombriz seleccionado para la extracción de ácido húmico cumple a cabalidad con los valores establecidos en la norma NTE INEN 211 abonos o fertilizantes, por lo tanto, es una materia prima ideal para llevarla a proceso.

Tabla 3-4: Caracterización microbiológica del humus de lombriz “bichiabono” comercial

Parámetros	Método	Límite de tolerancia	Resultado
Salmonella UFC/25 g	Reveal 2.0	Ausente en 25 g de producto.	Negativo
Escherichia Coli UFC/g	Siembra en masa	≤ 1000 NMP por g en base seca	Ausencia

Fuente: NMX-FF-109-SCFI-2008, p. 9.

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

Los resultados microbiológicos de la tabla 3-4 indican que el humus de lombriz se encuentra dentro del límite de tolerancia según la Norma Oficial Mexicana NMX-FF-109-SCFI-2008, razón por el cual se ha considerado apto para el proceso de extracción ya que indica ausencia de estos microorganismos patógenos.

4.1.3 Hidrólisis alcalina

Para comenzar con los ensayos de obtención de ácido húmico efectuado a nivel de laboratorio se llevó a cabo pruebas que permitieron determinar la cantidad de materia prima y la dosificación de reactivos a emplear durante el proceso de extracción, a continuación, se describe los resultados obtenidos:

4.1.3.1 Determinación de volumen ideal de hidróxido de potasio

Para determinar el volumen ideal de hidróxido de potasio se realizó algunos ensayos, para lo cual se tomó como base de cálculo 15 g de humus de lombriz y la dosis de hidróxido de potasio (KOH) se le fue variando desde 100 ml a 300 ml con una concentración de 0,1 M con el fin de conseguir que la mezcla logre alcanzar un pH cercano o igual a 13, valor ideal para extraer mayor cantidad de sustancias húmicas y por lo tanto ácido húmico y fúlvico.

Tabla 4-4: Dosificación de KOH a concentración 0,1 M

Nº de pruebas	Volumen de K(OH) 0,1 M usado (ml)	Humus utilizado (g)
1	100	15
2	150	15
3	200	15
4	250	15
5	300	15

Fuente: Propia

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

A continuación, se representan los resultados obtenidos mediante la siguiente gráfica:

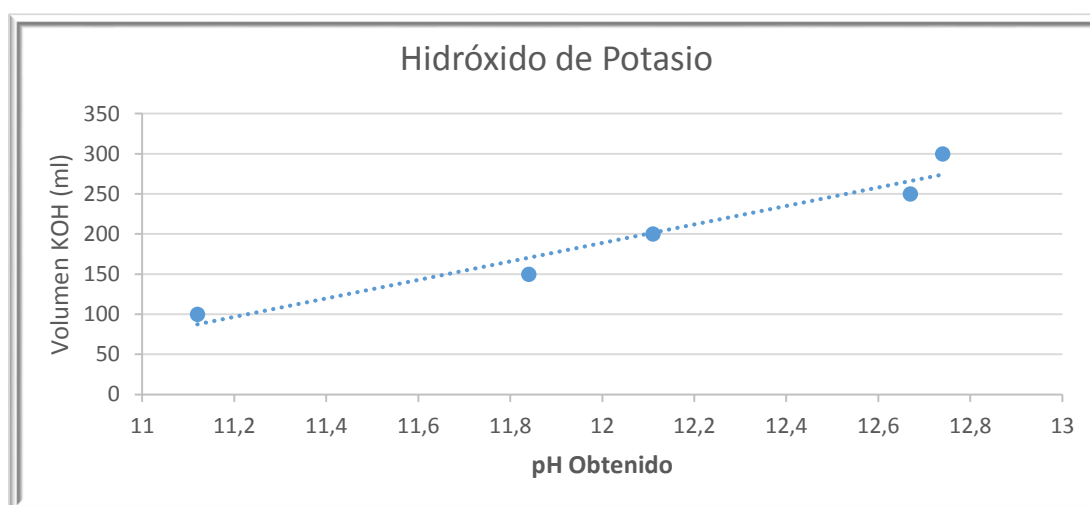


Gráfico 1-4: Diagrama de pH obtenido vs dosis de hidróxido de potasio 0,1 M empleado.

Fuente: Propia

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

Interpretación del gráfico: los resultados de las pruebas indican una clara tendencia al alza, es decir mientras mayor es el volumen de solución que se utiliza más se eleva el valor de pH. La prueba cuando se utiliza 100 ml de solución con 15 gramos de humus arroja un pH muy alejado del requerido, en cambio cuando se utiliza 300 ml de solución con 15 gramos de humus es la que más se acerca al valor de 13 en cuanto a pH, por lo tanto, es el volumen que se tomará como referencia para las pruebas posteriores.

4.1.3.2 *Determinación de la cantidad de humus de lombriz al combinar con 300 ml de KOH 0,1 M.*

Con el objetivo de determinar la cantidad ideal de humus se realizó 4 pruebas en el que se mantuvo constante los 300 ml de solución de KOH 0,1 M seleccionado anteriormente, mientras que la cantidad de materia prima se le fue variando, a estas muestras se les midió el pH para verificar los valores de cada experimento de manera que permita obtener un pH cercano o igual a 13, puesto que es ideal para la extracción de mayor cantidad de sustancias húmicas. En la siguiente tabla se muestran los resultados:

Tabla 5-4: Datos de las cantidades de humus usado con 300 ml de KOH 0,1 M

N° de pruebas	Masa de humus de lombriz (g)	Volumen de la solución de KOH (ml)
1	15	300
2	25	300
3	35	300
4	45	300
5	55	300

Fuente: Propia

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

Nota: La primera prueba de la tabla de datos en donde se utiliza 15 gramos de humus se tomó de la prueba anterior, adicionalmente se realizaron 4 pruebas más para tener un total de 5 valores de pH distintos.

Los resultados se representan en la siguiente gráfica:

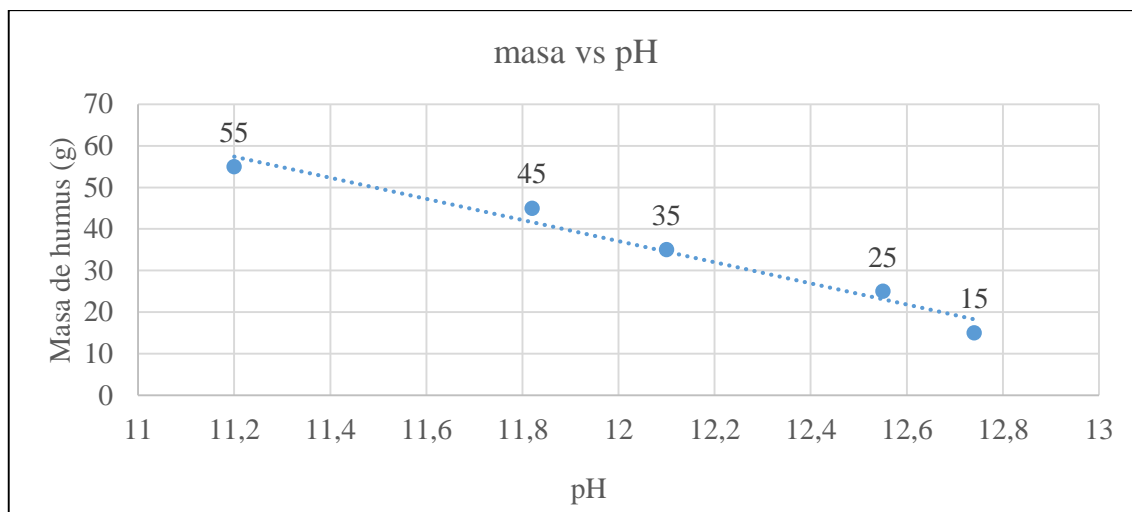


Gráfico 2-4: Diagrama de pH obtenido vs las diferentes cantidades de humus

Fuente: Propia

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

Interpretación del gráfico: como se puede observar existe una tendencia a la baja, es decir que a mayor cantidad de materia prima utilizada menor es el valor de pH obtenido. La cantidad ideal de humus según los experimentos es 15 gramos por cada 300 ml. de solución KOH 0,1 M en donde se obtiene un pH muy cercano a 13. En las pruebas donde se utilizó 45 y 55 g de humus de lombriz la agitación se tornaba dificultosa ya que la cantidad de materia prima hace que la mezcla se vuelva muy espesa. El agitador magnético no podía cumplir su función con normalidad y se procedió a agitar la mezcla de forma manual. A mayor cantidad de materia prima se requiere mayor tiempo de agitación ya que la mezcla tiende a formar grumos en la superficie del líquido.

4.1.3.3 Variación de la concentración de la solución de hidróxido de potasio

Habiendo determinado la cantidad ideal tanto de materia prima como de volumen de la solución de KOH requerido no se logró conseguir que el pH adquiriera el valor de 13 en estas condiciones, razón por el cual se vio la necesidad de duplicar la concentración de la solución de KOH de 0,1 a 0,2 M y a la vez se redujo el volumen a la mitad con la intención de utilizar la misma cantidad de hidróxido que en las pruebas anteriores.

Tabla 6-4: Resultados de la variación de concentración de la solución de KOH

Concentración de la solución (M)	Volumen de KOH (ml)	pH obtenido
0,1	300	12,74
0,2	150	13,10

Fuente: Propia

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

Al duplicar la concentración de la solución de KOH se llega al pH ideal, adicionalmente se disminuye a la mitad el volumen requerido, lo cual es una ventaja al momento de dimensionar las cantidades ya que la capacidad del reactor es un limitante al momento de producir ácido húmico en grandes cantidades.

Habiendo realizado todas las pruebas de laboratorio se determinó que la cantidad ideal de materia prima a utilizar es 15 gramos, el volumen requerido corresponde a 150 ml y la concentración 0,2 M, de esta manera el valor de pH arroja el valor de 13.

4.1.4 Tratamiento ácido

4.1.4.1 Determinación de volumen y concentración del ácido sulfúrico

La fracción líquida (contiene sustancias húmicas) obtenida se sometió a 6 ensayos en el que se utilizó diferentes dosis y concentraciones de ácido sulfúrico con el propósito de que la muestra se ajuste a valores que oscilen entre 2.5 – 3, el cual es el requerido por la industria de la curtiembre.

Tabla 7-4: Datos de las pruebas realizadas con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones

N° de pruebas	Concentración molar de ácido sulfúrico (m)	Volumen ocupado (ml)	Observación
1	1	20	Se produce una reacción más estable y controlable
2	2	18	
3	3	17	
4	4	15	Se produce una reacción violenta.
5	5	14	
6	6	12	

Fuente: propia

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

Interpretación de resultados: el ácido sulfúrico resultó ser muy eficiente al momento de acidificar las sustancias húmicas, como se puede observar el volumen de H₂SO₄ empleado no varía significativamente, sin embargo, la concentración influye en gran medida puesto que al añadir el ácido con mayor concentración hace que la reacción sea demasiado rápida mientras que a medida que disminuye la concentración las reacciones son estables.

Los resultados se representan en la siguiente gráfica:

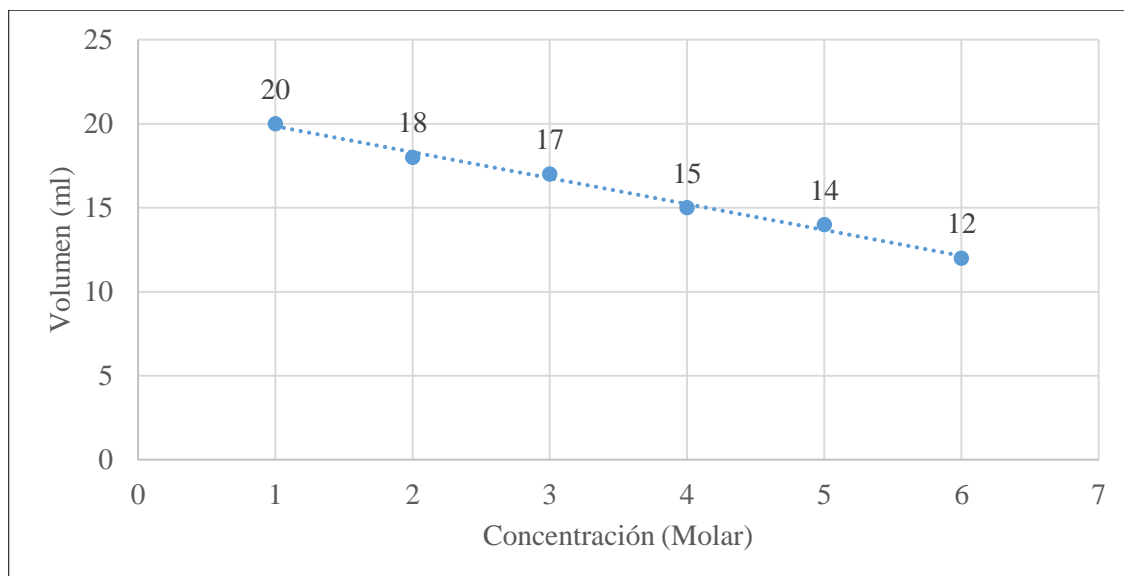


Gráfico 3-4: Diagrama de volumen vs concentración de ácido sulfúrico

Fuente: Propia

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

Interpretación de la gráfica: como se puede observar existe una tendencia marcada, es decir, cuando la concentración de ácido sulfúrico aumenta el volumen a utilizar disminuye, pero a la vez la reacción se vuelve más violenta cuando se utiliza una concentración de 4, 5 y 6 M. Al utilizar soluciones más concentradas el volumen requerido de ácido disminuye, pero a partir de una concentración 4 molar la reacción es más difícil de controlar por lo que lo ideal sería utilizar una solución de ácido sulfúrico 3 M.

4.1.5 Caracterización de ácido húmico por espectroscopia infrarrojo

La caracterización de ácido húmico se realizó mediante el método de espectroscopia infrarrojo por lo que en la actualidad no existe una norma específica que permita analizar el ácido húmico con características para la industria de la curtiembre, sin embargo, existe la norma NTE INEN 211 y el Real Decreto 824 pero con fines para la agricultura, es por ello que se ha visto la necesidad de emplear este método.

Al ácido húmico obtenido se efectuó pruebas de espectroscopia infrarroja las cuales arrojaron los siguientes resultados:

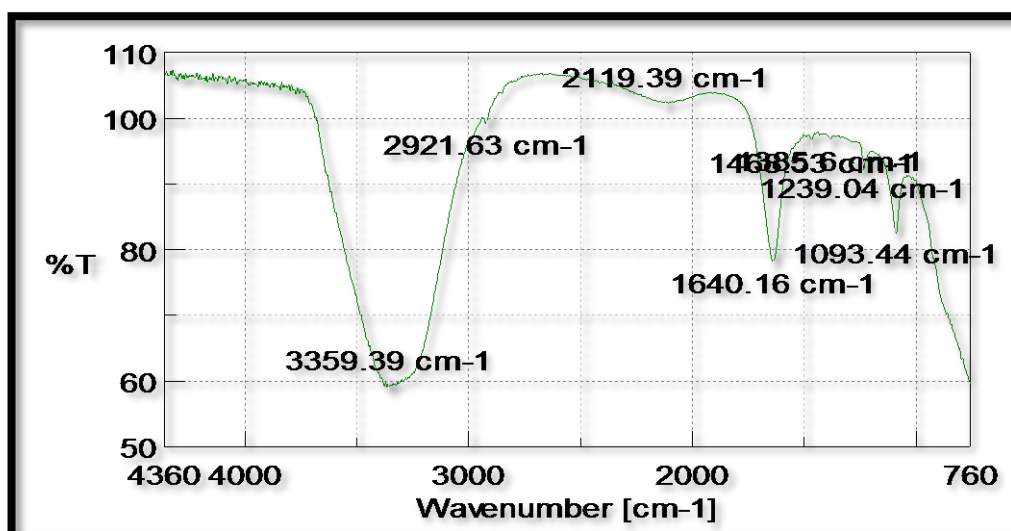


Gráfico 4-4: Espectros IR de la muestra de ácido húmico obtenido experimentalmente
 Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

En el gráfico 4-4 se indican los espectros IR generado por el ácido húmico en estudio, con la finalidad de analizar si el ácido húmico extraído a partir del humus de lombriz contiene grupos funcionales que caractericen a este tipo de ácido.

Como se puede observar existe una pronunciada banda de absorción entre $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de los O-H de grupos carboxílicos y alcohólicos, así también vibraciones de enlaces N-H), asimismo una banda en $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de enlaces C-H alifático de $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$), de igual forma se tiene un pico entre $1642 - 1654\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de enlaces C=C aromáticos y C=O de cetonas). Además también se tiene entre $1200 - 1300\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones C-OH y C-O-C) y una banda de $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de alcoholes). De acuerdo a los espectros conseguidos se puede mencionar que las bandas entre $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$, $1642 - 1654\text{ cm}^{-1}$ fueron más pronunciadas, así indicando un mayor contenido de grupos O-H de alcoholes y grupos carboxílicos, C=O cetonas, C=C aromáticos y COOH, característico de una molécula de ácido húmico.

4.1.5.1 Comparación de los espectros IR del ácido húmico obtenido y comercial

Los diferentes valores de picos de absorción del ácido húmico obtenido de manera experimental se compararon con los datos obtenidos de una muestra de ácido húmico comercial analizado en el trabajo de titulación de Alba (2018, p. 54), a continuación, se indica en la siguiente tabla:

Tabla 8-4: Comparación entre los resultados de ácido húmico obtenido y comercial mediante espectroscopia IR.

Asignaciones	Resultado de espectroscopia			Unidad
	Bandas establecidas	Ácido húmico obtenido	Ácido húmico comercial	
Vibraciones de los grupos O-H de fenoles, alcoholes, y COOH	3300-3500	3359,39	3331,43	cm^{-1}
C-H alifático de $-CH_3$ y $-CH_2$	2925	2921,63	2927,41	cm^{-1}
-	-	2119,39	-	cm^{-1}
C=C y C=O	1640-1654	1640,16	1639,2	cm^{-1}
C-H	1440-1460	1468,53	1457,92	cm^{-1}
-	-	1385,6	-	cm^{-1}
C-OH y C-O-C	1200-1260	1239,04	1280,5	cm^{-1}
Vibraciones del alcohol	1170	1093,44	1123,33	cm^{-1}

Fuente: (Alba, 2018, p. 54); (Propia).

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

Los resultados de la tabla 8-4 muestran los espectros IR generados tanto del ácido húmico obtenido de forma experimental como del ácido húmico comercial, como se puede observar ambas muestras presentan picos que se encuentran entre $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ estos valores corresponden a las vibraciones de los grupos O-H de fenoles, alcoholes y COOH de carboxilos, así también se tiene que en el rango de $1640 - 1654 \text{ cm}^{-1}$ el ácido húmico obtenido adquiere un valor que se encuentra dentro del rango mientras que el ácido húmico comercial presenta un valor que no se ajusta, sin embargo el valor no varía de forma significativa, estos valores corresponden a las vibraciones de enlaces C=C aromáticos y C=O de cetonas. De igual forma se observa que en el rango de $1440 - 1460 \text{ cm}^{-1}$ el resultado de ácido húmico comercial se encuentra dentro del límite caso contrario sucede con el valor del ácido húmico obtenido, dichos valores corresponden a las vibraciones de enlaces C-H, asimismo en la banda que oscila de $1200 - 1260 \text{ cm}^{-1}$ el valor del ácido húmico comercial sobrepasa del límite máximo pero en este caso varía considerablemente, mientras que el resultado del ácido húmico obtenido se encuentra dentro de dicho rango establecido, a estos valores corresponde las vibraciones de C-OH y C-O-C.

Conforme a los resultados adquiridos se puede indicar que el ácido húmico obtenido experimentalmente por hidrólisis alcalina (empleando hidróxido de potasio) y ácida (utilizando como agente extractor el ácido sulfúrico) es el que mejor se ajusta a los rangos de las bandas establecidas y las bandas más pronunciadas corresponden a las vibraciones de los grupos O-H de alcoholes y grupos carboxílicos, C=O cetonas, C=C aromáticos y COOH.

4.1.5.2 Medición de pH de ácido húmico obtenido

Para verificar si el ácido húmico obtenido presenta un pH que oscile entre 2,5 – 3 se midió este parámetro obteniendo los resultados siguientes que se detallan a continuación:

Tabla 9-4: Valores de pH de muestras de ácido húmico obtenido

Número de muestra	Volumen (ml)	pH del producto final
1	10	2.95
2	10	2.88
3	10	2.71
4	10	2.90
5	10	2.83

Fuente: Propia

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

Conforme a los resultados obtenidos en la tabla 9-4 se deduce que los valores de las muestras de pH indican que totalmente se trata de un ácido, para corroborar datos se realizó 5 muestras distintas y como se puede observar no hay mayor dispersión de valores.

4.1.6 Poder curtiente entre ácido húmico obtenido, tara y cromo

Para determinar el poder curtiente del ácido húmico obtenido se analizó los agentes curtientes que comúnmente utilizan en las curtidorías entre ellos se tiene la tara y sulfato de cromo comercial, mismos que fueron analizados mediante espectroscopia infrarroja.

4.1.6.1 Espectros IR de la muestra de sulfato de cromo comercial

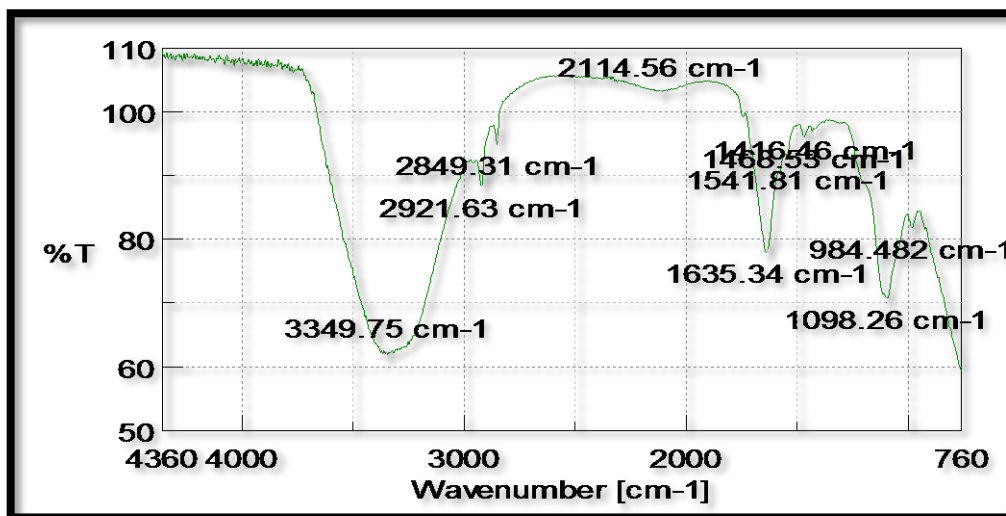


Gráfico 5-4: Espectros IR de la muestra de sulfato de cromo comercial
Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

Interpretación del gráfico: como se puede observar en el gráfico existen diferentes picos de absorción que corresponden a los grupos funcionales presentes en la muestra de sulfato de cromo comercial, es así, se tiene una banda pronunciada entre 3300 – 3400 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los O-H de grupos carboxílicos y alcohólicos, así también vibraciones de enlaces N-H); de la misma manera se tiene un pico en 1630 – 1654 cm^{-1} se ajustan más a las vibraciones de enlaces C=C aromáticos y C=O cetonas y finalmente se tiene una banda en 1000 – 1200 cm^{-1} que se acercan más a las vibraciones del alcohol.

4.1.6.2 Espectros IR de la muestra de tara

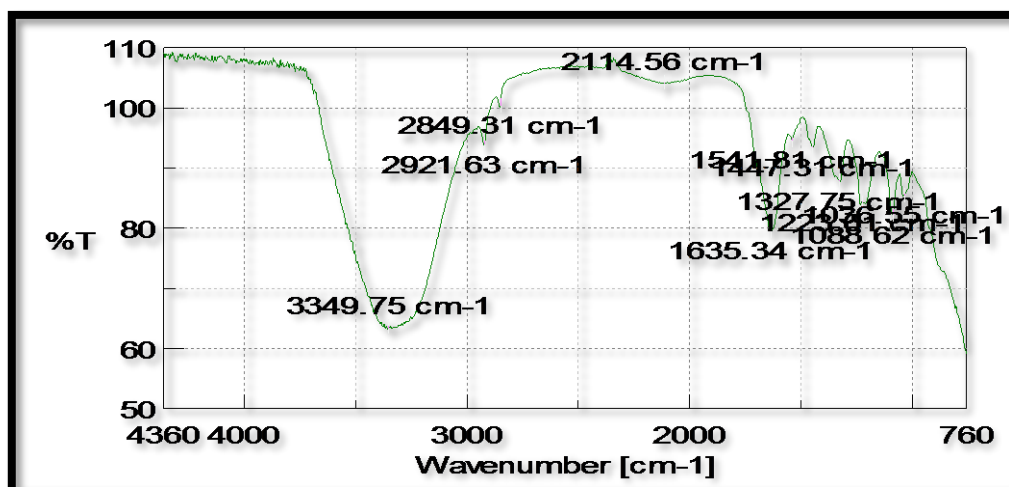


Gráfico 6-4: Espectros IR de la muestra de tara
Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

Interpretación del gráfico: conforme a los espectros IR que se observa en el gráfico se indica una banda acentuada entre $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, misma que corresponde a las vibraciones de los O-H de grupos carboxílicos y alcohólicos, también de vibraciones de enlaces N-H; de igual forma se tiene un pico en el rango de $1630 - 1654 \text{ cm}^{-1}$, ajustándose más a las vibraciones de enlaces C=C aromáticos y C=O cetonas; también se tiene una banda entre $1200 - 1260 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden a las vibraciones de enlaces C-OH Y C-O-C y finalmente se tiene un pico entre $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, el cual se asemeja a las vibraciones del alcohol.

4.1.6.3 Comparación de los espectros IR entre ácido húmico obtenido, sulfato de cromo y tara.

Tabla 10-4: Comparación de los valores IR de ácido húmico obtenido, sulfato de cromo y tara.

Asignaciones	Bandas establecidas	Resultados de las pruebas de espectroscopia infrarroja			Unidad
		Ácido húmico	Sulfato de cromo	Tara	
Vibraciones de los grupos O-H de fenoles, alcoholes y COOH.	3300-3500	3359.39	3349.75	3349.75	cm^{-1}
C-H alifático de $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$	2925	2921.63	2921.63	2921.63	cm^{-1}
-	2840	-	2849,31	2849,31	cm^{-1}
-	-	2119.39	2114,56	2114,56	cm^{-1}
C=C Y C=O	1640-1654	1640.16	1635,34	1635,34	cm^{-1}
-	-	-	1541,81	1541,81	cm^{-1}
C-H	1440-1460	1468.53	1468,53	1447,31	cm^{-1}
-	-	-	1416,46	-	cm^{-1}
-	-	1385.6	-	1327,75	cm^{-1}
C-OH Y C-O-C	1200-1260	1239.04	-	1223,61	cm^{-1}
Vibraciones del alcohol	1170	1093.44	1098,26	1088,62	cm^{-1}
-	-	-	-	1036.55	cm^{-1}
-	-	-	984.482	-	cm^{-1}

Fuente: Laboratorio de Química

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

De acuerdo a los resultados de la tabla 10-4 se puede mencionar que tanto el ácido húmico, sulfato de cromo y tara presentan una banda marcada en el rango de $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, dicho valor corresponde a la vibraciones de los O-H de grupos carboxílicos y alcohólicos, también de vibraciones de enlaces N-H; asimismo se tiene una banda que se aproxima a 2925 cm^{-1} para los tres productos, el cual corresponde a las vibraciones de enlaces de C-H alifático de $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$

CH₂; en el rango de 1640 – 1654 cm^{-1} únicamente el ácido húmico es el que se ajusta dentro de este intervalo con un valor de 1640,16 cm^{-1} mientras que los otros dos productos presentan valores menores al del valor mínimo, los cuales corresponden a las vibraciones de enlaces C=C aromáticos y C=O cetonas; del mismo modo en el intervalo de 1440 – 1460 cm^{-1} únicamente el resultado de tara se ajusta en este rango mientras que el del ácido húmico y sulfato de cromo se encuentran por encima del valor máximo, corresponde a las vibraciones de enlace de C-H; igualmente en el intervalo de 1200 – 1260 cm^{-1} se puede observar que el resultado tanto de ácido húmico obtenido de forma experimental como de la tara se encuentran dentro del rango establecido, mientras que el de sulfato de cromo no presenta ningún valor, a este rango corresponden las vibraciones de enlaces C-OH Y C-O-C y finalmente se tiene que para los tres casos los resultados se acercan a la banda que corresponde a las vibraciones del alcohol.

Conforme a los espectros obtenidos de los tres productos se indica que las bandas más pronunciadas se encuentran entre 3300 – 3500 cm^{-1} , 1640 – 1654 cm^{-1} , 1440 – 1460 cm^{-1} , 1200 - 1260 cm^{-1} , de manera que en estos intervalos se encuentran los grupos funcionales que corresponden a las vibraciones de O-H de alcoholes y grupos carboxílicos, C=O cetonas, C=C aromáticos y COOH.

4.1.7 Determinación de las variables y parámetros del proceso para la obtención de ácido húmico

Para el proceso de elaboración de ácido húmico con características óptimas para la industria de la curtiembre, se deben tener en cuenta las siguientes variables:

➤ Temperatura

Es uno de los parámetros que genera mayor énfasis de control, de manera particular en la etapa de hidrólisis alcalina ya que la mezcla preparada a base de humus de lombriz y solución de hidróxido de potasio debe alcanzar una temperatura de 60° C \pm 5 según (López et al., 2014), dicho valor es óptimo para extraer la mayor cantidad de sustancias húmicas y cabe mencionar que debe mantenerse constante durante 2 h.

➤ pH

El pH es una variable que influye significativamente en el proceso de extracción de ácido húmico, puesto que en la etapa de hidrólisis alcalina el pH debe alcanzar a 13 ya que es considerado valor

óptimo para extraer la mayor cantidad de sustancias húmicas, mientras que, en la etapa de hidrólisis ácida debe adquirir un valor bajo de pH que oscila entre 1 - 4 con el fin de que el ácido húmico presente en la solución se separe del ácido fúlvico, el cual debido a su naturaleza se mantendrá disuelto. (López et al., 2014)

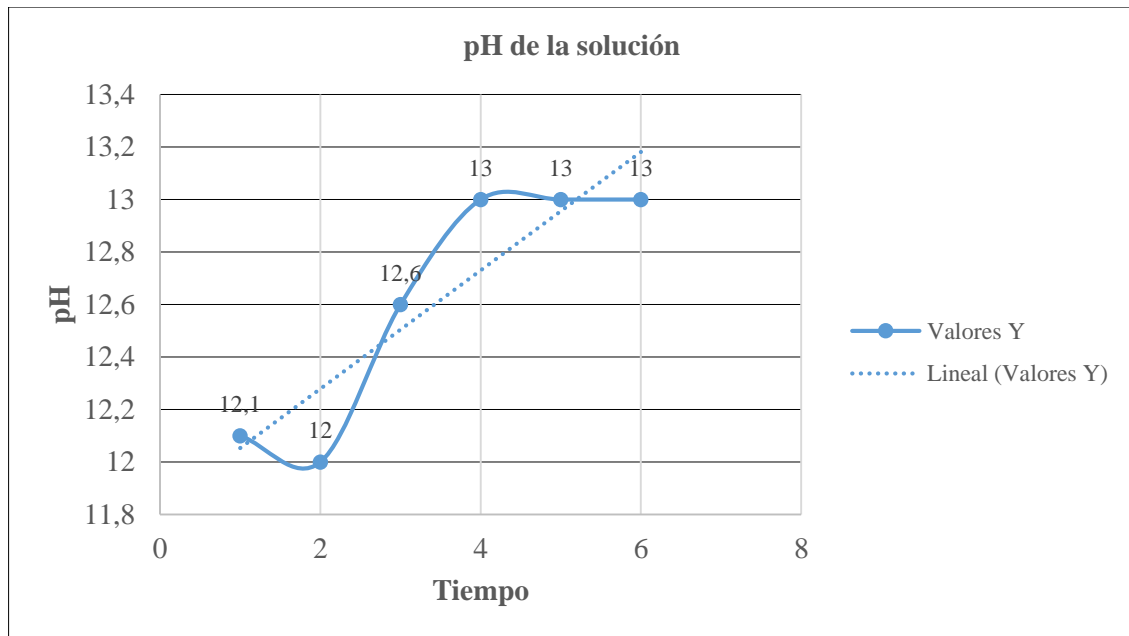


Gráfico 7-4: Curva de pH de la solución vs tiempo de reposo de la etapa de hidrólisis alcalina

Fuente: Propia

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

➤ Tiempo de Agitación

El tiempo de agitación juega un rol fundamental tanto en la etapa de hidrólisis alcalina como ácida, debido que para obtener cualquier tipo de mezcla es necesario utilizar medios mecánicos que permitan conseguir una mezcla homogénea y uniforme, pues para llevar a cabo este proceso la mezcla debe ser agitada aproximadamente durante 2 h de modo que se consiga la eficiencia del proceso. (López et al., 2014)

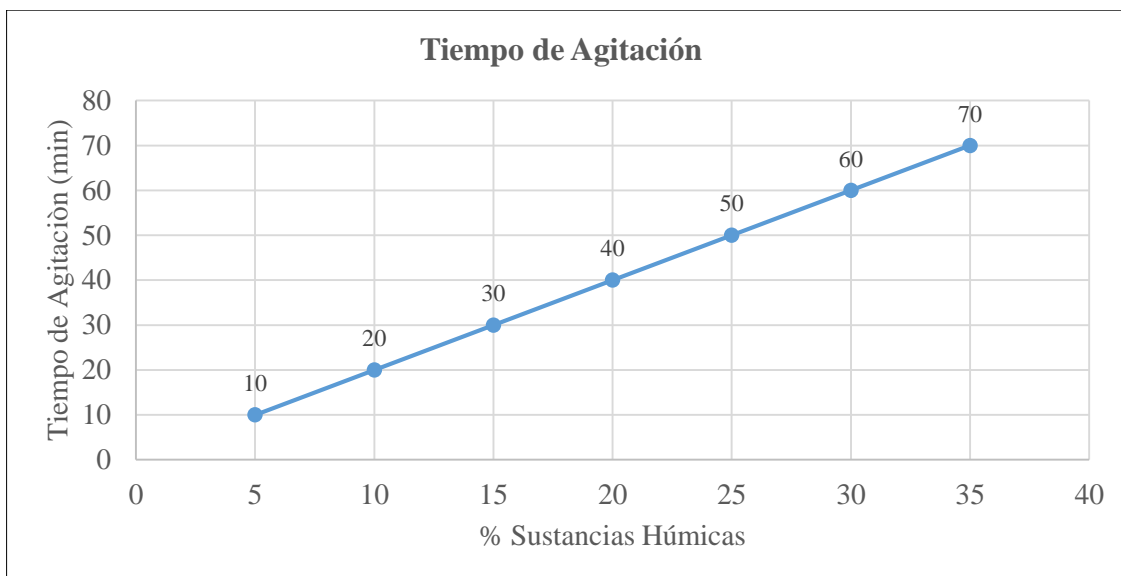


Gráfico 8-4: Tiempo de agitación vs % de sustancias húmicas extraídas

Fuente: (Fassbender, 2011, p. 65).

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

➤ Concentración

Otro de los parámetros más importantes a considerar es la concentración de los reactivos químicos, de modo que influye directamente en el valor de pH de las etapas del proceso, es así que en la etapa de hidrólisis alcalina la concentración de la solución de hidróxido de potasio debe ser de 0,2 M valor ideal para que haya mayor extracción de sustancias húmicas, por el contrario, en la etapa de hidrólisis ácida la concentración de la disolución de ácido sulfúrico es de 3 M, dicho valor permite la precipitación de ácido húmico (sólido) y la separación del ácido fúlvico (fracción líquida). (López et al., 2014)

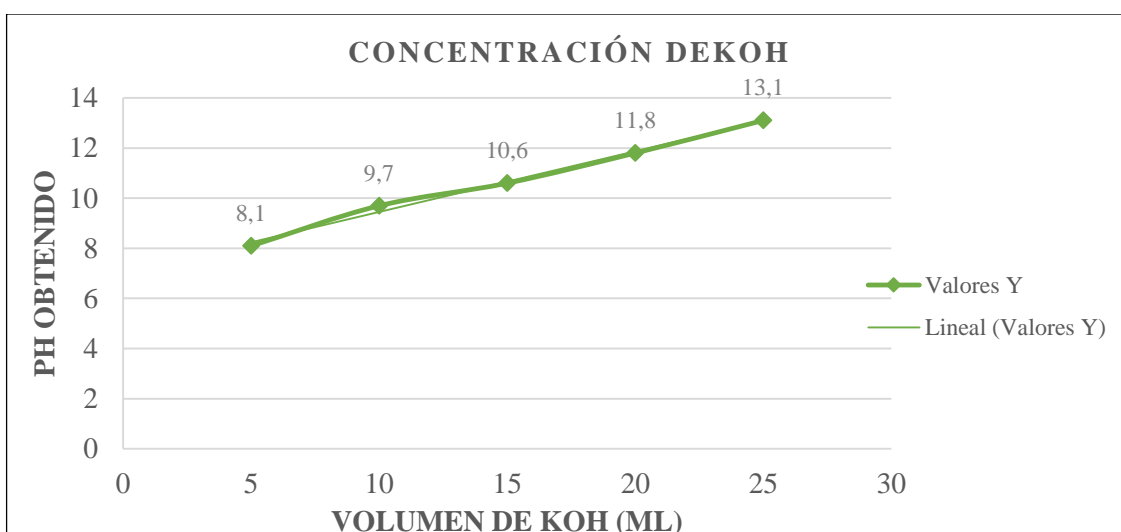


Gráfico 9-4: pH obtenido vs volumen de KOH 0,2 M (mezcla de humus y 150 ml de agua).

Fuente: (Fassbender, 2011, p. 70)

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

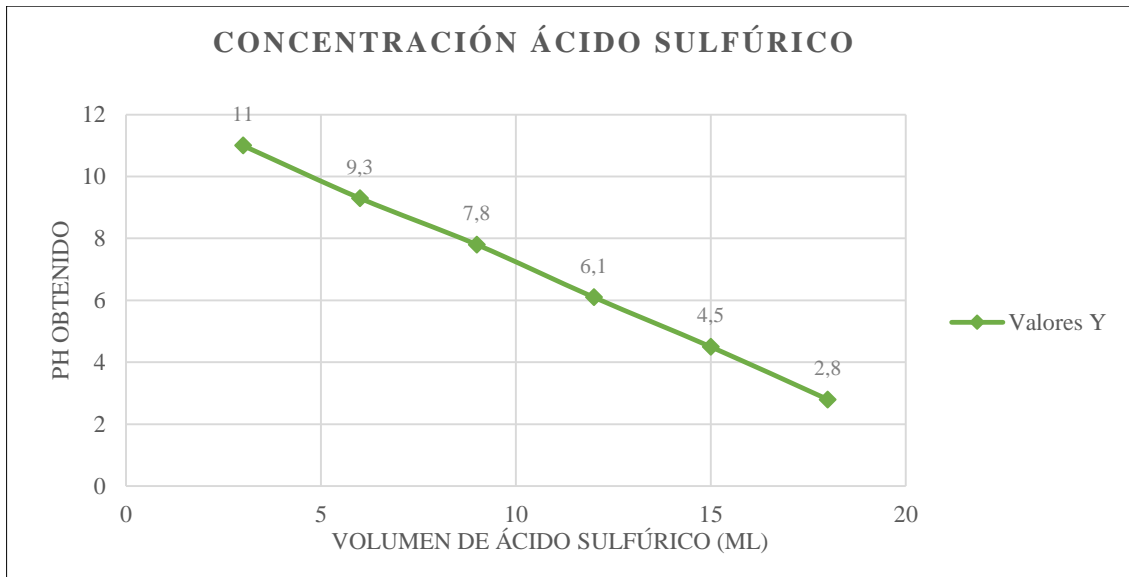


Gráfico 10-4: pH vs volumen de H₂SO₄ 3 M (100 ml de sustancias húmicas en disolución)

Fuente: Propia

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

4.1.8 Balance de Materia y Energía del proceso de obtención de ácido húmico

4.1.8.1 Balance de materia

El balance de materia mediante la aplicación de la “ley de conservación de masa” permite contabilizar el material que ingresa como materia prima y que salen como productos, determinando así el rendimiento de cada una de las etapas que se lleva a cabo para dicho proceso.

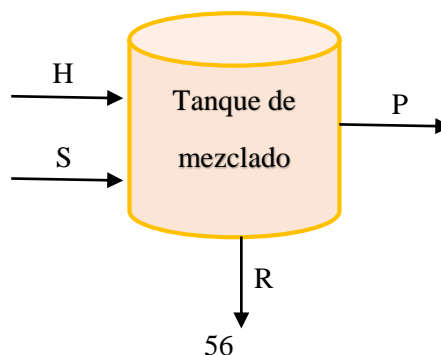
Para realizar el balance de materia se empleó la siguiente ecuación:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Entrada de} \\ \text{productos} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Generación de} \\ \text{materia} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Salida de} \\ \text{productos} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Acumulación de} \\ \text{materia} \end{array} \right\}$$

Por tratarse de un proceso en estado estacionario, la ecuación anterior establecida se tiene de la siguiente manera:

$$\text{Entrada} = \text{Salida}$$

➤ Etapa de hidrólisis alcalina:



Para obtener los datos de masa se hizo la siguiente relación:

- Masa de la solución de KOH

0,015 kg de humus \longrightarrow 150 ml de KOH 0,2 M

24 kg de humus \longrightarrow x ml de KOH

x = 240 L de solución de hidróxido de potasio 0,2 M

Para tratar 24 kg de humus se requiere preparar 240 L de solución de hidróxido de potasio 0,2 M, para lo cual fue necesario determinar la cantidad de hidróxido de potasio y agua utilizando las siguientes relaciones:

- Masa de hidróxido de potasio

0,015 kg de humus \longrightarrow 1,68 g de KOH

24 kg de humus \longrightarrow x g de KOH

x = 2,69 kg de hidróxido de potasio

- Masa de agua

0,015 kg de humus \longrightarrow 150 ml de agua

24 kg de humus \longrightarrow x ml de agua

x = 240 L de agua

$$m_{agua} = \delta_{agua} * V_{agua}$$
$$m_{agua} = 1000 \frac{kg}{m^3} * 240 L * \frac{1 m^3}{1000 L}$$
$$m_{agua} = 240 kg$$

Dónde:

m_{agua} : Masa de agua requerido, (kg).

δ_{agua} : Densidad del agua a temperatura ambiente, (kg/m^3).

V_{agua} : Volumen de agua requerido, (L).

- Masa de la solución de hidróxido de potasio 0,2 M

$$m_{sol-KOH\ 0,2\ M} = m_{KOH} + m_{agua}$$

$$m_{sol-KOH\ 0,2\ M} = (2,69 + 240)kg$$

$$m_{sol-KOH\ 0,2\ M} = 242,69\ kg$$

Dónde:

$m_{sol-KOH\ 0,2\ M}$: Masa de la solución de hidróxido de potasio 0,2 M, (kg).

m_{KOH} : Masa de hidróxido de potasio requerido, (kg).

m_{agua} : Masa de agua requerido, (kg).

Por lo tanto, la cantidad de sustancias húmicas es:

$$H + S = P + R$$

$$P = (24 + 242,69 - 80,01)kg$$

$$P = 186,68\ kg$$

Dónde:

H: Masa de humus de lombriz, (kg).

S: Masa de solución de hidróxido de potasio 0,2 M, (kg).

P: Masa de sustancias húmicas, (kg).

R: Masa de residuos, (kg). → Huminas.

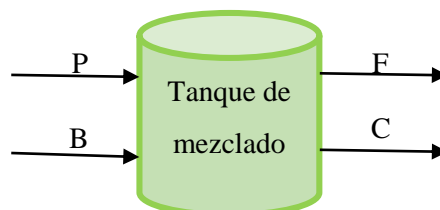
El rendimiento del proceso es igual a:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Cantidad de sustancias húmicas}}{\text{Cantidad de alimentación}} * 100$$

$$\% R = \frac{186,68\ kg}{266,69\ kg} * 100\%$$

$$\% R = 70\%$$

➤ Etapa de hidrólisis ácida



$$P + B = F + C$$

- Volumen de disolución de ácido sulfúrico 3 M

0,015 kg de humus → 17 ml de H₂SO₄ 3 M

24 kg de humus → x ml de H₂SO₄

x = 27,2 L de disolución de ácido sulfúrico 3 M

Para preparar 27,2 L de disolución de ácido sulfúrico 3 M es necesario calcular el volumen que se requiere de H₂SO₄ y agua para preparar dicha disolución.

- Volumen de ácido sulfúrico

El volumen de ácido sulfúrico que se necesita para preparar una solución de ácido sulfúrico de concentración 3 molar se determina mediante las siguientes ecuaciones:

$$CM_{i-H_2SO_4} = \frac{\delta_{H_2SO_4} * 1000 * \%P}{PM_{H_2SO_4} * 100\%}$$

$$CM_{i-H_2SO_4} = \frac{1,84 \frac{g}{cm^3} * \frac{1000 cm^3}{1 L} * 96\%}{98,079 \frac{g}{mol} * 100\%}$$

$$CM_{i-H_2SO_4} = 18 mol/L$$

Dónde:

$CM_{i-H_2SO_4}$: Concentración inicial de ácido sulfúrico, (mol/L).

$\delta_{H_2SO_4}$: Densidad de ácido sulfúrico, (g/cm^3).

$\%P$: Porcentaje de pureza del ácido sulfúrico, (96%). Dato obtenido de la ficha técnica del producto.

$PM_{H_2SO_4}$: Peso molecular del ácido sulfúrico, (g/mol).

$$V_{i-H_2SO_4} * CM_{i-H_2SO_4} = V_{f-H_2SO_4} * CM_{f-H_2SO_4}$$

$$V_{i-H_2SO_4} = \frac{V_{f-H_2SO_4} * CM_{f-H_2SO_4}}{CM_{i-H_2SO_4}}$$

$$V_{i-H_2SO_4} = \frac{27,2 L * 3 \frac{mol}{L}}{18 \frac{mol}{L}}$$

$$V_{i-H_2SO_4} = 4,53 L$$

Dónde:

$V_{i-H_2SO_4}$: Volumen inicial requerido de ácido sulfúrico, (L).

$CM_{i-H_2SO_4}$: Concentración molar inicial de ácido sulfúrico, (mol/L).

$V_{f-H_2SO_4}$: Volumen final requerido de ácido sulfúrico, (L).

$CM_{f-H_2SO_4}$: Concentración molar final de ácido sulfúrico, (mol/L).

- Volumen de agua

0,015 kg de humus \longrightarrow 14.2 ml de agua

24 kg de humus \longrightarrow x ml de agua

x = 22,7 L de agua

A fin de calcular el valor de la masa de cada uno de los componentes de alimentación se realizó los siguientes cálculos:

- Masa del ácido sulfúrico

La masa de ácido sulfúrico se determina empleando la fórmula de la densidad, como se indica a continuación:

$$m_{H_2SO_4} = \delta_{H_2SO_4} * V_{i-H_2SO_4}$$
$$m_{H_2SO_4} = 1,84 \frac{g}{cm^3} * 4,53 L * \frac{1000cm^3}{1 L} * \frac{1 kg}{1000 g}$$
$$m_{H_2SO_4} = 8,33 kg$$

Dónde:

$m_{H_2SO_4}$: Masa de ácido sulfúrico, (kg).

$\delta_{H_2SO_4}$: Densidad de ácido sulfúrico, (g/cm^3).

$V_{i-H_2SO_4}$: Volumen inicial requerido de ácido sulfúrico, (L).

- Masa de agua

$$m_{agua} = \delta_{agua} * V_{agua}$$
$$m_{agua} = 1,00 \frac{g}{cm^3} * 22,7 L * \frac{1000cm^3}{1 L} * \frac{1 kg}{1000 g}$$
$$m_{agua} = 22,7 kg$$

Dónde:

m_{agua} : Masa de agua, (kg).

δ_{agua} : Densidad de agua, (g/cm^3).

V_{agua} : Volumen requerido de agua, (L).

- Masa de la disolución de ácido sulfúrico

$$m_{dis-H_2SO_4} = m_{H_2SO_4} + m_{agua}$$

$$m_{dis-H_2SO_4} = (8,33 + 22,7) \text{ kg}$$

$$m_{dis-H_2SO_4} = 31,03 \text{ kg}$$

Por lo tanto, el balance global de la etapa de hidrólisis ácida queda de la siguiente manera:

$$F = P + B - C$$

$$F = (186,68 + 31,03 - 80) \text{ kg}$$

$$F = 137,71 \text{ kg}$$

Dónde:

P: Masa de sustancias húmicas, (kg).

B: Masa de disolución de ácido sulfúrico 3 M, (kg).

F: Masa de ácido fúlvico, (kg).

C: Masa de ácido húmico, (kg).

El rendimiento del proceso es igual a:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Cantidad de ácido húmico}}{\text{Cantidad de alimentación}} * 100$$

$$\% R = \frac{80 \text{ kg}}{217,71 \text{ kg}} * 100\%$$

$$\% R = 36,7\%$$

➤ **Balance de masa global del proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto**

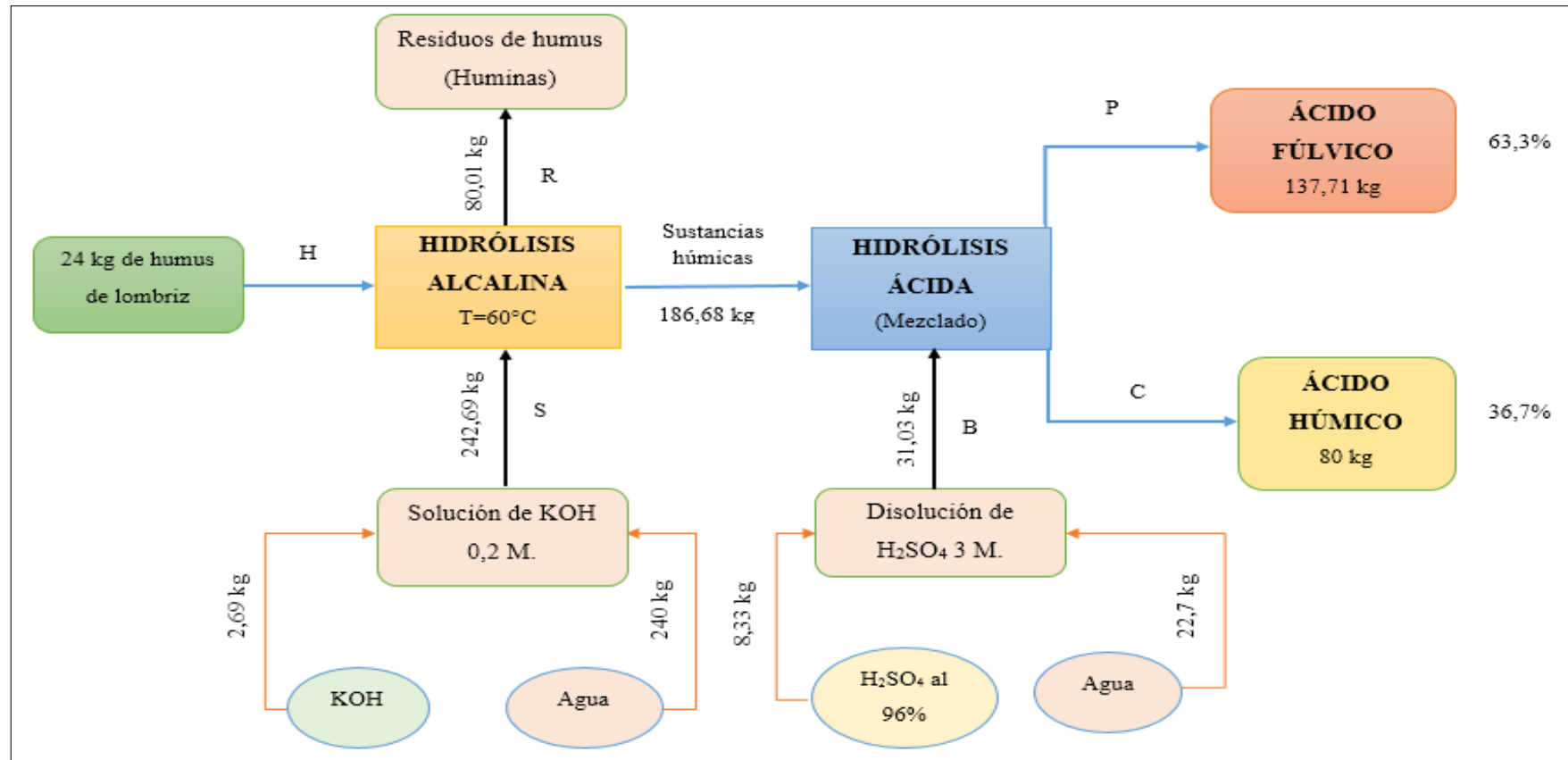


Gráfico 11-4: Diagrama de balance de masa global del proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto
Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

4.1.8.2 Balance de energía

Según la “ley de conservación de energía” o también conocida como la primera Ley de la Termodinámica indica que la energía no se crea ni se destruye solo se transforma, de manera que permite determinar las cantidades de energía que se intercambian y acumulan dentro del sistema. Po lo tanto, se establece la siguiente ecuación:

$$\text{Acumulación} = \text{Entradas} - \text{Salidas}$$

El proceso efectuado en el presente estudio se efectuó por lotes, por lo cual se considera como un sistema cerrado, por lo que la ecuación anterior queda:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energía final} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía inicial} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía neta} \\ \text{transferida al sistema} \end{array} \right\}$$

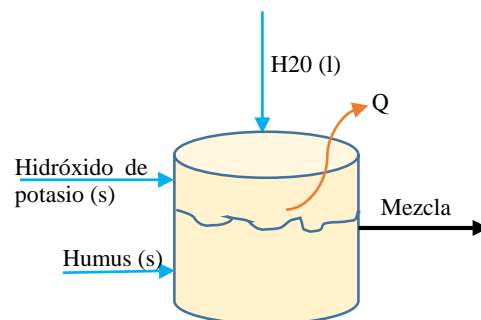
En un sistema es posible la existencia de varias formas de energía, así como la energías cinética, potencial e interna, considerando la ecuación anterior se tiene:

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W$$

Para un sistema en estado estacionario la ecuación anterior se deduce a la siguiente:

$$\Delta U = Q$$
$$\Delta U = \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT$$

➤ Etapa de hidrólisis alcalina



Según Felder (2004, p. 372) indica que el cálculo de los cambios de entalpía para el calentamiento o enfriamiento de una mezcla de composición conocida, con frecuencia puede simplificarse estimando la capacidad calorífica de la mezcla mediante la siguiente expresión:

$$C_{P\text{-mezcla}}(T) = \sum_{\substack{\text{Todos los} \\ \text{componentes} \\ \text{de la mezcla}}} y_i * C_{pi}(T)$$

Dónde:

$C_{P\text{-mezcla}}$: Capacidad calorífica de la mezcla.

y_i : Masa o fracción molar del i-ésimo componente.

C_{pi} : Capacidad calorífica del i-ésimo componente.

- Capacidad calorífica de la mezcla

$$C_{P\text{-mezcla}} = \sum (m_H * C_{eH}) + (m_{KOH(s)} * C_{eKOH(s)}) + (m_{H2O(l)} * C_{eH2O(l)})$$

Dónde:

m_H : Masa del humus de lombriz (kg).

C_{eH} : Calor específico del humus de lombriz, ($cal/g \cdot ^\circ C$). Dato obtenido de (Agroambiente, p. 201).

$m_{KOH(s)}$: Masa del hidróxido de potasio sólido, (kg).

$C_{eKOH(s)}$: Calor específico del hidróxido de potasio, ($J/g \cdot ^\circ C$). Dato obtenido experimentalmente.

$m_{H2O(l)}$: Masa del agua (kg).

$C_{eH2O(l)}$: Calor específico del agua, ($cal/g \cdot ^\circ C$). Dato obtenido de tablas.

Para calcular la capacidad calorífica de la mezcla hay que realizar cálculos de la capacidad calorífica de cada uno de los componentes:

Capacidad calorífica del humus de lombriz:

$$C_{p\text{ humus}} = \left(24 \text{ kg} * 0,45 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ C} * \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} * \frac{1 \text{ Kcal}}{1000 \text{ cal}} * \frac{4,185 \text{ KJ}}{1 \text{ Kcal}} \right)$$

$$C_{p\text{ humus}} = 45,198 \text{ KJ}/^\circ C$$

Capacidad calorífica de hidróxido de potasio sólido:

$$Cp_{KOH(s)} = (2,69 \text{ kg} * 3,2805 \frac{J}{g \cdot ^\circ C} * \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} ** \frac{1 \text{ KJ}}{1000 \text{ J}})$$

$$Cp_{KOH(s)} = 8,825 \text{ KJ}/^\circ C$$

Capacidad calorífica del agua:

$$Cp_{agua} = (240 \text{ kg} * 1,0 \frac{\text{cal}}{g \cdot ^\circ C} * \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} * \frac{1 \text{ Kcal}}{1000 \text{ cal}} * \frac{4,185 \text{ KJ}}{1 \text{ Kcal}})$$

$$Cp_{humus} = 1004,4 \text{ KJ}/^\circ C$$

Por lo tanto, la capacidad calorífica de la mezcla es:

$$C_{p\text{-mezcla}} = \sum (45,198 + 8,825 + 1004,4) \frac{\text{KJ}}{^\circ C}$$

$$C_{p\text{-mezcla}} = 1058,423 \frac{\text{KJ}}{^\circ C}$$

Habiendo determinado la capacidad calorífica de la mezcla, se puede calcular la variación de entalpía para un cambio de temperatura de T_1 a T_2 como:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_{p\text{-mezcla}}(T) dT$$

Al integrar se tiene la siguiente expresión:

$$\Delta H = C_{p\text{-mezcla}} \frac{(T_f^2 - T_i^2)}{2}$$

$$\Delta H = 1058,423 \frac{\text{KJ}}{^\circ C} * \frac{(60^2 - 20^2)^\circ C}{2}$$

$$\Delta H = 1693476,8 \text{ KJ} = 470,54 \text{ KW}$$

$$Q = 470,54 \text{ KW}$$

El calor que hay que suministrar para lograr que la mezcla alcance la temperatura de $60^\circ C$ es de $470,54 \text{ KW}$, por lo que a esa temperatura hay mayor extracción de sustancias húmicas.

4.2 Prueba de hipótesis

4.2.1 Hipótesis 1

- El método de extracción seleccionado permitirá obtener ácido húmico con un pH entre 2,5–3, valor ideal para la curtición de pieles.

Mediante pruebas realizadas a nivel de laboratorio y a escala piloto por el método de hidrólisis alcalina (solución de hidróxido de potasio 0,2 M) e hidrólisis ácida se determinó que los métodos empleados influyen directamente en el proceso de extracción de ácido húmico, puesto que gracias a un control estricto de variables como concentración de los reactivos, temperatura, tiempo de reacción, pH permitió obtener ácido húmico con valores de pH que oscilan entre 2,5 – 3 siendo ideal para la curtición de pieles, constituyéndose así un método idóneo para extraer ácido húmico ya que se ajusta a valores de pH requerido. Los valores obtenidos de pH se muestran en la tabla 5-4.

4.2.2 Hipótesis 2

- Al utilizar ácido sulfúrico en la etapa de hidrólisis ácida brindará un buen rendimiento en el proceso de extracción de ácido húmico.

Habiendo efectuado el balance de materia para contabilizar el material que ingresa y sale del proceso, se determinó que el tipo de ácido a emplear incide en el rendimiento del proceso, ya que según un estudio realizado por Alba (2018) indica que al emplear ácido clorhídrico 0,6 M obtiene un rendimiento del 56%, mientras que en la presente investigación al utilizar ácido sulfúrico 3M se obtuvo un rendimiento del 55,3%, sin embargo se considera un buen rendimiento puesto que no existe una variación significativa.

4.2.3 Hipótesis 3

- Al comparar los resultados obtenidos de ácido húmico con otros agentes curtientes utilizados con más frecuencia en la industria de la curtiembre tendrá la capacidad de curtir pieles animales.

Los resultados obtenidos de ácido húmico mediante espectroscopia IR arrojó diferentes valores de picos de absorción, pues al comparar con los datos conseguidos de agentes curtientes

comúnmente utilizados en la industria de la curtiembre tales como el sulfato de cromo y tara presentan valores de picos de absorción similares, además dichos valores se encuentran dentro del rango de las bandas establecidas. Por lo que, se deduce que el ácido húmico obtenido experimentalmente tiene la capacidad de curtir pieles animales.

4.3 Discusión de resultados

La caracterización del humus de lombriz en comparación con los resultados reportados por Alba, J. (2018) en el que determinó los parámetros que rige la norma NTE INEN 211: 1998. Abonos o fertilizantes, para el presente estudio los resultados indicaron que la materia prima que se va utilizar para el proceso de obtención de ácido húmico cumple con lo establecido por la normativa de calidad para este tipo de productos. Adicional a ello se realizó un análisis microbiológico debido a que diferentes normas como la de Chile NCh 2880/04, European Union (EU), de Colombia 5167/04, México NTEA-006-SMA-RS-2006 exigen que se analice principalmente Salmonella y Escherichia Coli ya que son microorganismos patógenos, según los resultados hubo ausencia de estos, constituyéndose apto para llevarla a proceso.

Para conseguir la mejor formulación de extracción de ácido húmico se basó en bibliografía de García et al., 1993 citado por Ramírez, V. (2013), el cual indica la metodología de obtención de ácido húmico empleando diferentes reactivos, para la extracción alcalina recomiendan utilizar disoluciones alcalinas NaOH o KOH de 0,1 – 0,5 M el cual permite extraer la mayor cantidad de sustancias húmicas y por ende también el de ácido húmico, pues en este caso se empleó disolución de KOH 0,2 M ; para el caso de la etapa de hidrólisis ácida Alba, J. (2018) y Ramírez, V. (2013) utilizaron como agente extractor una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 6 M, mientras que en este caso se utilizó ácido sulfúrico 3 M obteniendo buenos resultados.

En el proceso de extracción de ácido húmico el pH juega un papel muy importante ya que, según Alba, J. (2018) menciona que el pH en la extracción alcalina debe ajustarse a 13 puesto q a ese valor hay mayor extracción de sustancias húmicas, pues en este caso mediante diferentes ensayos efectuados a nivel de laboratorio se logró alcanzar a dicho valor con un volumen de 150 ml de disolución de KOH con una concentración de 0,2 M.

La temperatura de extracción es un factor relevante en la etapa de hidrólisis alcalina, según varios autores citado en Tortosa, G. (2007) indican que han realizado estudios variando la temperatura de 20 – 80 °C pero en este caso no se consideró estos datos ya que al incrementar la temperatura existe la formación de espuma y por lo tanto generaría pérdidas y si se mantiene a 20°C no hay mayor extracción de sustancias húmicas, razón por el cual se tomó en cuenta los datos de Alba,

J. (2018) en el que indica que la temperatura debe mantenerse por 60 °C durante 2 h y además hay un manejo y adecuado control de esta variable, permitiendo así incrementar el rendimiento del proceso y la calidad del producto.

En la etapa de hidrólisis ácida tanto en el estudio realizado por Alba, J (2018) y Ramírez, V. (2013) utilizaron como agente extractor el ácido clorhídrico (HCl) con una concentración 6 M, pues en el presente proyecto con el propósito de verificar si el ácido húmico se precipita y el rendimiento del proceso es rentable se usó ácido sulfúrico con una concentración de 3 M, en el cual se obtuvo un rendimiento del 36,7% , mientras que Alba, J. (2018) consiguió el 56%, esto como consecuencia de que en la etapa de hidrólisis alcalina existe un rendimiento del 70% mientras que Alba, J. (2018) obtiene el rendimiento del 93,81%.

El tiempo de reposo luego del proceso de extracción alcalina y ácida es una variable muy indispensable en la obtención de ácido húmico, Alba, J. (2018) recomienda que el tiempo debe ser como mínimo de 4 h, puesto que en ese tiempo permite extraer la mayor cantidad de sustancias húmicas y posteriormente el de ácido húmico, es decir mientras mayor es el tiempo de reposo se obtendrá buen rendimiento en el proceso, caso contrario los resultados no serán los esperados

Una vez determinado la formulación y la dosificación más idónea se realizó la obtención de ácido húmico a escala piloto, para ello se realizó un escalamiento del 23,98% tomando como base de cálculo 100 kg de materia prima a tratar. Las variables y parámetros que se debe considerar en el proceso de extracción de ácido húmico tanto a nivel de laboratorio como a escala piloto son los siguientes: concentración de solución de KOH de 0,2 M, temperatura de 60°C \pm 5, tiempo de agitación de 2 h, tiempo de reposo de 4 h, pH de sustancias húmicas de 13 esto para la etapa de hidrólisis alcalina, mientras que en la etapa de hidrólisis ácida son: concentración de disolución de ácido sulfúrico de 3 M, tiempo de reposo de 4 h, pH de ácido húmico que oscile entre 2,5 – 3.

La caracterización de ácido húmico se realizó mediante espectroscopia infrarrojo porque en la actualidad no existe una norma en particular para analizar el ácido húmico con fines para la industria de la curtiembre, puesto que la norma NTE INEN 211 y el Real Decreto 824 es específicamente aplicado para la agricultura.

Para verificar si el producto final obtenido se trataba de ácido húmico se realizó una comparación entre el ácido húmico obtenido de forma experimental y comercial según los diferentes espectros IR obtenidos, permitiendo así conocer los diferentes grupos funcionales de la estructura molecular de ácido húmico, en el cual se pudo observar que el ácido húmico es el que mejor se ajusta a los rangos de las bandas establecidas y las bandas más pronunciadas está entre 3200 – 3500 cm^{-1} ,

1642 – 1654 cm^{-1} , dichos valores corresponden a las vibraciones de los grupos O-H de alcoholes y grupos carboxílicos, C=O cetonas, C=C aromáticos y COOH, característico de una molécula de ácido húmico.

Para determinar si el ácido húmico tiene la capacidad de curtir pieles se realizó una comparación entre los diferentes picos de absorción obtenidos por espectroscopia infrarrojo, en el cual se analizaron los agentes curtientes que han venido utilizando con más frecuencia en la industria de la curtiembre siendo estos el sulfato de cromo y tara, mismos que al comparar con el ácido húmico obtenido se pudo determinar que los espectros de los tres productos analizados presentan una banda más pronunciada en 3300 – 3500 cm^{-1} , 1640 – 1654 cm^{-1} , 1440 – 1460 cm^{-1} , 1200 - 1260 cm^{-1} , de manera que en estos intervalos se encuentran los grupos funcionales que corresponden a las vibraciones de O-H de alcoholes y grupos carboxílicos, C=O cetonas, C=C aromáticos y COOH.

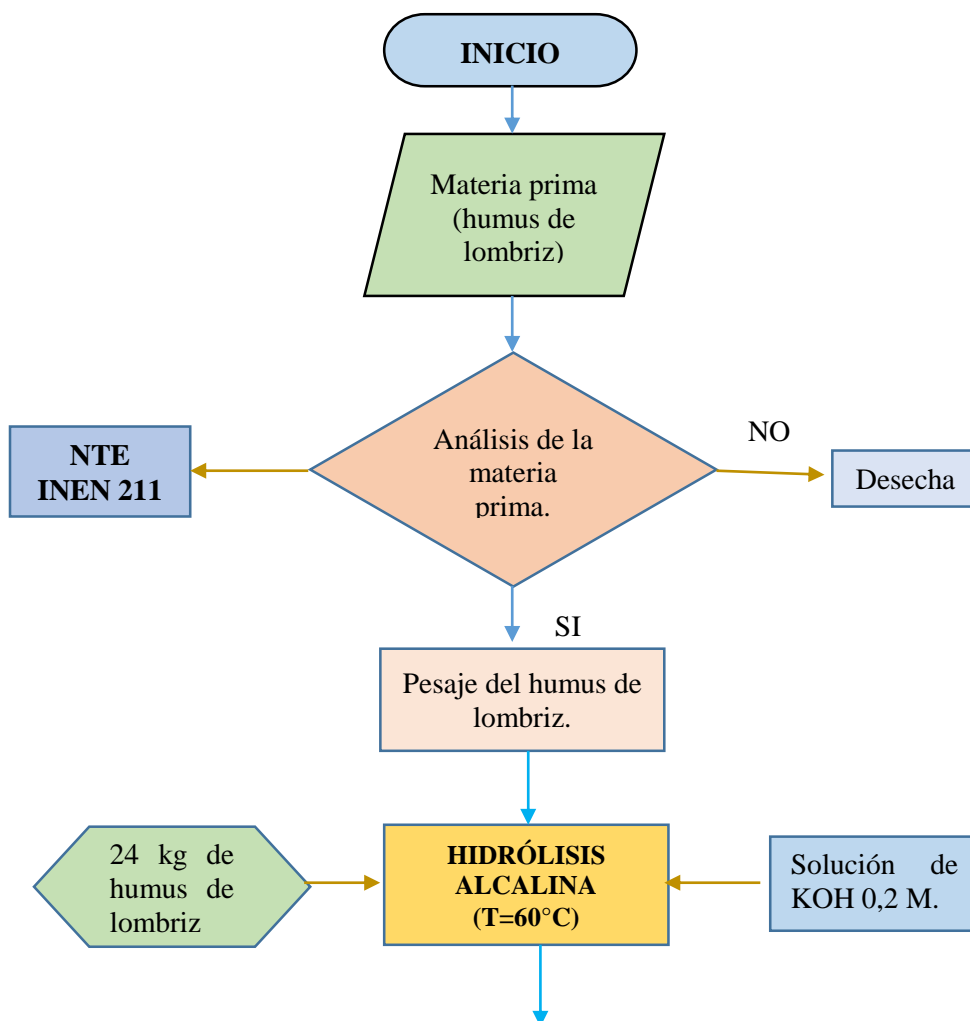
Actualmente existe un trabajo investigativo realizado por Barzallo, D. (2018) en el que utilizó ácido húmico en combinación con *Caesalpinia spinosa* (Tara) para curtir pieles caprinas obteniendo buenos resultados al emplear 10% de ácido húmico en combinación con el 15% de tara, en base a ello se comprueba que la hipótesis planteada en el presente estudio es positiva ya que el ácido húmico puede reemplazar de cierto modo al cromo en el proceso de curtición de pieles y sobre todo al utilizar un producto que proviene de origen orgánico, garantizando así un proceso que genere menor impacto ambiental.

CAPÍTULO V

5 IMPLEMENTACIÓN DEL PROYECTO

5.1 Propuesta para la solución del problema

En la presente investigación se obtuvo resultados propicios ya que el ácido húmico obtenido presenta características similares a otros agentes curtientes que utilizan comúnmente en las diversas industrias de la curtidería, esto conforme a los resultados de los picos de absorción arrojados al analizar mediante espectroscopia infrarroja y también al medir el pH del producto final encontrándose en el rango establecido con capacidad para curtir pieles. Además, el método empleado es ideal para llevar a cabo este proceso por lo que brinda un rendimiento similar al de otros estudios recientes. A continuación, se propone el diagrama de flujo del proceso para la extracción de ácido húmico a escala piloto:



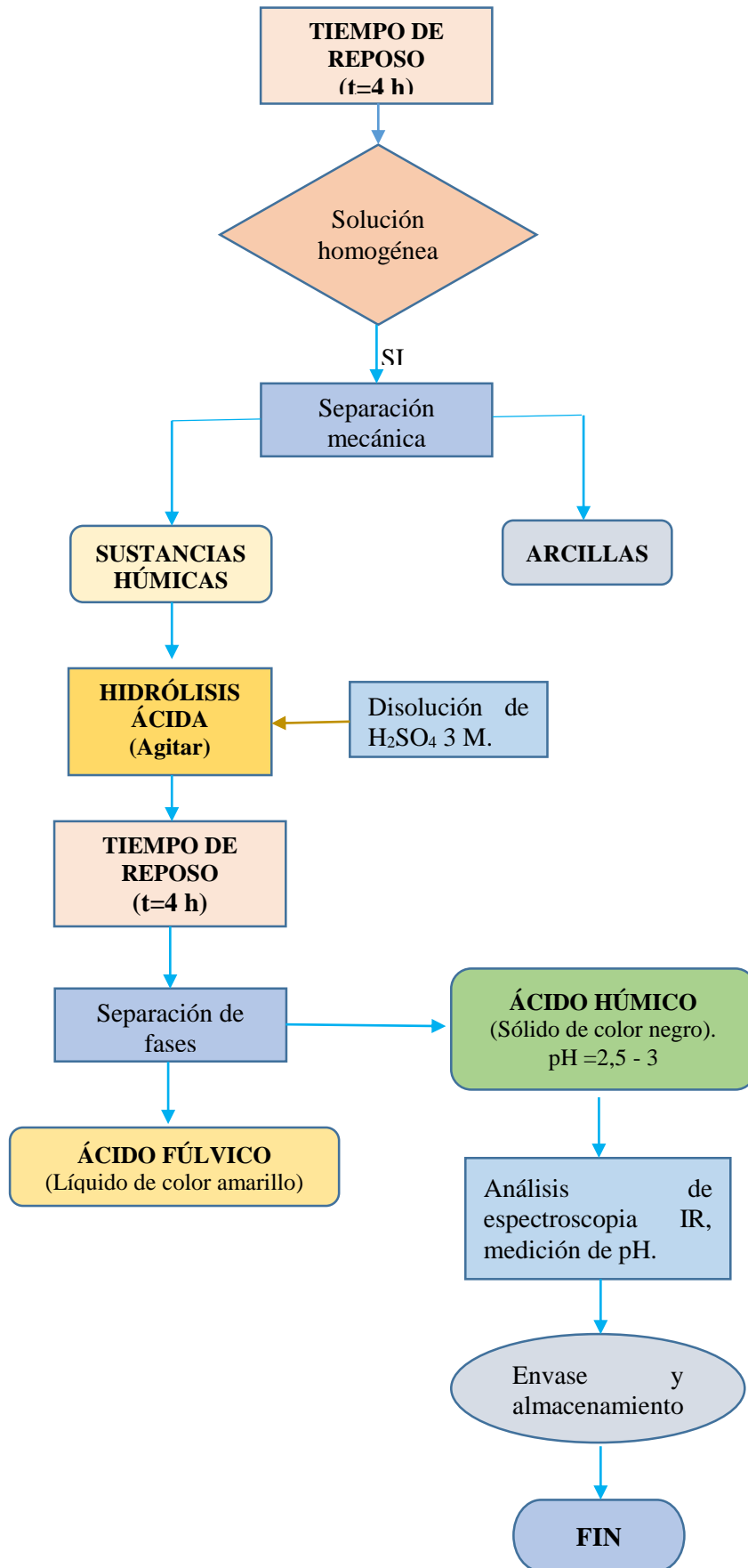


Gráfico 1-5: Diagrama de flujo del proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto
 Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

5.2 Costos de la implementación de la propuesta

El proceso de extracción de ácido húmico a escala piloto no implica una inversión de alto costo, puesto que la empresa “EL ALCE” posee algunos equipos necesarios para el proceso, a continuación, se detalla cada uno de los recursos, materiales y reactivos necesarios:

Tabla 1-5: Costos de materia prima e insumos para el proceso de obtención de ácido húmico

Materia prima e insumos	Costo (\$)	Unidad
Humus de lombriz	1,2	kg
Agua purificada	0,21	L
Hidróxido de potasio	4,00	kg
Ácido sulfúrico al 96%	6,00	kg

Fuente: (Pérez, 2019). Ver anexos A, B, C, D.

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

Tabla 2-5: Costos de materia prima e insumos para obtener un lote de 80 kg de ácido húmico

Materia prima e insumos	Cantidad	Unidad	Costo/Lote (\$)
Humus de lombriz	24	kg	28,80
Agua purificada	262,7	L	55,17
Hidróxido de potasio	2,69	kg	10,76
Ácido sulfúrico al 96%	8,33	kg	49,98
Subtotal			\$ 144,71

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

Tabla 3-5: Costos en recursos humanos para producir un lote de 80 kg de ácido húmico

Trabajador	Horas	Costo por hora (\$)	Costo total (\$)
1	20	2,35	47
Subtotal			47

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

Tabla 4-5: Costos en análisis de laboratorio para caracterizar el ácido húmico producido, sulfato de cromo y tara.

Tipo de muestra	Tipo de análisis	Costo por muestras (\$)	Costo total (\$)
Ácido húmico	Espectroscopia IR	25	25
Sulfato de cromo	Espectroscopia IR	25	25
Tara	Espectroscopia IR	25	25
Subtotal			75

Realizado por: Solís Torres, Edwin, 2019.

Tabla 5-5: Costo total para producir un lote de producción de ácido húmico

Descripción	Costo total (\$)
Costos en materia prima e insumos	144,71
Costo en recursos humanos	47
Costo de análisis de laboratorio	75
Subtotal	266,71
Imprevistos (10%)	26,67
Costo total	293,38

Realizado por: Solis Torres, Edwin, 2019.

De acuerdo a los resultados reportados en la tabla 5-5 indica que el costo total para producir un kilogramo de ácido húmico es de \$ 3,67 esto será invertido en materia prima, insumos, recursos humanos y en análisis de laboratorio. Es importante mencionar que para el presente estudio no se consideró los costos de los equipos de producción y de control de calidad ya que se trata de una investigación, pues para establecer los costos se requiere conocer el dimensionamiento de los equipos a utilizarse, por lo establecido anteriormente no se puede determinar los indicadores financieros el Valor Actual Neto (VAN) y la Tasa Interna de Retorno (TIR).

Finalmente cabe indicar que en el caso de ser implementado dichos costos será manejado por el propietario de la empresa.

CONCLUSIONES

- Se realizó la caracterización físico-química y biológica del humus de lombriz, cuyos resultados indicaron la calidad de la materia prima a emplear, determinando así que todos los parámetros analizados se encontraron dentro de límite establecido por la norma NTE INEN 211. Abonos o fertilizantes resultando ideal para llevarla a proceso.
- Mediante ensayos realizados a nivel de laboratorio y a escala piloto se identificó las variables y parámetros que influyen directamente en el proceso de obtención de ácido húmico siendo las más importantes: concentración de la solución de KOH, temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 5$, tiempo de agitación de 2 h, tiempo de reposo de 4 h y valor de pH de 13 para la etapa de hidrólisis alcalina y para la etapa de hidrólisis ácida concentración de la disolución de ácido sulfúrico, tiempo de reposo de 4 h y pH de ácido húmico entre 2,5 – 3.
- Se realizó la caracterización correspondiente de ácido húmico producido mediante espectroscopia infrarroja, en el que se obtuvo diferentes valores de picos de absorción encontrándose dentro de los rangos de las bandas establecidas y dichos valores son similares a los del ácido húmico comercial.
- Los resultados obtenidos de ácido húmico se compararon con los valores de los picos de absorción de sulfato de cromo y tara en el que se pudo verificar que los valores arrojados se asemejan a estos y se encontraron dentro de los rangos de las bandas establecidas, por lo cual se dedujo que tienen la capacidad de curtir pieles.

RECOMENDACIONES

- Realizar un control estricto de las variables y parámetros ya que la eficiencia del proceso depende de manera directa de las condiciones óptimas que se llevan a cabo durante el proceso de extracción.
- Asegurar que la materia prima se encuentre en óptimas condiciones y que los parámetros estén dentro de los límites que rige la norma, de manera que permita obtener un producto de calidad.
- Durante el proceso de obtención de ácido húmico mantener todas las medidas de seguridad y protección personal.
- Los equipos y materiales a emplear deben encontrarse completamente limpios, evitando así una posible contaminación del producto final.
- Realizar investigaciones utilizando como agente curtiente el ácido húmico en el proceso de curtición de pieles, de manera que garantice que los cueros curtidos a base de este producto presenten las mismas características que al haber empleado sales de cromo.

GLOSARIO

<i>cal</i>	Calorías
<i>cm</i>	Centímetros
<i>cm</i> ³	Centímetros cúbicos
°C	Grados centígrados
Cr	Elemento químico cromo
<i>Cr</i> ⁺³	Cromo trivalente
<i>Cr</i> ⁺⁶	Cromo hexavalente
<i>g</i>	Gramos
J	Joule
<i>h</i>	Horas
<i>kg</i>	Kilogramos
KJ	Kilojoule
KW	Kilowatt
<i>L</i>	Litros
<i>mg</i>	Miligramos
<i>ml</i>	Mililitros
<i>min</i>	Minutos
<i>m</i> ³	Metros cúbicos
<i>NTE</i>	Norma Técnica Ecuatoriana
<i>pH</i>	Potencial de hidrógeno
<i>s</i>	Segundos

BIBLIOGRAFÍA

AGROAMBIENTE. *Agroambiente*. [En línea] [Consulta: 16 de 10 de 2019]. Disponible en: https://books.google.ca/books?id=SmsOAQAIAAJ&pg=PA201&pg=PA201&dq=+calor+específico+de+humus&source=bl&ots=wgpEzFHCh_&sig=ACfU1eopXZLWxvRM_Ss2dyVjz9VT2W&hl=es419&sa=X&ved=2ahUKEwiLo_GGpqLIhXqlOAKHTtJBPIQ6AEwFnoECAkQAQ.

ALBA RÍOS, Javier Enrique. Diseño de un proceso de obtención de ácido húmico por hidrólisis ácida a partir de lombrihumus para la empresa de curtiembre EL "ALCE". [En línea] (Trabajo de titulación). (Ingeniería) Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador. 2018. pp.43-58. [Consulta: 2019-09-28]. Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/10512>.

ALMENDROS, Gonzalo; et al. *Protocolos y técnicas analíticas e instrumentales para evaluar el impacto del fuego sobre la materia orgánica del suelo*. [En línea]. 2010. [Consulta: 14 de 10 de 2019]. Disponible en : <http://hdl.handle.net/10261/42957>.

ARÉVALO, J. *Las sustancias húmicas en la productividad agrícola*. [En línea] 28 de 04 de 2014. [Consulta: 2019-08-02]. Disponible en: <https://www.engormix.com/agricultura/articulos/lasustanciashumicasproductividadt30958.htm>.

AVIGAN. *Ganadería, avicultura, producciones e industrias pecuarias*. Valencia : AVIGAN, 1998. pp. 65-70.

BARZALLO GRANIZO, Diego Geovanny. Desarrollo de una formulación para la curtición de piel caprina con diferentes concentraciones de ácido húmico y un porcentaje fijo de tara en la Empresa El ALCE. [En línea] (Trabajo de titulación). (Ingeniería) Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador, 2018. pp.53-77. [Consulta: 2019-09-30]. Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/10471>.

BEA, J. *Reactores Químicos*. Madrid : SINTESIS, 2016.

BIOAGROTECSA. *Humus de lombriz sólido, ficha técnica*. [En línea]. 2015. [Consulta: 29 de 08 de 2019]. Disponible en: <http://www.bioagrotecsa.com.ec/lombricultura/humus-de-lombriz.html#>.

BRADLEY ARMSTRONG, Frank; & PETER BENET, Thomas. *Bioquímica*. Barcelona : Reverté S. A., 2016. pp. 234-235.

CABALLERO, C. *Historia de los curtidos de las Pielas*. Alicante : Club Universitario, 2016.

CASTELLS, X. *Problemas Ambientales causados por la Industria*. Santiago : Planeta Chile, 2016. pp. 216-218.

CASTRO, A. *Ganadería de Carne*. Barcelona : EUNED, 2009. p. 67.

CERISOLA, C. *Manejo y conservación de suelos, la materia orgánica edáfica*. [En línea] 2015. [Consulta: 07 de 10 de 2019]. Disponible en: aulavirtual.agro.unlp.edu.ar.

CGS, Fundación Comunidad Valenciana Región Europea y INESCOP. *Manual de curtición con Oxazolidina*. Riobamba : Santiago, 2018.

CORDERO, B. *Tecnología de la curtición*. Cuenca : Santillana, 2008. pp. 110-111.

DEMENECH, Xavier; & PERAL, José. *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Barcelona : Reverté S. A., 2006. pp.10-11.

DOUGLAS, B; et al. *Conceptos y Modelos de Química Inorgánica*. Barcelona : Reverté S. A., 2003. p.112.

EDAFOLOGÍA. *Lección 2. Constituyentes del suelo. Fase sólida*. [En línea]. [Consulta: 03 de 10 de 2019]. Disponible en: www.edafologia.net.

ELIAS, X. *Reciclaje de Residuos Industriales*. Cádiz : Diaz de Santos, 2017.

ELIO, A. *Historia Ecológica de la ciudad de Buenos Aires*. Buenos Aires : Maipue, 2017.

FASSBENDER, H. *Química de los Suelos*. Turrialba : IICA, 2011. pp.65-70.

FELDER, Richard; & ROUSSEAU, Ronald. *Principios elementales de los procesos químicos*. [En línea]. Tercera edición. México: Editorial Limusa, S.A. de C.V, 2004. pp. 365-372. [Consulta: 13 de 10 de 2019]. Disponible en: <https://hdquimicaeiqttotalh.files.wordpress.com/2018/10/libro-de-balance-felder.pdf>.

GUAMINGA, Lupe. Utilización de tres taninos vegetales con diferentes niveles en la curtición de pieles de cuy. [En línea] (tesis). (Ingeniería) Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador. 2011. [Consulta: 2019-10-03]. Disponible en: https://docs.google.com/forms/d/e1FAIpQLScseWG_UIv6yw59PDgfjDjzWQBDpdpctxmDNSZN664hGweQ/viewform?fbzx=4693913648759793768.

HBM CONSULTORÍA AMBIENTAL. *Estudio de Impacto Ambiental Ex-Post y plan de manejo ambiental.* Guano : Primera, 2014.

HOLLER, James; et al. *Fundamentos de Química Analítica.* Barcelona : Reverté S. A., 2001.pp.585-589.

HUMINTECH. *Que son ácidos húmicos.* [En línea] 2015. [Consulta: 05 de 10 de 2019]. Disponible en: <https://www.humintech.com/es/ganaderia/informacion/que-son-acidos-humicos.html>.

LEVENSPIEL, O. *Minilibro de los reactores Químicos.* Barcelona : Reverté S. A., 2006.

LÓPEZ, Rubén; et al. "Metodología para obtener ácidos húmicos y fulvicos y su caracterización mediante espectroscopía infrarroja". *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas* [En línea] , 2014, (México) pp.1397-1407. [Consulta: 2019-10-21]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/325410450_Metodología_para_obtener_acidos_humicos_y_fulvicos_y_su_caracterizacion_mediante_espectrofotometria_infrarroja/fulltext/5bocad274585157f871cbf07/Metodologia_para_obtener_acidos_humicos_y_fulvicos_y_su_caracterizacion_mediante_espectrofotometria_infrarroja.pdf

MANAHAN, S. *Introducción a la Química Ambiental.* México : Reverté S. A., 2007. pp.61-62.

MÁRQUEZ, Fernando; et al. *Producción limpia en la industria de curtiembre.* Galicia : Anaya, 2013.

MARTIN NATUR. *Martin Natur.* Madrid : Española, 2018.

MARTÍN, M. *Caracterización de las sustancias húmicas.* [En línea] 2011. [Consulta: 14 de 10 de 2019]. Disponible en: <https://digital.csic.es/handle/10261/42957>.

MENDEZ PAMPÍN, Ramón; & Vidal Saéz, Gladys. *Producción limpia en la industria de Curtiembre.* España : s.n., 2013.

OSORIO, J. *Gestión Financiera Empresarial.* Bogotá : Pontificia Universidad Javeriana, 2017.p.223.

PÈREZ, A. *Ingeniería del Medio Ambiente.* Alicante : Club Universitario, 2017. p.192-195

ANEXOS

Anexo A: Permiso ocasional para la compra de ácido sulfúrico.



MINISTERIO DEL INTERIOR

SUBSECRETARIA DE SEGURIDAD CIUDADANA

Permiso No. P18-006805-1
 Fecha: 02/01/2019
 Recibo No. 83
 Form. No. 9

La Dirección de Control de Sustancias Catalogadas autoriza a:

SOLIS TORRES EDWIN ORLANDO

Con dirección : ILLINOIS Y MISSOURI
 Con Céd / RUC: 1804379210001
 La compra de:

Sustancia	Cantidad	Unid.	Uso
ACIDO SULFURICO	10,00	kg	OBTENCION DE ACIDO HUMICO

A la empresa: PEREZ LASCANO JIMENA MARIBEL
 Calificación: 18-1056-L Código: 1784

comprometiéndose legalmente a controlar, mediante un registro de ingresos y egresos, la utilización de estas sustancias para los fines constantes en la solicitud y autorización.

Autorizado por





Ab. Yolanda Hidalgo
COORDINADORA ZONAL 3(E)



NOTA: Este documento caducará en el término de 8 días después de la fecha de emisión, el mismo que le facilitará adquirir por UNA SOLA VEZ y cuyo original retendrá la empresa comercializadora como documento de descargo.

NOTAS	CATEGORÍA DEL DIAGRAMA	ESPOCH	PERMISO OCASIONAL DE ÁCIDO SULFÚRICO		
	<input type="checkbox"/> Certificado <input checked="" type="checkbox"/> Aprobado <input type="checkbox"/> Por aprobar <input type="checkbox"/> Por calificar <input type="checkbox"/> Por verificar	Realizado por: Edwin Solis	ESCALA	FECHA	LÁMINA
			4A	2019-11-20	1

Anexo B: Guía de transporte de ácido sulfúrico

		MINISTERIO DEL INTERIOR SUBSECRETARIA DE SEGURIDAD CIUDADANA		Nro. 000000
ORIGEN PEREZ LASCANO JIMENA MARIBEL		DESTINATARIO SOLIS TORRES EDWIN ORLANDO		
LUGAR Y FECHA DE SALIDA AMBATO, 04-Enero -2019 14:00		LUGAR Y FECHA DE LLEGADA RIOBAMBA, 04-Enero-2019	COMPAÑIA DE TRANSPORTE PARTICULAR	
RTA : AMBATO - RIOBAMBA				
DATOS DEL CONDUCTOR Nombre : JOSE CHICAIZA Cédula Nac./Ext. : 1801392109		DATOS DEL VEHICULO Tipo Vehiculo : Camioneta # Motor : WLAT1372628		# Placa : TBE - 4387
# Y TIPO DE RECIPIENTE	DESCRIPCION DE LA SUSTANCIA	CANTIDAD NETA	PRESENTACIÓN	
1 CANECAS	ACIDO SULFURICO	10.0000 kg	CANECA DE 10 KG	
	AUTORIZACION 18-1784-00258		FECHA DE EMISION 04-Enero-2019	
				
SUBSECRETARIA DE SEGURIDAD CIUDADANA				

NOTAS	CATEGORÍA DEL DIAGRAMA		ESPOCH Realizado por: Edwin Solis	GUÍA DE TRANSPORTE DE ÁCIDO SULFÚRICO		
	<input checked="" type="checkbox"/>	Certificado Aprobado Por aprobar Por calificar Por verificar		ESCALA	FECHA	LÁMINA
				4A	2019-11-20	2

Anexo C: Permiso ocasional para la compra de hidróxido de potasio



MINISTERIO DEL INTERIOR

SUBSECRETARIA DE SEGURIDAD CIUDADANA

Permiso No. P18-006808-1
 Fecha: 07/02/2019
 Recibo No. 406
 Form. No. 2

La Dirección de Control de Sustancias Catalogadas autoriza a:

INCA BARBA RITA KARINA

Con dirección : COLTA, CALLE LA Y Y JORGE JACOME
 Con Céd / RUC: 0604602227
 La compra de:

Sustancia	Cantidad	Unid.	Uso
HIDROXIDO DE POTASIO	2.00	kg	OBTENCION DE ACIDO HUMICO

A la empresa: PEREZ LASCANO JIMENA MARIBEL
 Calificación: 18-1056-L Código: 1784

comprometiéndose legalmente a controlar, mediante un registro de ingresos y egresos, la utilización de estas sustancias para los fines constantes en la solicitud y autorización.

Autorizado por




 Ab. Yolanda Hidalgo
 COORDINADORA ZONAL 3(E)



NOTA: Este documento caducará en el término de 8 días después de la fecha de emisión, el mismo que le facilitará adquirir por UNA SOLA VEZ y cuyo original retendrá la empresa comercializadora como documento de descargo.

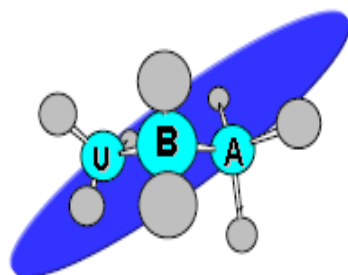
NOTAS	CATEGORÍA DEL DIAGRAMA	ESPOCH	PERMISO OCASIONAL DE HIDRÓXIDO DE POTASIO.		
	<input type="checkbox"/> Certificado <input checked="" type="checkbox"/> Aprobado <input type="checkbox"/> Por aprobar <input type="checkbox"/> Por calificar <input type="checkbox"/> Por verificar	Realizado por: Edwin Solis	ESCALA	FECHA	LÁMINA
			4A	2019-11-20	3

Anexo D: Guía de transporte de hidróxido de potasio

NOTAS		CATEGORÍA DEL DIAGRAMA	ESPOCH Realizado por: Edwin Solis	GUÍA DE TRANSPORTE DE HIDRÓXIDO DE POTASIO.		
		<input type="checkbox"/> Certificado <input checked="" type="checkbox"/> Aprobado <input type="checkbox"/> Por aprobar <input type="checkbox"/> Por calificar <input type="checkbox"/> Por verificar		ESCALA	FECHA	LÁMINA
				4A	2019-11-20	4

		MINISTERIO DEL INTERIOR SUBSECRETARIA DE SEGURIDAD CIUDADANA		Nro. 0000015
ORIGEN PEREZ LASCANO JIMENA MARIBEL		DESTINATARIO INCA BARBA RITA KARINA		
LUGAR Y FECHA DE SALIDA AMBATO, 08-Febrero -2019 15:00		LUGAR Y FECHA DE LLEGADA RIOBAMBA, 08-Febrero-2019		COMPañIA DE TRANSPORTE PARTICULAR
RUTA : AMBATO - MOCHA - RIOBAMBA				
DATOS DEL CONDUCTOR Nombre : HERRERA LOZADA EDWIN Cédula Nac./Ext. : 0501255723 Cel.:		DATOS DEL VEHICULO Tipo Vehículo : Automóvil # Placa : PNM - 0087 # Motor : G10408075		
# Y TIPO DE RECIPIENTE	DESCRIPCION DE LA SUSTANCIA	CANTIDAD NETA	PRESENTACIÓN	
1 ENVASES	HIDROXIDO DE POTASIO	2.0000 kg	ENSASES DE 2 KG	
 <div style="display: inline-block; text-align: center;"> AUTORIZACION 18-1784-00259 </div>  <div style="display: inline-block; text-align: center;"> FECHA DE EMISION 08-Febrero-2019 </div> <div style="display: inline-block; text-align: center;"> SUBSECRETARIA DE SEGURIDAD CIUDADANA </div> 				

Anexo E: Resultados de la determinación del porcentaje de ácido húmico



**Analytical
Laboratories**
Testing & Consulting

WWW.UBA-LAB.COM

**INFORME DE RESULTADOS
IDR 24581-2019**

Fecha: 05 de Abril del 2019

DATOS DEL CLIENTE						
Nombre	SOLIS TORRES EDWIN ORLANDO					
Dirección	Illinois y Missouri Huachi, Ambato					
Teléfono	098342981					
Contacto	Sr Edwin Solis					
DATOS DE LA MUESTRA						
Tipo de muestra	Humus de Lombriz	Cantidad	Aprox. 300 g			
No. de muestras	1 (n=1)	Lote	N/A			
Presentación	Frasco de Vidrio	Fecha de recepción	28 de Marzo del 2019			
Colecta de muestra	Realizado por el CLIENTE	Fecha colecta de muestra	N/A			
CONDICIONES DEL ANALISIS						
Temperatura (°C)	28.5	Humedad (%)	74.0			
Fecha de inicio de Análisis	28 de Marzo del 2019					
Fecha de Finalización del análisis	29 de Marzo del 2019					
RESULTADOS						
CODIGO CLIENTE	CODIGO UBA	PARAMETROS	METODO	RESULTADOS	Unidad	Límite de Cuantificación
Nombre: Humus de Lombriz	UBA-24581-1	Ácido Húmico	Real Decreto 1110/1991 (Walkley & Black 1934) (Volumétrico)	0.67	%	-
Observaciones:						
1. Los resultados emitidos en este informe, corresponden únicamente a la(s) muestra(s) recibidas por el laboratorio. No siendo extensivo a cualquier lote.						
2. Este reporte no debe ser reproducido parcial o totalmente, excepto con la aprobación escrita por parte del laboratorio.						
3. Nomenclatura: N.D. = No Detectable; N.A. = No aplica.						
4. La información relacionada con la toma de muestra fue proporcionada por el cliente.						

NOTAS	CATEGORÍA DEL DIAGRAMA	ESPOCH	GUÍA DE TRANSPORTE DE HIDRÓXIDO DE POTASIO.		
	<input type="checkbox"/> Certificado <input checked="" type="checkbox"/> Aprobado <input type="checkbox"/> Por aprobar <input type="checkbox"/> Por calificar <input type="checkbox"/> Por verificar	Realizado por: Edwin Solis	ESCALA	FECHA	LÁMINA
			4A	2019-11-20	5

Anexo F: Análisis microbiológico del humus de lombriz (materia prima)



EXAMEN MICROBIOLÓGICO

CLIENTE: Sr. Edwin Solís		CÓDIGO 209-19
DIRECCIÓN: Riobamba		
TIPO DE MUESTRA: Abono de lombriz		TELÉFONO:
FECHA DE RECEPCIÓN: 22 de octubre del 2019		
FECHA DE MUESTREO: 22 de octubre del 2019		
EXAMEN FÍSICO		
COLOR: Café		
OLOR: Característico		
ASPECTO: Normal, libre de material extraño		
PARÁMETROS	MÉTODO	RESULTADO
Salmonella UFC/ 25 g	Reveal 2.0	Negativo
Escherichia Coli UFC/ g	Siembra en masa	Ausencia
FECHA DE ANÁLISIS: 22 de octubre del 2019		
FECHA DE ENTREGA: 29 de octubre del 2019		
RESPONSABLE:		
 Dra. Gina Álvarez R.		
El informe sólo afecta a la muestra solicitada a ensayo, el informe no deberá reproducirse sino en su totalidad previo autorización de los responsables.		

Dirección: Av. 11 de Noviembre y Milton Reyes
 Contactanos: 0998580374 - 032 942 322
 Riobamba - Ecuador

NOTAS	CATEGORÍA DEL DIAGRAMA	ESPOCH	ANÁLISIS MICROBIOLÓGICO DEL HUMUS DE LOMBRIZ		
	<input type="checkbox"/> Certificado <input checked="" type="checkbox"/> Aprobado <input type="checkbox"/> Por aprobar <input type="checkbox"/> Por calificar <input type="checkbox"/> Por verificar	Realizado por: Edwin Solís	ESCALA	FECHA	LÁMINA
			4A	2019-11-20	6

Anexo G: Caracterización físico-química del humus de lombriz (materia prima)

a.



b.



c.



NOTAS	CATEGORÍA DEL DIAGRAMA		ESPOCH	CARACTERIZACIÓN DEL HUMUS		
				ESCALA	FECHA	LÁMINA
a. Medición de pH del humus.	<input type="checkbox"/>	Certificado	Realizado por: Edwin Solis	4A	2019-11-20	7
b. Determinación de humedad del humus.	<input checked="" type="checkbox"/>	Aprobado				
c. Determinación de materia orgánica del humus.	<input type="checkbox"/>	Por aprobar				
	<input type="checkbox"/>	Por calificar				
	<input type="checkbox"/>	Por verificar				

Anexo H: Proceso de obtención de ácido húmico a nivel de laboratorio

d.



e.



f.



g.



NOTAS	CATEGORÍA DEL DIAGRAMA		ESPOCH	OBTENCIÓN DE ÁCIDO HÚMICO		
				ESCALA	FECHA	LÁMINA
d. Hidrólisis alcalina.	<input type="checkbox"/>	Certificado	Realizado por: Edwin Solis	4A	2019-11-20	8
e. Medición de pH.	<input checked="" type="checkbox"/>	Aprobado				
f. Reposo de la muestra.	<input type="checkbox"/>	Por aprobar				
	<input type="checkbox"/>	Por calificar				
g. Hidrólisis ácida.	<input type="checkbox"/>	Por verificar				

Anexo I: Proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto

h.



i.



j.



k.



NOTAS	CATEGORÍA DEL DIAGRAMA		ESPOCH	OBTENCIÓN DE ÁCIDO HÚMICO		
				ESCALA	FECHA	LÁMINA
h. Calentamiento de muestra a 60 °C.	<input type="checkbox"/>	Certificado	Realizado por: Edwin Solis			9
i. Preparación del agitador.	<input checked="" type="checkbox"/>	Aprobado				
j. Agitación de la muestra.	<input type="checkbox"/>	Por aprobar				
	<input type="checkbox"/>	Por calificar				
k. Reposo de la muestra.	<input type="checkbox"/>	Por verificar				

Anexo J: Proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto

l.



m



n.



o.



NOTAS	CATEGORÍA DEL DIAGRAMA		ESPOCH	OBTENCIÓN DE ÁCIDO HÚMICO		
	ESCALA	FECHA		LÁMINA		
l. Monitoreo y control de la muestra.	<input type="checkbox"/>	Certificado	Realizado por: Edwin Solís	4A	2019-11-20	10
m. Medición de pH de la muestra.	<input checked="" type="checkbox"/>	Aprobado				
n. Disolución de ácido sulfúrico 3 M.	<input type="checkbox"/>	Por aprobar				
o. Dosificación de ácido sulfúrico 3 M.	<input type="checkbox"/>	Por verificar				

Anexo K: Proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto

p.



q.



r.



s.



NOTAS	CATEGORÍA DEL DIAGRAMA		ESPOCH	OBTENCIÓN DE ÁCIDO HÚMICO		
	ESPOCH	Realizado por:		ESCALA	FECHA	LÁMINA
p. Dosificación de disolución de H ₂ SO ₄ 3 M.	<input type="checkbox"/>	Certificado	Edwin Solis	4A	2019-11-20	11
q. Reposo de la muestra.	<input checked="" type="checkbox"/>	Aprobado				
r. Medición de pH.	<input type="checkbox"/>	Por aprobar				
s. .Determinación de la densidad de ácido fúlvico.	<input type="checkbox"/>	Por calificar				
	<input type="checkbox"/>	Por verificar				

Anexo L: Proceso de obtención de ácido húmico a escala piloto y análisis de muestras



NOTAS	CATEGORÍA DEL DIAGRAMA		ESPOCH	OBTENCIÓN DE ÁCIDO HÚMICO Y ANÁLISIS DE MUESTRAS		
				ESCALA	FECHA	LÁMINA
t. Muestra de hidrólisis ácida.	<input type="checkbox"/>	Certificado	Realizado por: Edwin Solis			
u. Equipo de espectroscopia IR.	<input checked="" type="checkbox"/>	Aprobado				
v. Pesaje del producto.	<input type="checkbox"/>	Por aprobar				
w. Almacenamiento del producto final.	<input type="checkbox"/>	Por calificar				
x. Muestra de tara a analizar.	<input type="checkbox"/>	Por verificar				
y. Muestra de sulfato de cromo a analizar.	<input type="checkbox"/>					
				4A	2019-11-20	12

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS PARA

EL APRENDIZAJE Y LA INVESTIGACIÓN

UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 02/12/2019

INFORMACIÓN DEL AUTOR:
Nombres-Apellidos: Edwin Orlando Solis Torres
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL:
Facultad: Ciencias
Carrera: Ingeniería Química
Título a optar: Ingeniero Químico
f. Documentalista responsable: