

VARIABILIDAD Y MUESTREO DE CUEROS *

Dr. Humberto Giovambattista

Lic. Jorge R. Dreon

Dr. Alberto Sofía **

SERIE II, nº 291

* Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT e INTI (La Plata, Argentina). Trabajo presentado al IV Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos del Cuero, Santiago, Chile, noviembre de 1974.

** Director del CITEC; miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

La acentuada variabilidad que acusan las propiedades del cuero constituye uno de sus atributos más destacados. Podríamos decir que bajo ese aspecto, el cuero es único. Esta variabilidad es causa de muchos problemas de orden técnico y a menudo se la ha esgrimido como una de sus desventajas frente a los materiales que se ofrecen como sucedáneos del cuero en muchas de sus aplicaciones.

Nos ocuparemos aquí de esa variabilidad desde el punto de vista del muestreo del cuero, tanto en cuanto se refiere a la elección de la zona anatómica de la piel que mejor representa la calidad media del cuero, como a la fijación del tamaño de una muestra que ha de destinarse a la realización de ensayos con fines de aceptación o que ha de utilizarse como material de prueba en el curso de experimentos destinados a comparar procesos o efectos de tratamientos.

De la variación total que caracteriza una partida de cueros, pueden distinguirse varios componentes:

1. Variación dentro de los cueros, esto es, entre distintas regiones de un mismo cuero (falda, pescuezo y crupón) o si se desea a través de toda el área del cuero.

2. Variación entre las dos mitades de una misma piel dividida a lo largo de la línea del espinazo.

3. Variación dentro de una zona de área limitada, esto es, la variación que muestran los resultados de ensayos efectuados sobre ejemplares adyacentes.

4. Variación entre cueros nominalmente similares elaborados en una misma curtiembre, dentro de un mismo batch. Esta variación por lo general toma en cuenta una zona especificada del cuero o el valor promedio de toda el área del mismo.

1. VARIACION DENTRO DEL AREA TOTAL DEL CUERO

El conocimiento de esta variación es de suma utilidad para resolver el problema de la selección de una posición de

muestreo es decir una zona que mejor represente el valor promedio de las propiedades del cuero. Constituye una información que permite conocer, para una determinada propiedad, los distintos niveles que corresponden a cada región anatómica y construir diagramas que muestran ciertas tendencias, esto es, cuáles son por ejemplo, las zonas más resistentes y cuáles las más débiles. Esto sólo puede hacerse aplicando un criterio estadístico, esto es, promediando los datos correspondientes a una gran cantidad de cueros. Se han logrado así, diagramas que son bastante consistentes e independientes de factores tales como edad y sexo del animal y también del método de transformación aplicado (1).

Estos diagramas deben interpretarse con el mismo criterio que se han trazado ya que las curvas que corresponden a cueros individuales difieren considerablemente de las curvas promedio.

También en el CITEC se han obtenido los diagramas para las distintas propiedades medibles con Lastometer (2).

La variabilidad tiene su expresión numérica en el valor de la Desviación Típica, aunque en ocasiones conviene relacionar la Desviación Típica con el valor promedio de la propiedad, esto es, mediante el coeficiente de variación porcentual (Cv %):

$$Cv \% = \frac{\sigma}{\bar{x}} 100$$

Este coeficiente tiene la ventaja de facilitar comparaciones entre cueros de diferente valor promedio.

El valor del Cv % y de \bar{x} para una propiedad en particular, permite calcular los valores máximos y mínimos que puede alcanzar dicha propiedad dentro del cuero, aunque aquí también es necesario recalcar que, el valor de Cv %, para una misma propiedad cambia de un cuero a otro y para un mismo cuero, cambia de una propiedad a otra.

En efecto, en el CITEC evaluamos las propiedades medibles con el Lastometer (2) en toda el área de 11 cueros divididos en 21 parcelas. Hallamos que los Cv % oscilaban dentro de los valores que se muestran a continuación:

<u>Propiedad</u>	<u>Valores</u>	<u>del Cv</u>	<u>%</u>
Carga de rotura de flor	16,9	31,1	
Distensión de rotura de flor	6,6	18,2	
Carga de rotura de cuero	8,1	19,9	
Distensión de rotura del cuero	5,8	15,0	
Carga específica de rotura del cuero	9,5	18,7	

1.1 La elección de una zona de muestreo

1.1.1 Ensayos físicos

Una zona ideal de muestreo será aquella que:

- a) mejor represente el promedio del cuero para las propiedades que han de evaluarse,
- b) que al mismo tiempo los resultados sobre diferentes cueros nominalmente similares realizados en la misma zona, acusen la menor variación,
- c) que la zona sea fácil de ubicar,
- d) que en razón del carácter destructivo de los ensayos, esa zona, por su ubicación, ocasione la menor devaluación del cuero.

Tal zona ideal no existe. Por ello es necesario arbitrar una solución de compromiso, recurriendo para ello a la aplicación de un criterio estadístico.

Precisamente ese enfoque fue adoptado por el grupo de investigadores del National Bureau of Standards de los EE.UU. (3) y (4), en sus trabajos orientados, entre otros objetivos, a seleccionar una zona de muestreo que mejor represente al valor promedio del cuero, y a establecer un procedimiento de muestreo con fines de investigación y de contralor.

Ese trabajo se basa en los resultados de ensayos físicos y químicos ejecutados sobre 90 chapas de cueros para empeine que incluyen todas las variables generalmente asociados con este tipo de cuero:

- a) tipo de curtimiento (cromo y cromo recurtido vegetal al 20 %),
- b) sexo del animal,

c) hendidos o en su espesor original.

El criterio aplicado para la selección de la zona más representativa, es el valor del coeficiente de correlación entre el resultado de un ensayo realizado en una zona y el resultado promedio para todo el cuero.

Cada cuero se fraccionó en 21 parcelas, dispuestas en tres filas y siete columnas, fig. 1; de modo que para cada una de ellas, se dispuso 90 pares de valores para calcular el coeficiente de correlación (r).

Los valores de (r) se sometieron a un tratamiento estadístico (Técnica de Fisher) que permitió hacer un agrupamiento en clases escalonadas.

En una primera etapa hallaron que para un ensayo en particular, varias parcelas mantenían una elevada correlación y en consecuencia, eran las más adecuadas para ese ensayo.

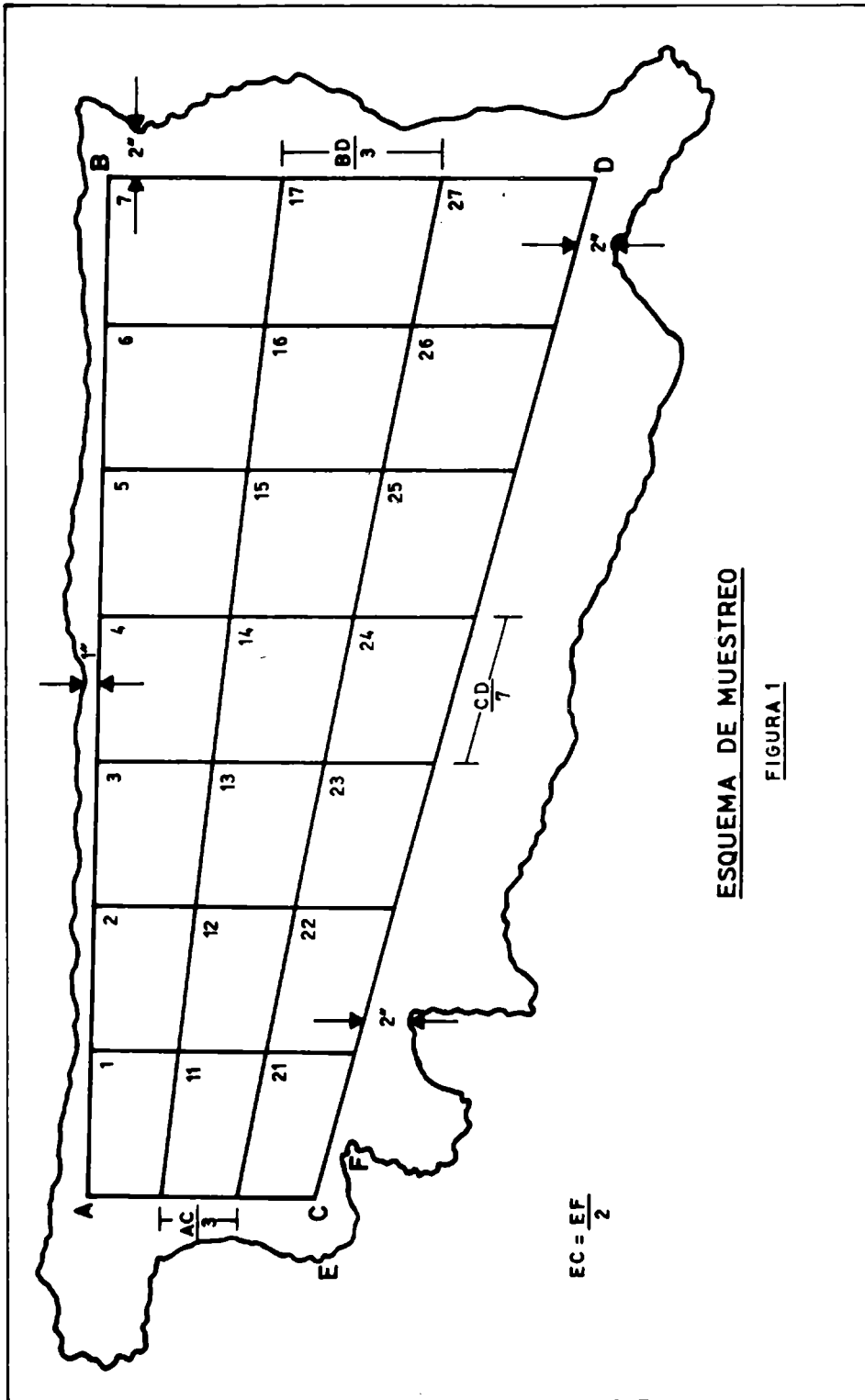
La segunda etapa tenía por objeto seleccionar la parcela más conveniente para realizar una serie de ensayos físicos (tracción, desgarramiento, desgarramiento en la costura, estallido).

Así llegaron a la conclusión que las parcelas número 7 y 12, ocupan las primeras posiciones en el ordenamiento. De estas dos optaron por la nº 7 atendiendo a razones de orden práctico, ya que puede ser ubicada con mayor exactitud por su proximidad al borde de la chapa, y en consecuencia, simplifica el procedimiento de corte.

La línea límite de esta parcela, ligeramente desplazada hacia la cabeza (7,5 cm), se corresponde con la de la zona adoptada por la American Leather Chemists' Association (ALCA) en su método de muestreo J-1 y también por las Especificaciones Federales del gobierno de los Estados Unidos y la American Society for Testing and Materials (ASTM).

1.1.2 Análisis químico

Los resultados de análisis químicos, para ciertos componentes, sustancia piel, óxido de cromo y materias grasas, no son tan variables como aquellos referidos a propiedades físicas (4).



ESQUEMA DE MUESTREO

FIGURA 1

En consecuencia, desde el punto de vista de la economía del cuero, es conveniente utilizar para los análisis químicos, la misma posición seleccionada para ensayos físicos.

1.1.3 Zona oficial de muestreo prescrita por la IULCS, método IUP/2.

La ubicación de la zona oficial de muestreo especificada en el método IUP/2 (5) está desplazada hacia la cabeza con respecto a la adoptada por el método ALCA J-1.

Según Mitton y Otterway (6), la representatividad de la zona elegida es sólo ligeramente inferior para pieles bovinas. Por otra parte, conviene usar la misma posición, tanto para pieles pequeñas (ovinas, caprinas) que para pieles bovinas. Además, los ejemplares para ensayos físicos, en el caso de pieles pequeñas constituyen una fracción mayor del área total de la piel. Con la posición elegida se evita, aun para pieles pequeñas, el área de la cadera y de otras áreas que tienen probablemente propiedades anómalas.

Por otra parte encontramos en la literatura varios trabajos experimentales realizados en USA, Holanda, Japón, Inglaterra y Argentina, que aportan una gran cantidad de resultados de ensayos realizados en toda el área del cuero.

Estos trabajos fueron analizados recientemente por Vos y Van Vlimmeren (1) quienes confeccionaron una serie de diagramas que muestran algunas tendencias bien definidas en cuanto a diferencias topográficas para algunas propiedades físicas del cuero. Asimismo, con respecto al grado de representatividad de la zona oficial IUP/2, se destacan las siguientes conclusiones:

El valor promedio de todas las posiciones incluidas en la zona IUP/2 es igual a 1,02 veces el valor promedio del cuero para los resultados de resistencia a la tracción en la dirección paralela al espinazo.

Para la resistencia al desgarre (ALCA Tongue Tearing Method), el promedio en la zona oficial es sólo 0,82 del promedio del cuero.

En ensayos utilizando el Mullen Tester, la carga a la cual se produce la rotura de flor es, en promedio, 0,89

del promedio del cuero.

De los datos obtenidos por Vos y Van Vlimmeren mediante el uso del Lastometer, resulta que el valor de la distensión en posición IUP/2 es igual al promedio, mientras que la carga de rotura de flor es igual a 0,94 del promedio.

En el CITEC (2), en un estudio de variabilidad para las propiedades medibles con el Lastometer, se encontraron los siguientes valores promedio para todo el cuero y para la zona oficial IUP/2:

	Promedio del cuero	Zona IUP/2	
Carga de rotura de flor, kg	33,3	31,6	0,95 x \bar{X}
Distensión de rotura de flor, mm .	8,70	8,88	1,02 x \bar{X}
Distensión de rotura del cuero, mm	12,10	12,65	1,04 x \bar{X}
Carga de rotura del cuero, kg	57,8	58,7	1,02 x \bar{X}
Carga específica de rotura del cuero, kg/mm	37,5	37,0	0,99 x \bar{X}

Para ensayos al desgarramiento IUP/8 encontramos que en la dirección perpendicular al espinazo la representatividad era excelente. En efecto, para un promedio general de todos los cueros ensayados, igual a 14,0 kg, el valor promedio de todas las parcelas ubicadas en la zona oficial IUP/2 era de 14,1 kg.

1.1.4 La búsqueda de una zona marginal de muestreo

En los últimos tiempos se ha puesto de manifiesto cierto interés en realizar un esfuerzo tendiente a identificar una zona de muestreo de menor área que la oficial y ubicada en zonas marginales del cuero.

Por su parte, la Comisión de Ensayos Físicos de la IULCS, en su informe correspondiente al bienio 1971-1972, (7) expresa: "La Comisión ha considerado que puede ser conveniente especificar otra posición de muestreo posible en la periferia de la piel, para evitar así la mutilación y pérdida del valor del cuero. No obstante no formuló recomendación al respecto.

Van Vlimmeren (8) estudió la posibilidad de usar una

muestra cuadrada o rectangular, más pequeña que la IUP/2 obtenida del área del crupón, tomando una zona muy próxima al borde posterior de la chapa, alrededor de la mitad de la distancia entre la raíz de la cola y la línea de la falda.

Realizó diversos ensayos, espesor, tracción, desgarramiento, rotura de grano y distensión con dinamómetro, lastometer, etc. sobre la zona oficial IUP/2 y sobre la zona propuesta, en 32 cueros capellada.

Encontró valores de coeficiente de correlación entre los resultados para ambas zonas, que eran altos para rotura de flor y para rotura del cuero, pero bajos, para desgarramiento y distensión.

Aunque la correlación era alta para ciertas propiedades físicas, no puede darse preferencia a una u otra zona debido a diferencias, por ejemplo, en el signo de la correlación.

Por su parte, Mitton y Otterway (6) realizaron un trabajo con esos mismos fines, examinando varias posiciones periféricas para ensayos físicos.

Concluyen que un área en el borde posterior, ubicada a 280 mm de la línea del espinazo, y entre 50 y 125 mm del borde posterior, resulta sólo ligeramente inferior a la mejor posición de muestreo dentro de la chapa y es enteramente conveniente para ensayos físicos de rutina (espesor, desgarramiento, distensión y carga de rotura de flor en lastometer, distensión a 5 kg.cm^{-2} y 10 kg.cm^{-2} en tensometer). La misma posición puede ser utilizada para ensayos químicos ya que los resultados en este caso, son menos dependientes de la ubicación.

2. VARIACION ENTRE LAS MITADES OPUESTAS DE UNA PIEL

El valor de la Desviación Típica correspondiente a esta

variación da una idea de lo que ha dado en llamarse "Grado de Simetría Bilateral".

Su conocimiento es muy importante desde el punto de vista del muestreo con fines de experimentación.

Hodus y Stubbing (9) hicieron un estudio sobre la variabilidad entre muestras constituidas por pares de parcelas de cuero ubicadas simétricamente a ambos lados del espinazo de una piel. Un conjunto de estos pares constituye un diseño de bloques al azar, estando cada bloque integrado por un par de parcelas de 10 x 15 cm topográficamente simétricas.

Este sistema de muestreo lo comparan con otros dos. En uno de ellos el bloque está constituido por dos parcelas adyacentes dispuestas transversalmente a la línea del espinazo. En el otro, las parcelas son paralelas al mismo.

En base al valor de la Resistencia a la Tracción (4 replicados) estiman el valor de la desviación típica dentro de cada bloque. Este valor lo utilizan para calcular el número mínimo de pares que se requiere para detectar una diferencia de efectos entre dos tratamientos de valor prefijado, o recíprocamente, el valor mínimo de la diferencia de efectos entre dos tratamientos que puede revelar un experimento de tamaño determinado.

Llegan así a la conclusión siguiente:

"Un diseño de bloques de pares simétricos es el más sensible de todos los diseños conocidos para evaluar el cuero en escala de laboratorio". Además para hacer una estimación válida de las cualidades del cuero, es más importante tomar muestras de muchas áreas de una misma piel, que tomar muestras de un área única de muchas pieles. De esta manera se pueden determinar los efectos de la variable en diferentes regiones, (Falda, Crupón, etc.) lo que consideran más importante, que limitar el conocimiento de un efecto a una sola área de la piel.

Beck y Rowlands (10) realizaron un estudio experimental, con ensayos de Tracción y Lastometer sobre mitades simétricas obtenidas de 22 pieles. Las 44 mitades fueron curtidas al cromo y luego sometidas a ensayos.

Para ello se toman muestras de cada una de las tres principales regiones de la piel y para cada ensayo se practican 4 replicados.

Para determinar el grado de simetría que existe entre las regiones de Crupón, Falda y Pescuezo, utilizaron la técnica de Análisis de Varianza.

Como resultado del trabajo arriban a la conclusión de que el grado de simetría bilateral varía con la región de la piel y con el ensayo físico empleado en la evaluación del cuero. No obstante, los resultados fueron lo suficientemente alentadores para sugerir el uso de dicha simetría como base para el diseño de un experimento en el que se quieran comparar dos o más tratamientos.

Finalmente formulan las siguientes recomendaciones de orden práctico:

1. Las pieles deben ser cortadas correctamente a lo largo de la línea del espinazo, en estado verde o curado, y las regiones opuestas de cada piel de las que se extraerán las muestras deben ser marcadas en este estado, pues, debido a las distorsiones que sufren las pieles durante el procesamiento se hace difícil lograrlo en una etapa posterior.

2. Para comparar 2 tratamientos debe usarse un mínimo de 6 pieles. Esto posibilita detectar diferencias del orden del 10 p. 100. El número de pieles deberá ser incrementado si se quieren detectar diferencias más pequeñas.

3. El muestreo debe ser realizado al menos en las 3 principales regiones de cada piel. La importancia de esto, está evidenciada por las varias interacciones que involucran el factor región.

4. El muestreo debe cubrir un área grande de cada región.

5. Gran cuidado debe ponerse en la ejecución de aquellas operaciones que determinan el espesor final de los cueros para asegurar que ambos grupos tratados tengan el mismo espesor.

3. VARIABILIDAD ENTRE RESULTADOS DE ENSAYOS DENTRO DE UNA MISMA ZONA

Nos referimos aquí a la variación entre resultados de ensayos realizados sobre ejemplares obtenidos de posiciones adyacentes. Su conocimiento es de utilidad por cuanto nos da una idea del grado de fiabilidad que puede asignarse a un resultado aislado. No obstante, en la bibliografía se registran pocos datos referidos al tema.

Beck y Rowlands (10) obtuvieron para el valor de Carga de Rotura de Flor (Lastometer), dentro del área del crupón (4 replicados) una Desviación Típica de 7,1 kg. Para la Carga de Rotura del Cuero por Tracción este parámetro fue de 5,1 kg.

Para los resultados de ensayos de Resistencia a la Tracción, en el CITEC, se hizo una estimación de la Desviación Típica, tomando tres ejemplares de la zona oficial IUP/2 de 190 cueros para peine.

Los valores individuales de la Desviación Típica se distribuyen de acuerdo con las frecuencias siguientes:

Desviación Típica	Frecuencia Absoluta	Frecuencia Relativa p.100
≤ 2	6	3,2
2 a 10	46	24,2
10 a 20	117	61,6
20 a 30	10	5,3
30 a 40	8	4,2
40 a 50	2	1,0
50 a 60	1	0,5

En otro trabajo sobre variabilidad de resultados de ensayos con Lastometer (2) se hicieron estimaciones de la Desviación Típica de todos los ensayos adyacentes que fue posible realizar dentro de cada una de las 21 parcelas en las que se

dividieron 3 chapas de cuero. El número de ensayos en cada parcela varió entre 12 y 30.

Para un mismo cuero, y para cada una de las propiedades medidas, se verificó, mediante la prueba de Barlett, que el conjunto de los 21 estimadores de varianza, no eran estadísticamente homogéneos. Esto revela que algunos valores se desvían más de lo que podría atribuirse a fluctuaciones de estimación y en consecuencia, se pone de manifiesto que los resultados de ensayos adyacentes son más variables en algunas zonas del cuero que en otras.

En ese sentido, se puede señalar que las parcelas en las cuales la varianza es más elevada están ubicadas por lo general en la región de la falda y a veces en la del pescuezo.

4. VARIACION ENTRE CUEROS

La variación de resultados de ensayos físicos y químicos entre cueros nominalmente similares, puede estimarse computando para cada uno de ellos el promedio de ensayos realizados en toda su área. Pero desde el punto de vista práctico, conviene estimarla computando los resultados obtenidos sobre zonas anatómicas correspondientes, de diferentes cueros. Un caso particular de esta última forma, sería referirla a una zona oficial de muestreo.

El conocimiento de esta variación es importante en relación con el problema de estimación del tamaño de una muestra que ha de utilizarse para ensayos de aceptación o ensayos conectados con estudios de investigación y desarrollo.

Randall y otros (11) determinaron coeficientes de variación porcentual para los resultados de ensayos físicos y químicos, entre parcelas correspondientes de 30 mitades de cueros vacunos curtidos el cromo, fraccionadas en 21 parcelas (fig. 1). Los valores más bajos del Cv para cada uno de los ensayos físicos, corresponden a las parcelas ubicadas en el centro de cada fila (números 5, 15, 25), mientras que aque-

llas ubicadas en los extremos acusan los valores más altos.

Para los ensayos químicos: substancia piel, materias grasas, y óxido de cromo, los coeficientes de variación son en general inferiores a los obtenidos para los ensayos físicos.

Kanagy y otros (12) en un trabajo similar sobre cueros vacunos curtidos al cromo y recurtidos al vegetal llegaron a conclusiones coincidentes.

Asimismo en el trabajo que realizamos en el CITEC (2) se utilizaron 10 cueros para empeine curtidos al cromo y recurtidos que se fraccionaron siguiendo el mismo esquema adoptado en los dos trabajos citados precedentemente. Para los resultados de ensayos con Lastometer se halló que los coeficientes de variación porcentual entre parcelas correspondientes abarcan un recorrido bastante amplio, según se muestra a continuación:

	<u>Coefficiente de variación</u> <u>porcentual</u>
Carga de Rotura de Flor	24,9 a 49,8
Distensión de Rotura de Flor	11,4 a 23,5
Carga de Rotura de Cuero	13,4 a 35,8
Distensión de Rotura de Cuero	7,4 a 17,7
Carga específica de Rotura de Cuero.	11,5 a 34,2

Se verificó además que las parcelas ubicadas en la zona media del cuero muestran mayor consistencia, siendo los números 15, 5, 24, 16 y 4 las que, en ese orden decreciente, mejor satisfacen esa condición. Es oportuno señalar también, que algunas de éstas están ubicadas dentro de la zona oficial de muestreo IUP/2.

4.1 Tamaño de una muestra

4.1.1 Muestras para ensayos de aceptación

La verificación de la calidad de un lote de cueros se realiza mediante ensayos practicados sobre una muestra aleatoria, esto es, que las unidades que la integran deben ser extraídos al azar. De otra manera se obtendrán muestras sesgadas, que no son realmente representativas.

Por tamaño de muestra entendemos el número de items que la componen. El valor de N se determina aplicando principios generales de estadística.

Desde luego que N dependerá de la precisión con que se desea estimar el valor promedio de una propiedad y del grado de variabilidad existente entre los cueros del lote, para dicha propiedad. En cambio es casi independiente del tamaño del lote de donde procede.

No obstante a veces se adopta el criterio de relacionar el tamaño de la muestra con el tamaño del lote. Así por ejemplo, en algunas normas europeas, hoy en desuso, se calculaba el tamaño de la muestra mediante la relación:

$$n = \sqrt{\frac{N}{2}} \approx 0,7 \sqrt{N}$$

siendo N el número de cueros que integra el lote, y n el de la muestra a extraer.

También observamos que el Comité Panamericano de Normas Técnicas, en su proyecto de Norma COPANT 8:1 - 003 y el Comité Uruguayo de Normas Técnicas en su Norma UNIT 150-64 adoptan idéntico criterio, incluyendo una tabla donde se especifica el tamaño de la muestra de acuerdo con el tamaño del lote.

Este criterio no está sustentado por los principios estadísticos. El que a veces se recomiende una muestra mayor, cuando se trata de grandes partidas, se puede justificar por el hecho de que el mayor costo que esto implica no tiene mayor incidencia en relación al costo del lote, que se quiere controlar.

Por otra parte, es cierto, que la información que puede brindar una muestra aleatoria crece con su tamaño.

Es interesante aquí hacer una breve reseña acerca de lo que prescriben algunos métodos oficiales, actualmente vigentes, con respecto a este tema.

El método ALCA J-1 "Muestra de Cueros Livianos para Ensayos Físicos", especifica que deben extraerse al azar 15 unidades de cada lote. Si el lote contiene menos de 15 unida-

des, cada una de ellas será sometida a ensayo.

La Sociedad Americana para Ensayos y Materiales adoptó el Método ASTM- D 2813-71 "Método Standard de Muestreo para Ensayos Físicos y Químicos" el que prescribe:

- a) Para ensayos físicos: se forman lotes que totalizan hasta un máximo de 25 000 pies cuadrados, y de cada lote se extraen 15 unidades al azar.
- b) Para ensayos Químicos: se utiliza el material remanente de los ensayos físicos. Este se muele hasta que pasa por tamiz de abertura de 15 mm de diámetro.

Las especificaciones Federales del Gobierno de los Estados Unidos adopta un procedimiento similar al anterior.

El método SLP/2 de la Sociedad Inglesa de Tecnólogos y Químicos del Cuero, similar al IUP/2 de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero (IULCS) al referirse al muestreo de cueros livianos o pesados para ensayos físicos, no especifica tamaño de muestra, pero se aclara que:

"El número de piezas de la muestra que deben ser ensayadas depende de varios factores, tales como la exactitud requerida y la variabilidad de piel a piel que afecta al ensayo. Por eso no es posible especificar en el método de muestreo, el número que debe tomarse".

Para ensayos químicos, el método de muestreo SLC 1: 1966 (similar al IUP/2) prescribe el siguiente procedimiento:

"Usualmente deben tomarse tres piezas (sean cueros de pieles pequeñas, mitades, pescuezos, crupones) y al menos debe realizarse un análisis duplicado sobre una muestra promedio. Si no se procede así, debe indicárselo en el informe, detallando el número de items analizados".

Finalmente consideramos de interés, transcribir el procedimiento adoptado en las fábricas de calzados Bally de Suiza, el cual ha sido transcripto por Baumann (13):

"Para el contralor de partidas que se reciban, primero tomamos tres pieles de cada lote, una liviana, una me-

diana y una pesada". Procediendo así, se acepta fácilmente una mayor dispersión de resultados.

Ningún valor individual debe apartarse más del 30 % con respecto al valor promedio. Si ocurre así, se toman 3 unidades adicionales que se someten a ensayos: la decisión se toma en base a la totalidad de los 6 resultados.

De lo expuesto precedentemente se advierte que no existe un criterio uniforme en cuanto a los procedimientos de muestreo adoptados por las normas oficiales mencionadas.

Es evidente además, que ningún organismo ha enfocado la solución de este problema, aplicando principios básicos de estadística.

Es cierto que ello implica una tarea que ofrece ciertas dificultades, pero a nuestro juicio, vale la pena intentarlo en mérito a su importancia práctica. Justamente el presente trabajo constituye una contribución a esos fines.

En efecto, a continuación se exponen los fundamentos teóricos para elaborar el esquema de un procedimiento de muestreo.

El esquema permite calcular el tamaño N de la muestra (número de unidades que la integran) y el valor límite de la media muestral \bar{X}_0 para la propiedad que se toma como criterio para aceptar o rechazar el lote de cueros de donde se extrae la muestra.

Como punto de partida se considera el hecho, de que los valores promedio \bar{X}_i de muestras aleatorias de igual tamaño, extraídas de un mismo lote, variarán alrededor del valor promedio real del lote μ dentro de un intervalo comprendido entre dos valores límite, que se calculan mediante la expresión:

$$\bar{X} = \mu \pm U_{\alpha} \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (1)$$

donde \bar{X} : es el valor de una media muestral.

μ : es el valor de la media verdadera.

σ : es el valor de la Desviación Típica, que mide la variación entre cueros, para una determinada propiedad.

N : tamaño de la muestra.

U_{α} : valor de la desviante normal tipificada para la probabilidad α elegida.

De la fórmula (1) se deducen los valores de los límites de confianza para la media verdadera del lote:

$$\mu = \bar{X} \pm U_{\alpha} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

Se obtienen así, dos valores, μ_0 y μ_1 , que constituyen los límites del intervalo de confianza dentro del cual, con una probabilidad $(1-2\alpha)$, debe hallarse el valor de la media verdadera del lote.

Cuanto menor es ese ámbito, menor será el grado de incertidumbre o, inversamente, mayor la precisión con que acertaremos el valor verdadero, lo cual, a igualdad de todas las otras condiciones dependerá del valor de N.

De la fórmula (1) se desprende también, que un mismo valor de \bar{X} puede corresponder al límite inferior de un lote cuya media verdadera es μ_1 , o al límite superior de otro lote cuya media real es μ_0 , siendo lógicamente $\mu_1 > \mu_0$.

Por causa de esas fluctuaciones muestrales siempre existe el riesgo de:

1. Aceptar una partida de cueros no aceptables (error de primera clase), o

2. Rechazar una partida aceptable (error de segunda clase).

Ninguno de estos riesgos puede eliminarse en forma absoluta, pero en cambio pueden ser reducidos a valores mínimos. Esta reducción se logra a costa de un mayor valor de N, lo cual, tiene a su vez, limitaciones de orden económico.

Para la construcción del esquema se requiere enton-

ces fijar:

1. el valor promedio μ_1 , del lote que se considera aceptable y la probabilidad β de que un lote tal, pueda ser rechazado (error de 2ª clase).

2. el valor promedio μ_0 de un lote de cueros que no se desea aceptar y la probabilidad α de que pueda ser aceptado.

Además, se necesita conocer:

3. el valor de la Desviación Típica, σ que mide la variación entre cueros nominalmente similares.

Con estos datos se calcula el tamaño de la muestra mediante la expresión:

$$N = \frac{(U_\alpha + U_\beta)^2 \sigma^2}{\delta^2} \quad (2)$$

donde U_α es el valor de la desviante normal tipificada para una probabilidad α .

U_β : es el valor de la desviante para la probabilidad β .

δ : es la diferencia entre el valor de μ_1 y μ_0 .

$$\delta = \mu_1 - \mu_0$$

Si en la fórmula (2) se hace $D = \delta / \sigma$, la misma adquiere la forma:

$$N = (U_\alpha + U_\beta)^2 / D^2$$

Obtenido el valor de N se calcula el valor límite \bar{X}_0 , máximo o mínimo, según el caso, para una muestra de ese tamaño:

$$\bar{X}_0 = \mu_0 \pm \frac{U_\alpha \sigma}{\sqrt{N}} \quad (3)$$

Para una mejor ilustración se da seguidamente un ejemplo de cálculo de un esquema que se ajusta a las siguientes condiciones:

Se utiliza como propiedad, el ensayo de Resistencia a la Tracción. Como valor de resistencia de cada cuero se toma el promedio de 2 ensayos, realizados sobre ejemplares que se extraen de la zona oficial IUP/2 en dirección paralela a la línea del espinazo.

Se computará como valor de la Desviación Típica de la variación entre cueros: $\sigma = 50 \text{ kg/cm}^2$, valor que hemos estimado en el CITEC en la forma que se describe más adelante.

Las probabilidades de error de primera y segunda clase se fijan en: $\alpha = \beta = 0,01$ a los cuales corresponden los valores de la variante normal $U_{\alpha} = U_{\beta} = 2,3263$.

Por otra parte se fija como promedio real del lote que se desee adquirir, $\mu_1 = 300 \text{ kg/cm}^2$, y como valor medio del lote que debe rechazarse $\mu_0 = 200 \text{ kg/cm}^2$.

Aplicando la fórmula (2) se obtiene:

$$N = \frac{(2,3263 + 2,3263)^2 \cdot 50^2}{100^2} = 5,41$$

Es decir que la muestra debe estar integrada por seis unidades.

Se calcula ahora el valor \bar{X}_0 límite para una muestra del mencionado tamaño:

$$\bar{X}_0 = 200 + 2,3263 \cdot 50 / \sqrt{6}$$

$$\bar{X}_0 = 247,48 \text{ kg/cm}^2$$

Entonces se extrae del lote de cueros una muestra aleatoria integrada por seis unidades, se realizan dos ensayos de Resistencia a la Tracción sobre cada cuero y se calcula el valor promedio muestral \bar{X} .

Si \bar{X} es mayor de $247,5 \text{ kg/cm}^2$ se acepta el lote y si es menor se lo rechaza. De esta manera podemos asegurar que si el lote tiene una resistencia media (μ) de 200 kg/cm^2 , existe una probabilidad, $p = 0,01$ (1 %) de ser aceptado y una probabilidad $p = 0,99$ (99 %) de ser rechazado. Por otra parte, si el lote tiene una resistencia de 300 kg/cm^2 , la probabilidad de ser rechazado es igual a $0,01$ y la de

ser aceptado del 0,99. En realidad, la probabilidad de rechazo se reduce a 0,005 por el hecho de que se utilizó para el cálculo, el valor de $N = 6$ en lugar del valor teórico obtenido ($N = 5,41$).

El esquema descripto puede ser ilustrado mediante el gráfico de la fig. 2, que muestra la fracción de las áreas comprendidas entre las curvas de distribución de probabilidad y el eje de valores de \bar{X}_i ubicadas a ambos lados del valor de $\bar{X}_0 = 250$. Estas áreas representan una fracción de $\alpha = 0,01$ y $\beta = 0,01$, que corresponden, precisamente, a la probabilidad del error de primera y segunda clase.

Cabe preguntarse qué ocurre con aquellos lotes cuyos valores promedio reales de Resistencia a la Tracción están comprendidos entre 200 y 300 kg/cm².

Es evidente que a partir de 200 kg/cm², y a medida que crece la media verdadera (μ), también aumenta la probabilidad de que el lote sea aceptado y lógicamente va disminuyendo la probabilidad de rechazo.

Esto queda expresado mediante la curva característica Operatoria o curva de Poder que corresponde al esquema establecido, (fig. 3).

En la tabla de la página siguiente se consignan algunos valores de Probabilidad (α) en función del valor de la media real del lote (μ).

Para este esquema se ha utilizado como Desviación Típica entre cueros, el valor $\sigma = 50$ kg/cm², que hemos estimado a partir de los resultados de un trabajo titulado "Verificación del Grado de Regularidad del Cuero de Fabricación Nacional", que realizamos en el CITEC (14). Para ello utilizamos el método de combinación de las Varianzas correspondientes a los cueros elaborados en las 6 curtiembres involucradas en el trabajo.

Además hemos adoptado un razonamiento simplificado, pues se tomó como criterio de calidad, el valor de la Resistencia a la Tracción.

Como también otras propiedades físicas se suelen incluir en las especificaciones respectivas, será necesario calcular el valor de N para cada una de ellas y adoptar

Media del Lote	Probabilidad de aceptación
μ	α
200	0,010
215,6	0,055
224,2	0,115
232,8	0,212
241,4	0,345
250	0,500
258,6	0,655
267,2	0,788
275,8	0,885
284,4	0,945
293,0	0,977
300,0	0,990

finalmente, aquel valor que resulte ser el mayor.

Luego habrá que recalcular el valor límite de \bar{X}_0 para cada una de las propiedades involucradas.

Por ejemplo: en nuestro trabajo antes citado (14) hemos obtenido las siguientes estimaciones de la Desviación Típica para las propiedades que se enumeran:

	σ	Cv %
Resistencia al desgarramiento IUP/8 ...	3,25 kg	19,05
Resistencia al desgarramiento de la costura ALCA E-13	7,15 kg	18,6
Distensión de flor a la rotura IUP/9 ..	1,2 mm	12,23
Carga de rotura de flor IUP/9	13,1 kg	27,68
Carga del cuero a la puntura IUP/9	8,92 kg	13,69
Distensión del cuero en la puntura IUP/9	0,93 mm	7,5
Resistencia a la tracción IUP/6	47,6 kg/cm ²	17,92

Se ha supuesto que los valores de las medias muestrales se distribuyen normalmente, lo cual debe cumplirse con una aproximación aceptable desde el punto de vista práctico,

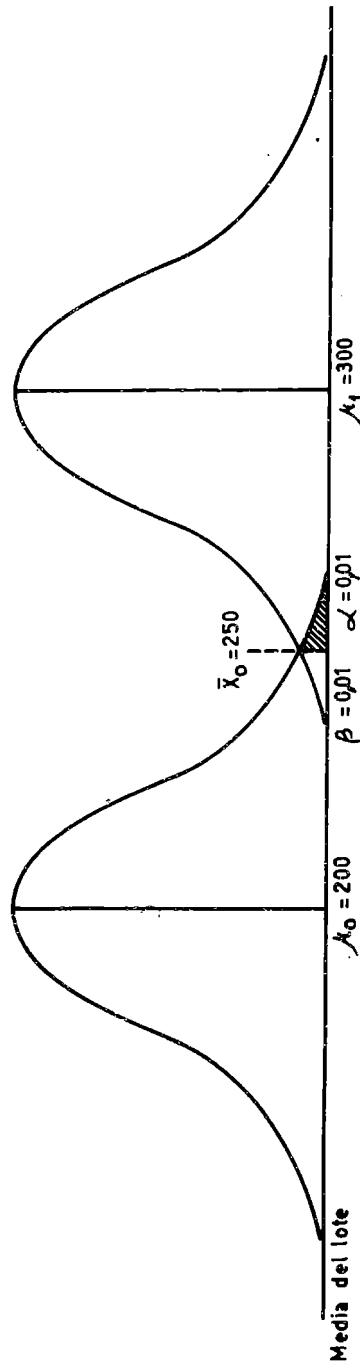


FIGURA 2

sobre todo si tenemos en cuenta el tamaño de muestra resultante ($N = 6$).

En cuanto a los valores correspondientes a los componentes químicos (Cr_2O_3 , materias grasas, substancia piel, etc.) no complican el problema, dado que la variabilidad para estos componentes es mucho menor que la correspondiente a las propiedades físicas. Esto significa que les corresponden valores de σ más bajos, y por lo tanto menores valores de N , que los correspondientes a las propiedades físicas.

4.1.2 Muestreo para ensayos conectado con estudios de investigación y desarrollo.

Un esquema similar se puede adoptar cuando se quiere comparar dos lotes de cueros que han sido elaborados con dos procesos diferentes. La comparación se hace en base al valor de una propiedad, por ejemplo, la resistencia a la tracción.

De cada lote se extrae una muestra aleatoria constituida por N cueros y cada uno de ellos se somete a ensayos de la propiedad elegida, promediándose los resultados de cada muestra.

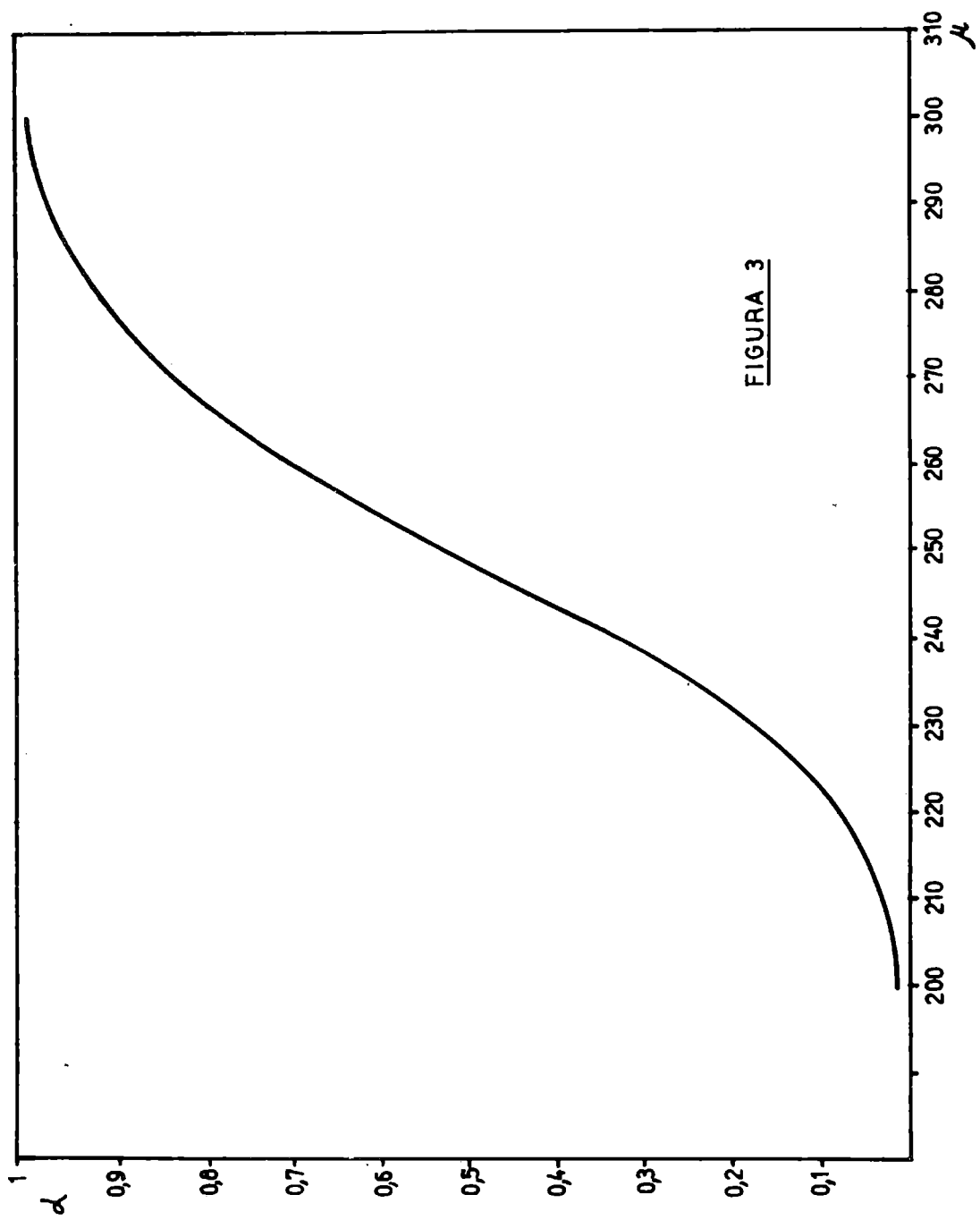
La diferencia entre los promedios de ambas muestras $\bar{X}_1 - \bar{X}_2 = d$, es un estimador de la verdadera diferencia entre los lotes $\delta = \mu_1 - \mu_2$, y como tal, está sujeto a fluctuaciones.

De aquí, la necesidad de establecer el valor de N , en correspondencia con límites prefijados para los errores de primera y segunda clase, esto es, para el riesgo de encontrar una diferencia d significativa, que no es real, y para el riesgo de no detectar una diferencia δ que realmente existe.

Para calcular N se utiliza la fórmula:

$$N = \frac{2 (U_{\alpha} + U_{\beta})^2 \sigma^2}{\delta^2} \quad (4)$$

donde δ es el valor mínimo de la diferencia real entre los lotes que se deseen detectar.



Esta expresión ha sido incluida a manera de recomendación en el Método de Muestreo ALCA J/1 de la Sociedad Americana de Químicos del Cuero.

En rigor, la fórmula (4) tiene una aplicación general en todo experimento destinado a comparar procesos, cualquiera sea la escala y el diseño adoptados.

No obstante es oportuno recalcar que se requiere conocer de antemano el valor de la Desviación Típica verdadera correspondiente a la propiedad que se utiliza para evaluar los efectos de dos tratamientos. De no ser así, deberá realizarse un experimento preliminar para obtener un estimador (s) de la verdadera Desviación Típica (σ). Como todo estimador, el valor de s, está sujeto a fluctuaciones, por ello, para el cálculo posterior de N, no se utilizan los valores de la Desviante Normal Tipificada, sino aquellos que corresponden a la Distribución de Student. En este caso el cálculo es algo más complicado pero el razonamiento que se sigue es similar al que se adopta cuando se conoce el valor de la verdadera Desviación Típica (σ).

5. COMENTARIO FINAL

En la exposición precedente se han comentado los principales aspectos de la variación de las propiedades del cuero desde el punto de vista de su vinculación con los problemas del muestreo de este material.

Entre esos problemas se consideraron, muy especialmente, aquellos relacionados con la obtención de muestras destinadas a la realización de ensayos de aceptación o de ensayos conectados con estudios de investigación y desarrollo.

Para ambos casos se dan expresiones generales que han sido derivadas aplicando conocimientos básicos de estadística.

Esas expresiones permiten calcular el número mínimo

de unidades que deben integrar una muestra con el fin de que los resultados de ensayos efectuados sobre la misma estén afectados de un determinado grado de precisión.

La aplicación de esas expresiones, requiere el conocimiento del valor de la Desviación correspondiente a la propiedad que se tomó en cuenta y para el tipo de cuero que se considere. En esta exigencia radica la mayor dificultad que se presenta en la práctica, pero que puede ser superada sobre la base de realizar una tarea que es ciertamente costosa por la cantidad de trabajos que exige y por el valor del material que se destruye.

Precisamente se ha señalado cómo se obtuvieron en el CITEC valores de la Desviación Típica correspondiente a varias propiedades físicas de cueros para empeine curtidos al cromo y recurtidos, flor corregida.

Habría que considerar aún algunas situaciones como las que plantean ciertos ensayos cuyos resultados no se expresan mediante un valor único, sino en una forma arbitraria y compleja. Tales son por ejemplo los ensayos de resistencia del acabado al frote, los ensayos de resistencia a la flexión repetidos, etc., donde se toman lecturas al cabo de períodos o número de ciclos de aplicación del elemento actuante.

Para casos como los citados habrá que buscar una forma simplificada de expresión de resultados, aunque previamente se deberá averiguar si el grado de variabilidad, para estas propiedades, es mayor o menor que el correspondiente a otras que no ofrecen el inconveniente que se discute, porque si es menor, el problema desaparece.

Finalmente, el trabajo realizado, no constituye una aportación de hechos o conocimientos nuevos sino que se limita simplemente a señalar el camino a seguir para lograr una solución racional de un problema que es importante resolver.

En ese sentido los autores se sienten inclinados a formular la recomendación de que este problema debe plantearse en el seno de organismos especializados como la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero (IULCS), el Comité Panamericano de Normas Técnicas (COPANT),

etc. \para que se considere la posibilidad de intentar su estudio a nivel internacional con la cooperaci3n de los institutos especializados que operan dentro del 1rea de la Tecnolog1a del Cuero.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Vos A. and Van Vlimmeren P. J. - J. Soc. Leather Tech. & Chem. 57, 93, 1973.
2. Giovambattista H., Dreon J. y Ciacciarelli J. - LEMIT, 1-1973, 195/231, Serie II, n9 234.
3. Mann C. W. et al. - J. Am. Leath. Chem. Ass. 47, 352, 1952.
4. Mann C. W. et al. - J. Am. Leath. Chem. Ass. 46, 248, 1951.
5. J. Soc. Leather Trades Chem. 60, 382, 1958.
6. Mitton R. G. and Otterway D. - J. Soc. Leather Trades Chem. 54, 210, 1970.
7. J. Soc. Leather Technologists and Chemists, 57, 107, 1973.
8. Van Vlimmeren P. J. - Leder und H1utemarkt Gerberei Wissenschaft und Praxis, 21, 68 y 374 (1969).
9. Hodus and Stubbings - J. Am. Leath. Chem. Assoc., 52, 414, 1957.
10. Beck P. J. and Rowlands R. J. - J. Am. Leath. Chem. Assoc. 65, 112, 1970.
11. Randall E. B. et al. - J. Am. Leath. Chem. Assoc. 47, 404, 1952.
12. Kanagy J. R. - J. Am. Leath. Chem. Assoc., 47, 726, 1952.
13. Baumann E. J., - J. Am. Leath. Chem. Assoc., 57, 155, 1962.

14. Giovambattista H., Sofía A., Bernardi C., Egüen D. y Urrizmendi J. - Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técn. Ind. Cuero, 12, 128, 1971.

Agradecimiento

Los autores agradecen a los técnicos químicos Miguel Gabrielloni y Daniel Domínguez, por la colaboración prestada para el desarrollo del trabajo.