

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

LICOR CURTIENTE AL CROMO Y RECUPERACION DEL
MISMO EN EL PROCESO DE CURTIDO A UN BAÑO.

T E S I S

que para su examen profesional de

QUIMICO

p r e s e n t a

IGNACIO SANTOS RODRIGUEZ

3 7 2

México, D. F.

1 9 4 8



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A la memoria de mis queridos padres:

Sr. Ignacio Santos López.

Sra. Agustina R. de Santos.

Con infinito agradecimiento y cariño, a mis hermanas:

Sra. Ma. Dolores S. Vda. de Bravo.

Srita. Ana María Santos.

Sra. Ma. Luisa S. de Santillán.

A todos mis familiares.

Respetuosamente:

A mi padrino, el Sr. Pbro. Francisco Arcega Bravo.

Cariñosamente:

A la Srita, María del Pilar Romo Ruíz.

A los Sres. Gerentes de la
"Tenería Moderna y Beneficiadora
de Lanas", S.A.

Sr. Julio Khan.

Sr. Gaston Muller.

Al Superintendente de la misma:

Sr. Enrique Reiss.

A todos mis compañeros de trabajo.

Al Honorable Jurado:

Quím. Téc. Rafael Illescas F.

Quím. Manuel Madrazo G.

Quím. Alfonso Graf G.

Ing. Quím. Ernesto Ríos del C.

Ing. Quím. Arturo Velarde D.

A todos mis maestros, amigos y compañeros.

SECRET

~~CONFIDENTIAL~~

~~CONFIDENTIAL~~

~~CONFIDENTIAL~~

~~CONFIDENTIAL~~

~~CONFIDENTIAL~~

En el desarrollo de esta estrategia se deben de considerar los
aspectos de costo durante la vida que son de gran importancia
en la industria, para una aplicación a la vida. También
se debe de considerar el método práctico para la implementación del sistema
de un sistema racional de tipo Newcom, que es la aplicación
de las máquinas con circuitos al drenaje.

Respecto que la forma de desarrollar este sistema estratégico es
tanto en el aspecto teórico como práctico, sea comprensible y
de utilidad a todos los que se dedican a la industria de la
liquor, deseando también despertar interés a mi compañera
de profesión para iniciar nuevos estudios con el fin de lograr
el mejoramiento de la misma.

C A P I T U L O S

I.- INTRODUCCION

a.- HISTORIA

b.- COMPOSICION QUIMICA DE LA PIEL

c.- COMBINACIONES DEL CROMO

II.- TEORIAS DE FIJACION DEL CROMO Y METODOS DE FABRICACION DEL SULFATO BASICO DE CROMO PARA CURTIR EN EL PROCESO A UN BAÑO.

III.- LICOR CURTIENTE AL CROMO.

a.- FABRICACION

b.- CONTROL QUIMICO

c.- VARIACION DE BASICIDAD, pH Y % DE Cr_2O_3 EN EL BAÑO DE CURTIDO, DURANTE EL PROCESO DE CURTIDO.

IV.- RECUPERACION

V.- CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

(I)

(a)

H I S T O R I A

Hasta antes de 1858, la gran mayoría de todas las pieles --- eran curtidas con taninos vegetales.

En ese año el alemán FRIEDRICH KNAPP, hizo un descubrimiento el cual iba a traer grandes frutos, y el que eventualmente ocasionaría grandes cambios en la Industria de la Curtiduría.

KNAPP descubrió: que la piel podía ser curtida, por tratamiento de la piel del animal con compuestos básicos de cromo.

Al igual que muchos inventores, KNAPP fué indiferente del valor de su descubrimiento y ni fué hábil para solventar los numerosos problemas técnicos, relacionados con la producción comercial del cuero curtido al cromo.

La primera patente para fabricación del curtido con sales de cromo fué publicada en 1878 con el nombre de CROMADO KEINZERLING. Pero el curtido al cromo no llegó a ser de prominencia comercialmente, sino hasta después de la aparición de la patente de AUGUSTUS SCHULTZ, de Nueva York, en el año de 1884.

En el Proceso Schultz, las pieles, después del rendido o desecado, son introducidas en una solución de dicromato de sodio o de potasio y ácido clorhídrico hasta que el dicromato ha penetrado completamente a las pieles, después de lo cual son dejadas escurrir. Las pieles son luego sumergidas en una solución de tiosulfato de sodio acidulada con ácido clorhídrico, la que reduce el dicromato a sal crómica; en dichas condiciones la sal crómica se

combina con la proteína de la piel produciendo un cuero muy estable. Este sistema de curtido se conoce como PROCESO A DOS BAÑOS.

En 1893 MARTIN DENNIS, patentó un sistema para curtir pieles directamente en una solución de un compuesto básico de cromo, basado en el lineamiento suscriido por KNAPP. Este sistema de curtido se conoce como PROCESO A UN BAÑO.

El grande éxito de aplicación práctica del curtido al cromo, fué últimamente debido al esfuerzo e ingenio de diversos curtidores americanos. De ellos el nombre de ROBERT FOERDERER merece --mención especial.

Foerderer no tuvo únicamente un gran ingenio práctico, sino que fué un iniciador científico del problema del curtido al cromo.

Otro investigador que merece mención especial por sus interesantes trabajos sobre curtido al cromo, es el inglés: HENRY R. --- PROCTER.

(I)

(b)

COMPOSICION QUIMICA DE LA PIEL.

Antes de abordar el estudio de los constituyentes químicos de la piel, es indispensable expresar lo siguiente: la piel tal como es recibida por el curtidor consta de tres diferentes y superpuestas capas fundamentales, fácilmente diferenciables que enumeradas del exterior al interior son.

I).- Epidermis ----- (A).

II).- Dermis ----- (B).

III).- Tejido subcutáneo (C).



Corte Transversal

Epidermis.- En cuanto a su espesor constituye tan sólo una pequeña parte de la piel. El principal constituyente de la epidermis es la queratina. La epidermis está ocupada por formaciones córneas peculiares, a las que según su constitución se dan los nombres de pelos, vellos o cerdas; estas formaciones están enclavadas en cavidades profundas que llegan hasta la dermis y hasta el mismo tejido subcutáneo.

Tanto en la piel fresca, como en el cuero fabricado, la cara sobre la que se encuentran o han estado los pelos, se llama cara de la FLOR, el otro lado cara de la CARNE.

Dermis.- La dermis o piel verdadera, constituye la estructura de la piel ya curtida, puesto que el tejido subcutáneo y la epidermis han sido eliminados antes de efectuar el curtido de la piel. El principal constituyente de la dermis es el colágeno.

Tejido subcutáneo.- Estrictamente hablando, este tejido no es parte integrante de la piel. La piel está unida al cuerpo del animal por medio del tejido conjuntivo areolar.

Cuando la piel es quitada del animal muerto, parte de su tejido areolar permanece ligado a la piel junto con cantidades variables de tejido adiposo, tejido amarillo conjuntivo, vasos de sangre, nervios y músculos. Todos estos tejidos combinados forman el tejido subcutáneo. Este es eliminado de la piel durante su preparación para el curtido, por medio del proceso denominado "descarnado".

La piel de animal, lo mismo que otros tejidos del cuerpo, está compuesta de:

- I) Proteínas.
- II) Lípidos.
- III) Hidratos de Carbono.
- IV) Sales Minerales y
- V) Agua.

PROTEINAS.- En la piel fresca intacta, ellas abarcan aproximadamente el 35% de su peso. varias clases de proteínas están representadas, de las cuales, las más importantes son:

- 1) Colágeno.
- 2) Elastina.
- 3) Queratinas.
- 4) Glicoproteínas.
- 5) Albúminas y Globulinas.

De éstas, aquéllas de máxima importancia para el curtidor, -- son las tres primeras que son fibrosas de naturaleza, mientras -- las otras pertenecen a la clase de proteínas globulares o corpusculares. Esta división de las proteínas en dos categorías generales, se apoya, en sus propiedades y estructuras, causas que nos -- marcan una diferencia definida entre los dos tipos de proteínas.

Las proteínas globulares, son en general, aquéllas que están más íntimamente conectadas con los procesos vitales del animal.

Las proteínas fibrosas, por otro lado, están en conexión con varios rasgos estructurales del animal. Ellas son encontradas -- donde hay resistencia, proporcionando simultáneamente flexibili-- dad; son requeridas como elementos estructurales en los tendones, músculos, cartílagos, etc., o donde la función es fundamentalmente una única protección, como en las pezuñas, pelo y piel.

Aunque las proteínas están constituidas esencialmente de los mismos tipos de unidades químicas, los alfa aminoácidos, la naturaleza ha adaptado las propiedades de estos dos grupos de proteínas a sus respectivas funciones, de una manera diferenciada. Así las proteínas globulares son en general solubles, y las proteínas fibrosas insolubles, en agua o sistemas acuosos diluidos. Estas diferencias en propiedades, son indudablemente logradas parcial-- mente, por variaciones en las proporciones de los varios aminoáci

dos que las forman; pero las propiedades parecen principalmente ser debidas a diferencias fundamentales en la organización molecular de las estructuras.

COLAGENO.- Desde el punto de vista técnico, el colágeno es la proteína más importante de la piel, porque es la que existe en mayor cantidad y es responsable de la formación del cuero (piel - curtida) por su combinación con los agentes curtientes.

McLaughlin y Theis encontraron que el colágeno constituye el 84% de materia seca de piel de becerro.

El colágeno es insoluble en solventes orgánicos, en agua, en soluciones diluidas de ácidos y álcalis a temperatura ordinaria. Según Nageotte, el colágeno del tendón de la cola de la rata blanca es soluble en frío en ácido acético al 0.4%.

Una diferenciable e importante característica del colágeno, es su muy grande "capacidad de hinchazón" en ácidos acuosos y sistemas alcalinos en la ausencia de altas concentraciones de sal.

La prolongada acción de agua caliente, convierte al colágeno en gelatina. Esta reacción, la cual es de gran importancia técnica, puede ser considerada como la más importante característica - distintiva de la proteína.

Las fibras del colágeno presentan una "temperatura característica de contracción". Cuando son calentadas en agua, se contraen repentinamente a una temperatura, la que varía de acuerdo - con el tratamiento previo, pero que es aproximadamente de 60-65°C para fibras frescas de piel sin tratar.

En el estudio del colágeno dos tipos de preparaciones han sido ventajosamente usados. En el primer tipo de preparación donde

fibras únicas o haces de fibras son deseadas, ha sido hecho de -- tendones de animales grandes, o de tendones de la cola de la rata o canguro. Aunque pequeñas cantidades de otras proteínas están -- presentes en tales estructuras, las fibras extraídas pueden ser -- consideradas como representativas del colágeno. El 2º tipo de -- preparación ha resultado del ensayo o intento de purificar el colágeno original de la dermis de la piel, del cual los constituyentes no-colágenos son removidos por determinados procesos. Así -- en el método descrito por Highberger, éste es llevado a cabo por digestión con tripsina cuidadosamente controlando las condiciones; extracción con solución medio-saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, descalcado, y eliminación de grasas con solventes orgánicos. Muchas variaciones a este método general han sido publicadas.

ELASTINA.-- La elastina se encuentra únicamente en pequeñas -- cantidades en la piel; de substancia seca de la dermis llega a -- constituir cerca del 1%. Las fibras de elastina forman una malla fina que se encuentra principalmente en las partes superiores de la piel. En donde vasos de sangre ocasionales aparecen, el contenido de elastina es incrementado, puesto que estas proteínas constituyen una proporción considerable de sus paredes.

Como su nombre lo indica, las fibras de elastina poseen propiedades elásticas. Esta propiedad está asociada de algún modo -- con su contenido en humedad, puesto que las fibras secas no son -- elásticas.

La elastina es insoluble en solventes orgánicos y acuosos, y difiere del colágeno en que es sumamente resistente a la acción -- del agua en ebullición.

La elastina es generalmente preparada para su estudio, del ligamento localizado en el cuello de cualquier animal perteneciente al ganado vacuno. El material es cortado en pequeños pedazos, los que son tratados con solución diluida de cloruro de sodio; a continuación son lavados, y después son extraídos repetidamente con agua en ebullición para eliminar el colágeno. Después sigue el tratamiento con solución de hidróxido de potasio al 1% seguido de agua y ácido acético. Después del tratamiento con solución de ácido clorhídrico al 5% en frío y lavando perfectamente en agua, son tratados nuevamente con agua en ebullición y a continuación con alcohol caliente y éter; finalmente, la substancia obtenida es dejada secar al ambiente.

La composición en aminoácidos de la elastina está dada en el cuadro adjunto.

QUERATINAS.— Las queratinas son las proteínas fibrosas que constituyen las partes externas de la piel y sus accesorios. El término abarca un grupo que comprende desde el pelo, pezuñas y -- otras estructuras córneas de las proteínas de los tejidos blandos de las partes epiteliales inferiores, donde esencialmente el carácter fibroso no es fácilmente reconocido. Además de las diferencias evidentes en sus propiedades físicas, algunas diferencias en sus propiedades químicas existen entre las distintas queratinas; en el proceso de curtiduría denominado "depilado" por ejemplo, la substancia queratinosa constituyente de la parte epitelial es atacada por soluciones alcalinas antes que el pelo mismo sea visiblemente afectado. Las queratinas blandas son también más -- susceptibles de ser atacadas por enzimas.

Las queratinas que han sido escogidas por regla general, para su estudio químico, son aquéllas correspondientes al pelo, lana, pezuñas o cuernos. Son insolubles en agua o en ácidos y álcalis diluïdos, aunque son atacadas lentamente por soluciones moderadamente concentradas en frío. Las queratinas son absolutamente resistentes a la acción de los enzimos comunes, tales como la pepsina y tripsina; pero como ya se hizo notar anteriormente, las queratinas blandas sí son atacadas.

La queratina es en general preparada, por extracción de tejidos córneos con alcohol y éter para eliminar las grasas; después el material es sujeto a una digestión con una solución ácida de pepsina, seguida por una solución alcalina de tripsina. Ambas digestiones son dejadas actuar poco más o menos una semana. El material es después reextraído con alcohol y éter, y secado a la temperatura ambiente.

La cantidad de queratina en la piel varía considerablemente de acuerdo con las especies, y probablemente también con la edad. Para la piel de becerro se han dado como resultados el 19.91-36.15% de queratina. La principal característica distintiva de las queratinas es su alto contenido en cisteína.

PORCENTAJES DE LOS DISTINTOS AMINOACIDOS, EXPRESADOS SOBRE
BASE SECA, EN LAS PROTEINAS DE LA PIEL

Aminoácidos.	Fórmula	Queratina (lana).	Colágeno	Elastina
Glicina	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	6.5	26.5	29.4
Alanina	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	4.4	8.7(x)	-
Valina	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	4.72	0.0(x)	13.5
Leucina	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	11.3(1)	7.1(X)(1)	30.0(2)
Serina	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	9.41	4.3(3)	--
Fenil-alanina	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	3.75	1.4(x)	3.34
Tirosina	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	5.8	1.0	1.6
Cisteína	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{COOH} \qquad \qquad \qquad \text{COOH} \end{array}$	12.5(4)	-	0.23
Prolina	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} >$	6.75	17.5	15.2
Hidroxi-prolina	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \text{CHOH} \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} >$	--	14.4(x)	2.0
Triptofano	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_8\text{H}_6\text{NH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	0.7	0.0(x)	0.0
Arginina	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{:NH})\text{.NH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	10.4	8.4	1.0
Lisina	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	3.3	5.9(x)	-
Histidina	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}- \\ \text{NH} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CH} \end{array} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	0.7	0.6	0.0
Ac. Aspártico	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	7.27	3.5	0.0
Ac. Glutámico	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{.COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	15.27	5.70	-

(x) Determinado sobre gelatina.

(1) Incluye Isoleucina.

(2) Fracción impura de Leucina.

(3) Incluye Hidroxi-Lisina.

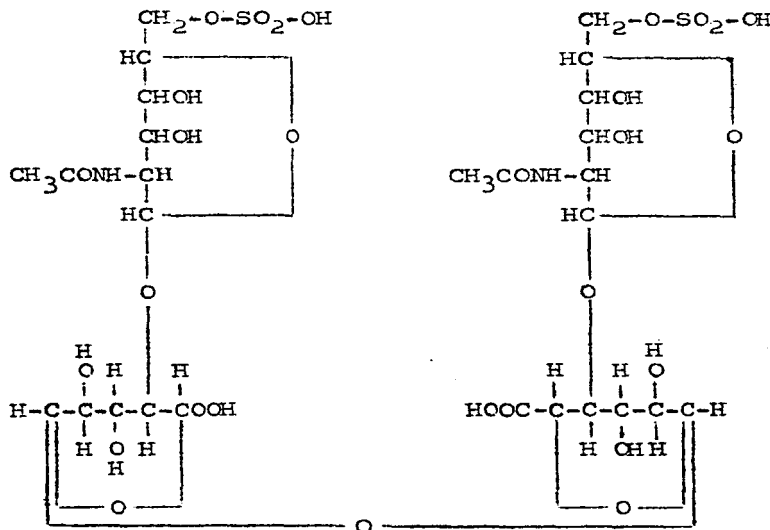
(4) Valores comprendidos del 3 al 15% han sido reportados para varias queratinas.

GLICOPROTEINAS. - Cuando la dermis de la piel, cuidadosamente libertada de sus componentes solubles por extracción con solución de cloruro de sodio, es tratada en frío con una solución medio-saturada de hidróxido de calcio, una substancia es disuelta la cual es precipitada por acidulación con ácido acético. Esta substancia ha sido nombrada indistintamente, substancia interfibrilar, - mucosa o coriina. Dicha substancia recientemente precipitada es pastosa, rápidamente obscurece durante el secado, tomando un color moreno y formando una masa córnea quebradiza. McLaughlin y Theis encontraron 0.6%, 0.4% en la dermis de piel de becerro y vaca respectivamente sobre base seca.

La substancia contiene cerca del 12% de nitrógeno, y cerca del 2.4% de azufre; este último aparece combinado formando ácido sulfúrico. Este corresponde al contenido de ácido, de cerca del 7.3%. Halógenos y fósforo están ausentes.

La reacción de MOLISCH es francamente positiva, indicando esto la presencia de un hidrato de carbono; pero la solución de Fehling no es reducida, sino hasta después de efectuar la hidrólisis con HCl. van Lier obtuvo un azúcar reductor por hidrólisis. De acuerdo con Grassman y sus colaboradores, encontraron el 7.7% de galactosa más glucosa.

Hasta la fecha es poco conocida la estructura química de esta sustancia. Es probable que ésta, esté constituida en parte por el siguiente éster del ácido sulfúrico.



Considerable confusión existe en la terminología y clasificación de sustancias exhibiendo proteínas y una función de hidrato de carbono, y no obstante que la parte mucoide de la piel ha sido generalmente clasificada como una glicoproteína, esto no justifica que el término sea necesariamente correcto.

Aunque las glicoproteínas existen en pequeña cantidad en la piel, pueden tener alguna importancia desde el punto de vista técnico y fisiológico.

ALBUMINAS y GLOBULINAS.- Las albúminas y globulinas son las

principales representativas de las proteínas globulares en la piel, de la que pueden ser extraídas por soluciones diluídas de cloruro de sodio. Las cantidades presentes, por lo general pequeñas, varían con la edad, sexo y probablemente con la especie. Así McLaughlin y Theis encontraron 5.1, 1.0 y 1.9% total de albúmina y globulina en la dermis de becerro, vaca y buey, respectivamente sobre base seca. El alto valor observado para la piel de becerro es interesante, en vista del hecho que, tales proteínas son en general consideradas sustancias de alimentación importante para el animal joven.

Las albúminas y globulinas son coaguladas por el calor; son solubles en soluciones diluídas de sales neutras; pero las globulinas son insolubles en agua pura. Esta diferencia de solubilidad proporciona un recurso fácil de separación de las dos proteínas, al ser mezcladas con una solución diluída de sal; como la sal es eliminada por diálisis, las globulinas precipitan, mientras las albúminas permanecen en solución.

Elas pueden también de un modo general, ser separadas por varios procedimientos salinos. Así es generalmente establecido, que las globulinas son eliminadas por una solución medio saturada de sulfato de amonio, mientras que las albúminas requieren una completa saturación.

Las albúminas y globulinas son fácilmente desnaturalizadas por exposición a la luz, la presencia de ciertos iones, reactivos orgánicos y también por influencias mecánicas.

De acuerdo con Grassman y sus colaboradores, la globulina de la piel contiene 15.45% de nitrógeno, la albúmina 15.04%; mientras

cada una contiene el 2.2% de un complejo consistente de manosa y galactosa. Una de las principales diferencias que han sido notadas en la composición química de estas dos proteínas, es -- que las albúminas no contienen glicina, o si existe, en pequenísimas cantidades, mientras que las globulinas generalmente contienen este aminoácido.

LIPIDOS.-- En la actualidad se tiende a reunir bajo la denominación de lipoides o lípidos, diferentes familias de compuestos, de origen vegetal o animal, semejantes a las grasas (las grasas entre ellos), que como propiedad característica tienen -- la de ser solubles en los típicos disolventes de las grasas: -- éter etílico, alcohol, cloroformo, etc.

Distribución general de los lípidos en la piel.--

La cantidad total de los lípidos en la piel varía grandemente de individuo a individuo dentro de una misma especie, y -- aparentemente dependiente de los siguientes factores: edad, sexo y hábitos dietéticos del animal.

McLaughlin y Theis reportaron las siguientes cantidades de lípidos: 0.76, 0.13 y 0.45% sobre peso de dermis fresca de novíllo, vaca y becerro, respectivamente; pero estos valores no son tomados como necesariamente representativos.

Los lípidos son realmente demostrables en la piel por métodos histológicos. Ellos son generalmente observados en secciones coloreadas de piel; una cantidad de lípidos está contenida dentro de las células grasas, las que son masas de grasa circunudadas por un envolvimiento reticular y depositadas en dicha red,

mezcladas con los haces de fibras. En la dermis esto ocurre mayormente en las partes bajas, cerca del tejido graso subcutáneo. Únicamente cantidades pequeñas de lípidos son ordinariamente observados en la porción media de la dermis, a menos que la piel sea de alto contenido en lípidos. Las partes superiores de la dermis y las capas epidérmicas, son relativamente ricas en lípidos.

McLaughlin y Theis encontraron los siguientes valores en la dermis de un novillo: en la parte superior (27% de dermis en peso) conteniendo 1.94% de lípidos extractables; en la parte media (48% de dermis en peso) 0.28% y en la parte baja (25% de dermis en peso) 1.03%.

La distribución de lípidos en el sistema epidérmico, dermis, y tejido graso subcutáneo en pieles frescas de cabra y carnero está dada en la siguiente tabla:

DISTRIBUCION DE LIPIDOS EN PIELS FRESCAS DE CAPRA Y CARNERO

	Piel de Cabra.			Piel de Carnero		
	Epidermis	Dermis	Subcutáneo	Epidermis	Dermis	Subcutáneo
% Lípidos sobre base seca.	9.20	2.29	57.1	21.8	31.8	93.0
Fosfolipoides g./kg. seco de subst. de lípidos libres.	558	148	281	829	393	248
Colesterina g./kg. seco de subst. de lípidos libres.	18.5	2.48	4.34	45.0	5.56	5.54
Colesterina (éster) g./kg. seco de subst. de lípidos libres.	14.1	1.16	0.0	15.9	0.63	0.0
Acidos grasos libres g./kg. seco de subst. de lípidos libres.	4.65	1.83	13.9	15.9	7.52	14.5
Ceras g./kg. seco de subst. de lípidos libres.	19.0	----	----	91.5	----	----
Triglicéridos. g./kg. seco de subst. de lípidos libres.	----	----	----	----	194.3	824

Triglicéridos.— Los triglicéridos o grasas son los ésteres constituídos por los ácidos grasos con la glicerina. Ellos pueden ser sencillos cuando los tres radicales ácidos son iguales, o mixtos, cuando diferentes radicales de ácidos grasos están presentes en la misma molécula. De las investigaciones practicadas en los últimos años, se ha visto que la mayoría de las grasas na

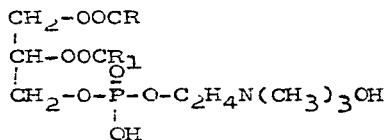
turales están compuestas en su mayor parte del tipo último.

Los glicéridos de los ácidos grasos de peso molecular alto son insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos tal como el éter, cloroformo, bencina, etc.; son completamente solubles en alcohol caliente y acetona, pero por lo general poco solubles en estos solventes en frío.

Fosfolipoides.- Los fosfolipoides son substitutos grasos, - conteniendo ácido fosfórico y nitrógeno. Tres grupos característicos son reconocidos: las lectinas, cefalinas y esfingomielinas.

Las lecitinas y cefalinas son siempre encontradas en la piel, siendo las lecitinas las que se encuentran en mayor cantidad; pequeños porcentajes de esfingomielina pueden o no estar presentes.

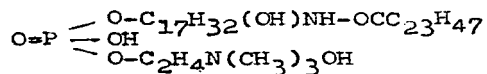
Las lecitinas y cefalinas contienen una molécula de glicerina, dos de ácidos grasos, una de ácido fosfórico y una de un radical orgánico, el cual es "colina" en las lecitinas y "alcohol-amino-etílico" en las cefalinas. La estructura para las lecitinas es:



donde R y R₁ representan radicales de ácidos grasos. Las cefalinas se supone tienen esencialmente la misma estructura, aunque no está definitivamente establecido, con la sustitución del radical alcohol aminoetilico en vez de colina, y diferencias posibles en los ácidos grasos.

La diferencia entre varias lecitinas y cefalinas reside esencialmente en la naturaleza y arreglo de los ácidos grasos presentes. Estos pueden ser tales como ácido esteárico, palmítico, oléico, etc. Las lecitinas y cefalinas se oxidan fácilmente al aire; son característicamente insolubles en acetona, pero solubles en otros solventes comunes a las grasas. Las cefalinas, no obstante, son insolubles en alcohol, y esta propiedad es utilizada en su separación de las lecitinas; ambos fosfolipoides son higroscópicos, miscibles en agua formando soluciones coloidales y capaces de actuar como agentes emulsificantes.

Las esfingomielinas difieren de las lecitinas y cefalinas, en que no contienen glicerina, y en la presencia de dos radicales orgánicos; uno puede ser "colina" o "neurina", mientras que el otro es "esfingosina". La fórmula para una esfingomielina es:

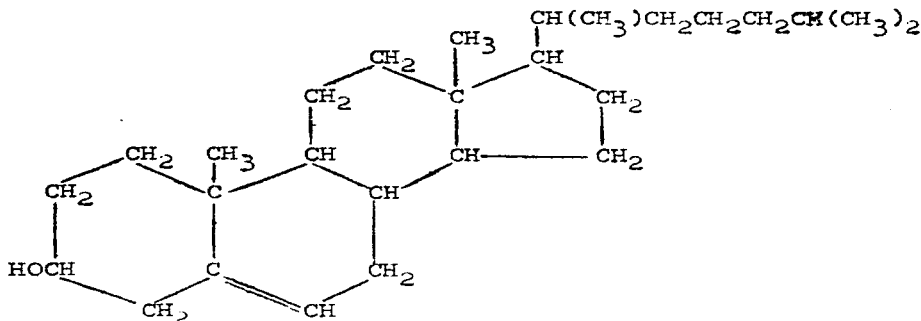


En sus propiedades las esfingomielinas difieren de las lecitinas y cefalinas principalmente en su gran resistencia a oxidarse en el aire, y en su insolubilidad en éter frío o caliente. Los fosfolipoides están estrechamente asociados con la actividad fisiológica de todas las células vivas.

Colesterina.— La colessterina es la esterina característica o alcohol sólido de tejidos de animal. Es soluble en los solventes comunes a las grasas, incluyendo alcohol caliente; pero es poco soluble en alcohol frío. Aunque es insoluble en agua, tiene la propiedad especial de estimular la absorción del agua por las grasas. La colessterina se encuentra en todas las células --

animales, particularmente en tejidos nervioso y en el cerebro. Puede encontrarse libre o como un éster al combinarse con ácidos grasos de peso molecular elevado. Su función fisiológica en los tejidos no es bien conocida.

La fórmula estructural de la colessterina es:



Se ha encontrado que la colessterina en la piel está asociada particularmente con las capas epidérmicas, donde junto con -- los fosfolipoides, ceras y ácidos grasos libres, constituyen la mayor parte del total de lípidos; también se ha encontrado que -- existe en las capas externas de la piel, por lo que se cree tiene cierta conexión con el proceso de queratinización.

Koppenhoefer encontró que la colessterina de la dermis existe en estado libre, mientras que en la ^{epi}dermis la mayor parte está esterificada; los ésteres de la colessterina presentes en las capas epidérmicas de la piel son probablemente derivados de las secreciones sebáceas.

Ceras.— Las diferentes clases de ceras, están constituidas principalmente por ésteres, de ácidos monobásicos superiores con

alcoholes monovalentes (rara vez divalentes) de elevado peso molecular; contienen siempre todavía ácidos y alcoholes libres, y con frecuencia hidrocarburos. Las ceras pueden ser líquidas o sólidas. En propiedades ellas difieren principalmente de las -- grasas y aceites en su mucho mayor "falta de actividad química"; la causa de su importancia es que constituyencapas protectoras.

Las ceras de la piel son enteramente confinadas a la región epidérmica, donde forman del 25% al 35% de lípidos. Estas ceras probablemente son en su mayoría, si no es que enteramente, derivadas de la secreción sebácea.

Ácidos grasos libres.- En estudios sobre lípidos existentes en la superficie externa de la piel, se ha encontrado que tienen un alto contenido de ácidos grasos libres; el contenido de éstos se incrementa gradualmente de las capas internas a las externas de la piel. En la parte externa epidérmica ellas comprenden cerca del 18% del total de lípidos, mientras que los lípidos del pelo contienen cerca del 27%.

HIDRATOS DE CARBONO.- La piel contiene únicamente pequeñas proporciones de hidratos de carbono. Las capas superficiales de la piel contienen más que las inferiores. El total de hidratos de carbono contenido puede ser dividido en tres clases: (a) Aquellos íntimamente relacionados con el azúcar de la sangre y probablemente derivados de ella; (b) Glicógeno y (c) aquellos que se encuentran ligados a una proteína como parte integrante de ellas.

CONSTITUYENTES MINERALES.- Los elementos minerales principales presentes en la piel son el sodio, potasio, calcio, magnesio y fósforo. Estos están posiblemente combinados como cloruros, -

sulfatos, carbonatos y fosfatos.

La materia mineral total de la dermis de la piel, en cuero terminado es por lo general el 1%, expresada como cenizas sobre base seca. Es probable que una gran parte del mineral contenido en la piel sea derivado de las sales presentes en la sangre.

Roddy y O'Flaherty han estudiado la distribución de la materia mineral en la piel fresca de becerro, usando una técnica de "microincineración". Ellos encontraron que la materia mineral total presente, puede ser dividida en dos fracciones, una de las cuales es fácilmente difusible cuando la piel es remojada en agua, antes de la incineración; mientras que la otra no. Esta última fracción era menor en cantidad. Ambas fracciones aparecen distribuidas de una manera uniforme en todas partes de la epidermis y dermis. El potasio en la piel es en su mayor parte localizado en la epidermis; mientras que el calcio se localiza en la dermis en mayor cantidad.

El contenido de substancia mineral en la piel, depende de la edad y el sexo. El calcio y el fósforo se encuentran en pequeñas cantidades en la piel de vaca, y la piel de becerro contiene altas cantidades de calcio, azufre y fósforo. En general, el contenido de substancia mineral en la piel varía con las distintas especies animales, y aun dentro de las mismas especies.

Las pequeñas cantidades de fierro, cerca de 1 mg. por 100 g. sobre peso de piel fresca que se encuentran, son atribuidas en su mayor parte a la hemoglobina de la sangre; él es también un componente del núcleo y cromatina de las células.

Silíce también se presenta en pequeñas cantidades, por lo

general en la dermis.

El cobre se encuentra en pequeñísimas cantidades en algunas pieles.

El zinc existe en pequeñas cantidades en la piel y en el pelo.

Para el estaño se han reportado valores que varían de 0.5 a 1 mg. por 100 g.

El arsénico aparece en la piel en un 0.026%. En la piel y el pelo, donde es patológicamente depositado, parecen ser las partes principales de eliminación de este elemento tóxico.

El plomo es también depositado en la piel y pelo en casos de saturnismo, pero pequeñas cantidades están presentes normalmente.

De fluor sólo se hallan trazas, principalmente en el pelo y epidermis.

El yodo también se encuentra en la piel.

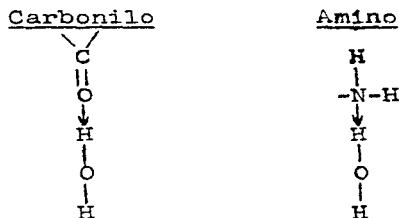
AGUA.- La piel, al igual que otros tejidos del cuerpo, está compuesta en su mayor parte de agua. La cantidad presente varía de acuerdo con la especie, sexo, localización en el cuerpo, con la edad y condición fisiológica; pero en general es del 60-70%.

McLaughlin y Theis encontraron el 61%, 63.11% y 63.35% en la dermis de piel fresca de buey, vaca y becerro respectivamente.

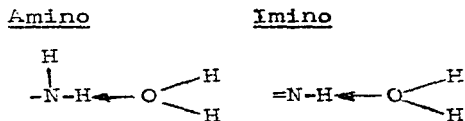
La capacidad de contener agua en la piel es debido en gran parte a las proteínas presentes. En general, el agua contenida en "sistemas acuoso-protéicos" es del 30-35% o menos, la que se comporta diferentemente en muchos aspectos del "agua adicional" presente, la cual origina mayores valores de humedad; entonces -

el agua puede existir en la piel en dos formas: (a) Agua ligada y (b) Agua libre.

Jordan Lloyd y Phillips, señalaron en 1932 que los átomos de oxígeno y nitrógeno de proteínas presentan posibilidades para coordinar moléculas de agua a estas estructuras. De este modo ellos indicaron que los grupos: carbonilo, oxhidrilo, carboxilo, amino e imino, podían coordinar moléculas de agua en sus átomos de oxígeno o nitrógeno, V. gr.:



Y asimismo, el átomo de hidrógeno de los últimos cuatro grupos nombrados es capaz de coordinar una molécula de agua por medio del oxígeno de ésta, V. gr.:



Jordan Lloyd y Phillips indicaron que el agua así coordinada a las estructuras protéicas, constituyen el "agua firmemente ligada" de los sistemas "acuoso-protéicos".

(I)

(c)

COMBINACIONES DEL CROMO.

La substitución de taninos orgánicos por sales de cromo en ciertas clases de curtimientos, no simplificó la química de tales curtimientos, porque las sales de cromo son sumamente complejas en su estructura y sus reacciones químicas son tan poco entendidas como aquéllas de muchos de los taninos naturales.

Los conocimientos actuales y comprensión de la química de las sales de cromo, particularmente de aquéllas que son usadas en curtiduría, están basados en los conceptos de ALFRED WERNER.

En 1920, Werner, resumió su teoría general como sigue: Aun cuando a juzgar por el número de valencia, la fuerza de combinación de ciertos átomos es agotada, ellos, todavía poseen en más casos la fuerza de participar adicionalmente, en la construcción de moléculas complejas, con la formación de muy precisos eslabonamientos atómicos. La posibilidad de esta acción es debida al hecho de que, además de la afinidad de las fuerzas de unión designadas como "principales valencias", aun hay otras fuerzas de unión en los átomos, llamadas "valencias secundarias" que pueden ser llamadas a la acción.

En otras palabras, Werner supuso que aunque la capacidad de combinación de las "valencias principales" de un átomo puede ser agotada, algunos átomos pueden todavía combinarse con: otros --

átomos, radicales o moléculas por medio de "valencias secundarias", y así de este modo construir moléculas complejas.

Werner ha demostrado que espacialmente no hay diferencias entre las posiciones que ocupan los radicales y las moléculas completas ya estén unidos por "valencias principales" o "secundarias". No existe entonces una diferencia que obligue a tal división; pero si por razones de comodidad se la sostiene, entre "valencias principales" (o "primarias") y "valencias secundarias" (o "auxiliares"), podrá decirse que consisten, en que las primeras son producidas por afinidades químicas de signo eléctrico -- opuesto, y que son disociables electrolíticamente. Por el contrario, las combinaciones por "valencias secundarias" son indisolubles iónicamente.

Existen todos los grados de las "fuerzas de unión" por medio de las "valencias secundarias", desde los complejos fácilmente descomponibles, hasta los que son indisolubles en sus componentes si no se les destruye.

El número total de átomos, radicales o moléculas que un átomo puede retener, directamente unidos a él, es denominado número de coordinación.

El átomo central con los grupos coordinados constituye un núcleo, el que generalmente se refiere a un complejo y funciona como una unidad; fuera de dicho núcleo están localizados los átomos o radicales, que están unidos al resto de la molécula por -- fuerzas electroestáticas.

El valor del número de coordinación varía de dos a doce; en muchos casos, como en el del cromo es de seis. Este valor es --

función del radio de acción de la órbita de valencia del átomo central.

De acuerdo con Werner, las sales de cromo pueden ser divididas en siete tipos.

Estos tipos pueden ser ilustrados al considerar el caso de la sal simple: cloruro crómico.

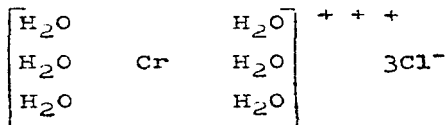
Tres formas diferentes de cloruro crómico son conocidas.

El primero, llamado forma α es una sal violeta de fórmula $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. De ella todos los átomos de cloro son precipitados de una solución, por adición de nitrato de plata.

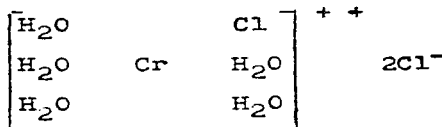
La segunda sal, llamada forma β , es una sal verde cuya fórmula es $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Únicamente dos terceras partes de su cloro es precipitado de una solución, por nitrato de plata.

La tercera sal, llamada forma γ , es una sal verde de fórmula $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Solamente una tercera parte de su cloro puede ser precipitado por nitrato de plata.

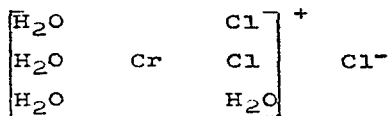
Las fórmulas estructurales de estas tres sales de acuerdo con la Teoría de Werner, son como sigue:



Forma α : Cloruro de hexacuocromico.



Forma β : Cloruro de pentacuoclorocromico.



Forma γ : Cloruro de tetracuo-dicloro-crómico.

El núcleo de la forma α tiene 3 electrones libres, los que completan el octeto en cada casquete exterior de electrones de los tres átomos de cloro, convirtiéndolos en iones cloro, capaces de ser precipitados con nitrato de plata.

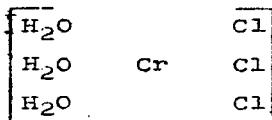
Bajo ciertas condiciones un ión-cloro, penetra adentro del núcleo llevando consigo un electrón, y desplazando una de las seis moléculas de agua. El número de grupos coordinados es siempre seis, pero ahora únicamente hay dos cargas positivas en el núcleo, es decir, uno de los tres electrones libres ha sido retornado por el ión cloro entrante. Cuando el ión cloro penetra al núcleo, cesa de ser un ión cloro. Como únicamente quedan dos iones cloro, sólo dos terceras partes de cloro total se puede precipitar ahora con nitrato de plata.

Cuando el segundo ión cloro entra al núcleo, reemplazando una segunda molécula de agua, únicamente un ión queda como capaz de ser precipitado con nitrato de plata; entonces el núcleo sólo tiene una carga positiva. La medida de la conductividad, indica que dos terceras partes del cloruro han entrado al núcleo y ya no es ionizable.

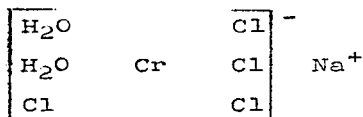
La entrada de un grupo no ionizable dentro del núcleo complejo, no afecta su carga neta.

Razonando análogamente con otros compuestos, podemos esque-

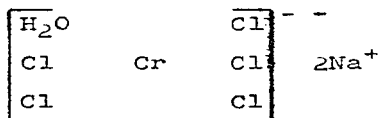
matizar otros cuatro cloruros de cromo. En la presencia de ácido clorhídrico y cloruro de sodio, es posible para todas las moléculas de agua coordinadas ser reemplazadas por iones cloro, en el orden siguiente



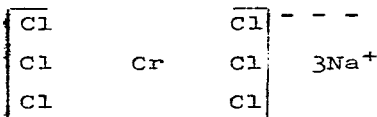
Triacuó - tricloro - cromo



Cromato diacuó - tetracloro - sódico



Cromato acuo-pentacloro - sódico



Cromato hexacloro - sódico

De acuerdo con lo anterior, se nota el hecho importante de que las soluciones de cloruro de cromo pueden contener núcleos de cromo, con una gran variedad de cargas eléctricas.

El hecho de que los licores curtientes de cromo muestren -- frecuentemente migraciones catódicas y anódicas, es de este modo explicado.

Nomenclatura. - El nombre de un complejo catiónico principia:

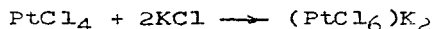
Con el nombre del radical ácido que está fuera del núcleo complejo (cloruro, sulfato, etc.), seguido de los nombres de los grupos coordinados (agua, cloro, oxhidrilo etc.); finalmente el nombre del elemento metálico, dándole la terminación correspondiente a la valencia con que actúa.

Un núcleo neutral, o sea complejo sin carga, es denominado de la misma forma anterior, dando como nombre terminal el del elemento metálico.

Cuando los complejos aniónicos son considerados, el nombre de tales compuestos empieza con el nombre del átomo central del núcleo, dándole la terminación ATO, seguido de los nombres de los grupos coordinados; finalmente se enuncia el nombre del catión fuera del núcleo complejo.

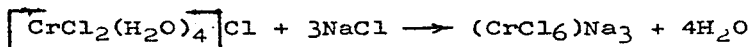
Compuestos de adición y Compuestos de penetración.— Werner señala la diferencia entre (a) Compuestos de adición y (b) Compuestos de penetración.

Cuando el cloruro platínico y cloruro de potasio se combinan:



se observa, que los cuatro átomos de cloro originalmente combinados con el átomo de platino, están presentes en el núcleo junto con los dos átomos de cloro antes combinados con el átomo de potasio. Este es llamado un Compuesto de Adición.

Pero cuando se considera el cromato hexacloro sódico, se observa que la condición descrita para compuestos de adición, no es llenada en la combinación hipotética del cloruro crómico y cloruro de sodio, de acuerdo con la ecuación siguiente:



En esta reacción, los cuatro grupos de agua originalmente ligados al átomo central de cromo, han sido desplazados por cuatro iones cloro, y el compuesto formado es llamado un Compuesto de Penetración. Cuando un anión divalente penetra dentro del núcleo, por regla general desplaza a dos de los grupos coordinados. Así, el número de coordinación de los átomos metálicos, -- puede ser en grado más bajo que seis para ciertos radicales o -- átomos.

Poder de penetración de varios aniones..- La habilidad de varios aniones para penetrar al complejo, y por consiguiente, desplazar moléculas de agua, es de importancia determinante en el comportamiento curtiembre de un compuesto de cromo.

Stiasny, ha ordenado los aniones de la siguiente manera, de acuerdo con su poder de penetración, de menos a más: nitrato --- (NO_3^-), cloruro (Cl^-), sulfato ($\text{SO}_4^{=}$), formiato (CHOO^-), acetato (CH_3COO^-), sulfito ($\text{SO}_3^{=}$) y oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{=}$).

El poder de penetración del ión oxhidrilo (OH^-) es aproximado al orden de ión oxalato.

El poder de penetración del ión nitrato es muy pequeño, da lugar a nitratos básicos de cromo, conteniendo siempre el radical nitrato en la forma ionizada.

El poder de penetración del radical oxalato, por otra parte, es muy grande, por lo que el radical oxalato está siempre unido al átomo central del complejo en los oxalatos de cromo.

Aniones pueden también desplazar otros aniones en el complejo, y seguir, a este respecto el mismo orden general listado por

Stiasny; es decir los de mayor poder de penetración desplazan a los de menor poder de penetración. Así, de este modo, los radicales oxalato tienen un gran poder de desplazamiento del ión sulfato, unido al átomo central del complejo.

Moléculas de agua pueden también algunas veces penetrar al núcleo complejo; su habilidad no es marcada y probablemente sea del orden de los iones nitrato y cloruro. Moléculas de agua pueden desplazar grupos amoniaco unidos al átomo central del complejo, como sucede con el $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (cloruro de hexamónio crómico), formando una serie de compuestos con un decrecimiento progresivo del número de los grupos NH_3 ; hasta que finalmente el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (cloruro de hexacuocromico) es obtenido.

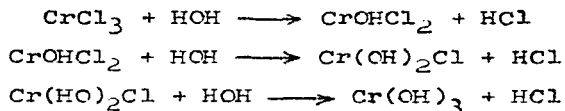
Hidrólisis de compuestos de cromo.— El concepto hidrólisis está íntimamente ligado con la ionización del agua y con el pH de las soluciones. El fenómeno de hidrólisis es factible por la aptitud que el agua tiene para disociarse en sus iones H^+ y OH^- , y de la facultad de estos iones para reaccionar con los componentes de las sales. Esto se conoce con el nombre de "hidrólisis salina".

El comportamiento de soluciones acuosas de sales de cromo, es determinado ampliamente por los cambios hidrolíticos que han ocurrido, y por los cambios secundarios subsecuentes a la hidrólisis. Este tópico es de importancia en el curtido de cromo.

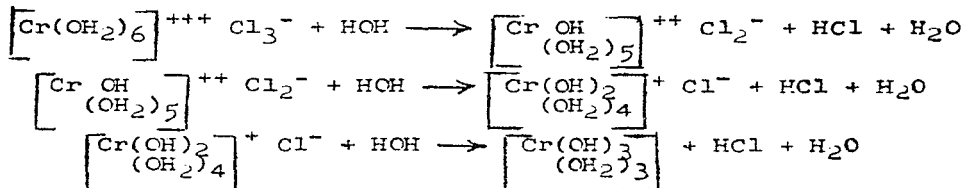
Stiasny diferenció los puntos de vista respecto a la hidrólisis de sales de cromo, hechos por Arrhenius y por Werner y Pfeiffer.

De acuerdo con Arrhenius, la hidrólisis progresiva del clo-

ruro crómico, debe ser representada de la siguiente manera:



Werner y Pfeiffer, por otra parte, consideran la hidrólisis el resultado de eliminar el agua, de los grupos de agua ligados al núcleo complejo, como sigue:



Ambos conceptos, muestran que la hidrólisis de sales de cromo está siempre asociada con la formación de ácido. La explicación de Werner y Pfeiffer hace ver de manera clara, que aquellas sales de cromo que no contienen en el núcleo complejo grupos de agua, no son generalmente hidrolizadas y en consecuencia no dan reacción ácida en solución.

El alcance o límite de hidrólisis, varía grandemente de acuerdo con un número de factores variables, como son: concentración, temperatura, valor del pH, naturaleza de los grupos coordinados y clase y concentración de todos los electrolitos presentes en el sistema. Así, la hidrólisis anotada, puede ser acelerada por adición de álcali a la solución de cromo.

Compuestos Básicos de Cromo.— Se hizo notar ya, que cuando sales de cromo catiónicas, conteniendo grupos de agua en el núcleo complejo son hidrolizadas, una sal básica de cromo (contene--

niendo grupos oxhidrilo) y ácido libre son formados. Este hecho es de importancia en el curtido al cromo, porque solamente dichos compuestos básicos de cromo tienen poder curtiente.

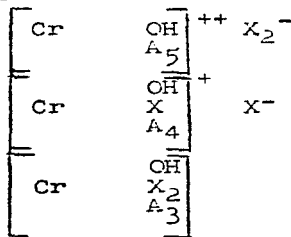
Stiasny puntualiza que los grupos oxhidrilo de tales compuestos básicos no pueden ser contenidos iónicamente, puesto que si esto fuese cierto, sus soluciones tendrían reacción alcalina, no sucediendo ésto, ya que presentan realmente reacción ácida. Esto, inevitablemente conduce a la conclusión siguiente: los grupos oxhidrilo están unidos al grupo complejo.

Stiasny diferencia 2 tipos de compuestos básicos:

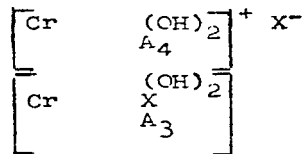
- (a).- Complejos de cromo de carga positiva o neutra.
 (b).- Complejos de cromo de carga negativa.

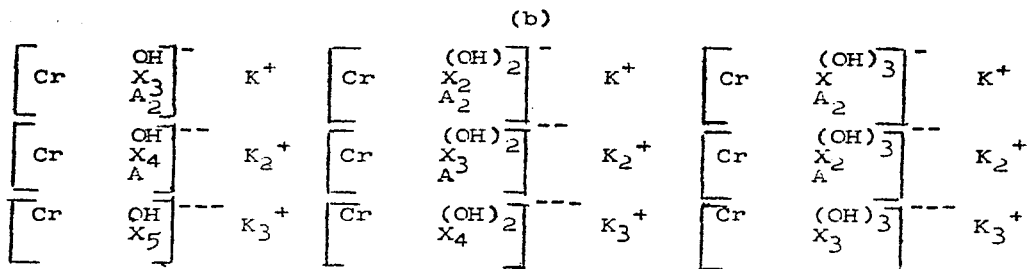
Ejemplos de los dos tipos, son mostrados como sigue, donde A representa en este caso, grupos de agua, y X, cualesquiera --- anión ácido.

(a)
 Compuestos de 1/3 de Basic.

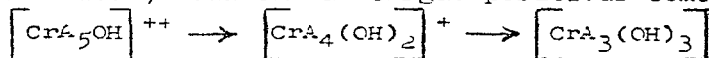


(a)
 Compuestos de 2/3 de Basic.



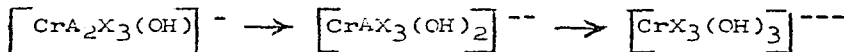


Una diferencia marcada entre los compuestos (a) y (b), se verifica al reaccionar con álcali: Adición de álcali a los compuestos catiónicos, reducen sus cargas positivas como sigue:



Como estos compuestos se aproximan al estado de hidróxido, su solubilidad decrece y su astringencia curtiente se incrementa.

Cuando álcali es agregado a los compuestos aniónicos, su carga negativa es incrementada, su solubilidad aumenta y su astringencia curtiente baja.

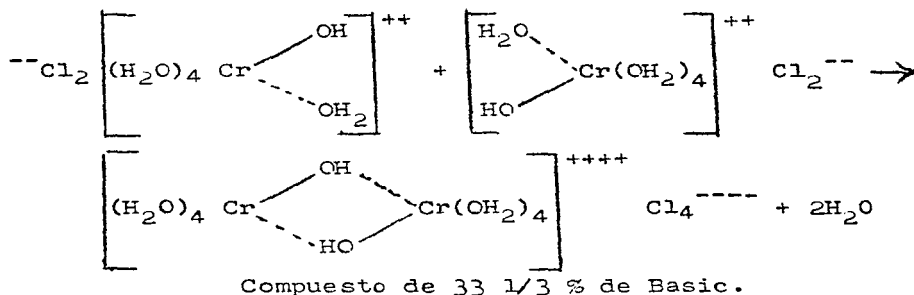


Olación y Polimerización.- Se dice que un compuesto de cromo sufre olación, cuando uno o más de sus grupos oxhidrilo están unidos entre dos átomos de cromo. El radical oxhidrilo es atado a la "valencia primaria" de un átomo de cromo y a la "valencia secundaria" del segundo átomo de cromo, así: Cr — OH --- Cr. Los grupos oxhidrilo así unidos, no son fácilmente titulados con ácido, mientras que los grupos no olacionados sí lo son.

El proceso de olación conduce al incremento de la dimensión molecular.

Stiasny y sus colaboradores, mostraron que la olación es fa

vorecida por el calor, incrementando la concentración, incrementando la basicidad, y por el tiempo. Por ejemplo, cuando una solución básica de cloruro de cromo al 33 1/3 %, es calentada o es dejada reposar, los siguientes cambios son supuestos que ocurren: dos moles del original compuesto se combinan para formar un nuevo compuesto, con la eliminación de agua:



(NOTA.- A lo largo del desarrollo de este trabajo, todas -- las basicidades dadas en % se referirán a GRADOS DE BASICIDAD -- SEGUN SCHORLEMMER, cuya definición y explicación está en el Cap. III, inciso (b); entonces, la basicidad en términos anteriores -- se podrá expresar por X % ó X^o Sch.)

Stiasny señala que cuando son empleados compuestos de alta basicidad, tal como el cloruro básico de 66 2/3 % de basicidad, el proceso de olación es extendido y la dimensión molecular es -- grandemente incrementada. Así, seis moles de cloruro básico de cromo al 66 2/3 %, pueden combinarse para formar un compuesto -- conteniendo seis átomos de cromo, doce radicales oxhidrilo olacionados y alcanzar un peso molecular de 732.

El fenómeno de olación descrito puede ser reversible. Se -

dijo que los grupos oxhidrilo olacionados son relativamente inertes al agregar ácido; pero esto no sucede enteramente así, ya -- que si prolongamos el tiempo de contacto con el ácido, o si la -- concentración del ácido agregado es incrementada grandemente, es pecialmente si es aplicado calor, la destrucción de la olación -- ocurrirá.

La destrucción de la olación es también favorecida por la -- dilución del licor de cromo.

Cuando se destruye la olación, la "valencia secundaria" que liga al grupo oxhidrilo y al cromo es libertada, y el cromo, satisface después su número de coordinación con una molécula de -- agua.

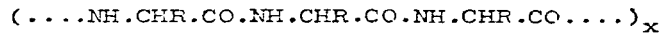
El incremento del valor molecular de compuestos de cromo, -- puede también ser producido por simple proceso de polimerización, y éste (fenómeno semejante a la olación) es también influenciado por el incremento de la basicidad, por el tiempo, y por la temperatura. La polimerización difiere de la olación, sin embargo, -- en el hecho de que cuando la última ocurre, agua es eliminada.

(II)

TEORIAS DE FIJACION DEL CROMO

Como ya se expresó en el capítulo anterior, el colágeno, -- proteína fibrosa, es la parte esencial en la formación del cuero (piel curtida) ya que él se combina con los agentes curtientes.

Según la teoría de estructura fibrilar proteica, el colágeno está constituido de α aminoácidos unidos de continuo, por la eliminación de agua entre el grupo carboxilo de una molécula y el grupo amino de la otra. Este eslabonamiento constituye un Polipéptido, el cual es de peso molecular muy alto y tiene como -- fórmula general la siguiente:



en donde R puede representar átomos de hidrógeno o cualquier radical. Por hidrólisis, la que puede ser efectuada por acción de ácidos, bases o enzimas, se transforma en los aminoácidos constituyentes.

Los grupos activos presentes en el colágeno pueden ser divididos en: grupos básicos; $-\text{NH}_2$ y $=\text{NH}$; grupos ácidos: $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$, y según Page el grupo péptido en su forma tautómera $-\text{C}=\text{N}-$



Estos grupos activos pueden combinarse entre sí, y constituir cadenas adyacentes.

Algunos de los radicales R son químicamente inertes, y otros son químicamente activos; así algunos tienen propiedades ácidas y otros propiedades básicas.

La primera teoría del curtido al cromo, fué la del descubridor del proceso, Friedrich Knapp, en 1858. Knapp consideró el curtido al cromo como un cubrimiento de las superficies exteriores de las fibras de la piel, por un compuesto de cromo insoluble producido por la hidrólisis de la sal de cromo. Este concepto -- llegó a ser conocido como la Teoría Física del Curtido. Esta -- teoría falsa fué puesta a prueba cuando Küntzel y también Elöd y Siegmund, demostraron por medios microscópicos, que el cromo en el cuero no está solamente presente sobre la superficie externa de la fibra, sino que está distribuido de parte a parte ocupando las partes interiores.

En 1893, Fahrion indicó que el cuero al cromo, era esencialmente una solución sólida de material curtiente en la fibra de la piel.

Körner, en 1905, hizo una sugestión similar y opinó que la naturaleza insoluble del compuesto de cromo, explicaba el comportamiento del cuero al cromo ante el agua caliente.

En 1908, Stiasny indicó que el mecanismo del curtido a un baño, era un resultado de la fijación del ácido hidrolizado por la substancia de la piel, y una absorción simultánea de los componentes básicos de cromo.

En 1917, Wilson, sugirió que el colágeno actuaba como un -- ácido, y el hidróxido de cromo como una base, los que al combinarse formaban una sal muy estable: "colagenato de cromo". Wilson refutó a las objeciones evidentes de que ambos, colágeno y cromo son cargados positivamente en el curtido catiónico, postulando, que aunque la carga en el colágeno es predominantemente --

positiva, todavía permanecen un pequeño número de grupos carga-- dos negativamente, esparcidos por toda su estructura. Iones cró-- micos se difunden en la fibra y se combinan con tales grupos. Es ta hipótesis fué la primera teoría química del curtido al cromo.

En 1921, Freundenberg, indicó la tendencia marcada del átomo de cromo, de saturarse él mismo coordinativamente con compues-- tos de nitrógeno como en sales amino-crómicas, y con compuestos que contienen oxígeno, como en compuestos de cromo conteniendo - urea en su núcleo. El entonces indicó, que este fenómeno podía explicar el mecanismo del curtido al cromo. Razonando de acuer-- do con ésto, tales grupos como: NH_2^- , $-\text{NH}-$ y $-\text{CO}-$ podrían pene-- trar dentro del núcleo complejo de cromo, y desplazar a grupos - coordinados existentes dentro del mismo; pero tales grupos conti-- núan aún como parte integrante de la molécula del colágeno, sumi-- nistrando de este modo una unión entre el átomo de cromo y el co-- lágeno. Wilson comentó que el mecanismo descrito, podía hacer - posible la combinación del colágeno, con todas las fuerzas de -- las valencias del átomo de cromo, ya sean "primarias" o "secunda-- rias". Así, seis grupos negativos de proteínas podrían penetrar al núcleo complejo del cromo, y éste llegaría a tener tres car-- gas negativas, las cuales podrían entonces combinarse más amplia-- mente con tres grupos básicos de proteínas.

En 1922, Thompson y Atkin sugirieron la siguiente hipótesis: Puesto que soluciones de cromo catiónicas pueden contener comple-- jos aniónicos, éellos expresaron que tales compuestos cargados ne-- gativamente, se combinaban con el colágeno cargado positivamente; y como tales grupos eran así suprimidos, más grupos de esta cla--

se serían formados. Se demostró, que esta hipótesis no podía tener una aplicación general a curtimiento de pieles, en un licor que no contenga complejos aniónicos. Pero la hipótesis de Thompson y Atkin fué de importancia porque ella, dedicó atención a -- los compuestos aniónicos, y como consecuencia explicar su combinación con la substancia de la piel.

En 1924, Thomas y Seymour-Jones curtieron polvo de piel con varios materiales, y estudiaron su comportamiento al tratarlo -- con tripsina; ellos encontraron que no existía digestión triptica del polvo curtido al cromo. Entonces postularon que como el enzimo es supuesto ataque al polipéptido eslabonado, y puesto -- que no hay digestión del polvo curtido al cromo, ello puede ser razonablemente atribuido a que el cromo se ha combinado con el -- eslabonamiento péptido. Hay que señalar, que las conclusiones -- finales de esta experiencia, sólo pueden darse hasta verificar -- experimentaciones más amplias.

En 1926, Gustavson manifestó su concepto del curtido al cromo como sigue: La fijación del cromo catódico por la substancia de la piel, en el tipo general de curtido al cromo a un baño, es regularizado por los grupos ácidos y básicos del colágeno. La -- "valencia primaria" participa probablemente en la reacción con -- los grupos ácidos y la "valencia secundaria" con los grupos básicos de las proteínas; el resultado es una sal compleja interna.

En 1931, al considerar las experiencias enzimáticas de --- Thomas y Seymour-Jones, Gustavson, revisó sus consideraciones -- respecto del curtido catiónico, y consideró, que el mecanismo -- consiste en una reacción primaria entre el complejo catiónico de

cromo y los grupos carboxílicos del colágeno, y por consecuencia, la formación de una combinación molecular entre el complejo de -cromo y el grupo péptido del colágeno. Gustavson, proyectó una estructura en forma de anillo, en la cual el complejo podía ser atado en dos puntos de la molécula proteica. Este concepto no está relacionado con la "formación de puentes" en cadenas polipeptídicas adyacentes. Merry expresó, que puesto el curtido catiónico ocurre en el lado ácido del punto isoeléctrico del colágeno, la cantidad de grupos carboxílicos ionizados sería muy pequeña, y así, la reacción primaria debida a la electrovalencia postulada por Gustavson es poco probable. Gustavson ha contestado a esta objeción, señalando que, de acuerdo con la curva de titulación del colágeno de Jordan Lloyd, el 75 % de sus grupos carboxilo están en forma ionizada y a un valor de $\text{pH} = 3.0$, el cual es un pH normal en el curtido al cromo.

En un artículo publicado a principios de 1934, Spiers trató el mecanismo del curtido e hizo la siguiente declaración significativa: "En el colágeno curtido, la temperatura de contracción es aumentada en una cantidad, dependiendo del agente curtiente usado. En el caso del curtiente al cromo, la temperatura de contracción puede ser superior a 100°C . Este hecho parece ser de gran importancia desde el punto de vista de la naturaleza del -- proceso de curtido. ¿Es que el agente curtiente previene la contracción por un mero mecanismo de bloqueo, o es que él penetra a las micelas, y de algún modo se afianza de continuo a las cadenas de polipeptidos, previniendo así las alteraciones espaciales que puedan sufrir? Sólo concebiríamos que los compuestos de cromo

mo podrían ser efectivos realmente, en enlazamientos continuos a las cadenas, porque los átomos de cromo forman compuestos de --- coordinación muy estables conteniendo ambos grupos: carboxilo y amino. Así, el átomo de cromo puede servir para unir a un tiempo dos cadenas adyacentes, por medio de un grupo carboxilo de -- una, y de un grupo amino de la otra". Esta teoría es conocida - como "La Teoría de Formación de Puente".

Esta idea así expresada por Spiers, representa la primera - sugerencia, en literaturas sobre curtiduría, de la unión simultánea de cadenas de proteínas adyacentes, por un material curtiente. Su teoría ha sido aceptada por numerosos investigadores y - también ha sido aplicada por ellos.

En 1935, Jordan Lloyd, discutió el mecanismo del curtido. Ella resumió la acción curtiente como sigue: "El convertir las - pieles en cuero durable y útil, es una consecuencia de la inactivación de todos los centros activos en la molécula del colágeno. Los grupos carboxilos del colágeno, los cuales forman centros -- cargados negativamente en agua, serán inactivados por el carácter ácido de los licores curtientes, y los grupos aminos, los cuales constituyen centros cargados positivamente en agua, por acción - recíproca química con el agente curtiente. La primera etapa de ésto, es la formación de una sal en la cual el colágeno actúa co mo una base y el agente curtiente como un ácido. Así, que la su presión de centros cargados positiva y negativamente inducirá a perder agua combinada del colágeno. Las alteraciones anteriores traerán como consecuencia directa la protección del eslabonamiento polipéptido".

En una disertación publicada en 1936, Stiasny da una interesante exposición del mecanismo de todos los tipos de curtido, de su disertación, su opinión sobre el curtido al cromo es la siguiente:

"Volviendo ahora al curtido mineral, se tratará el hecho de que únicamente, los complejos de cromo son capaces de curtir --- cuando contienen grupos oxhidrilo.

Complejos de cromo que están libres de grupos oxhidrilo, y los cuales, ni por cambios secundarios (hidrólisis) forman complejos conteniendo dichos grupos, no tienen capacidad curtiente.

El curtido mineral, por tanto, puede ser explicado de manera análoga al curtido vegetal: el grupo oxhidrilo del agente curtiente suministrando las valencias secundarias, será el que atea al agente curtiente a la piel. La analogía puede ser llevada -- aun más ampliamente: las "valencias secundarias", son en ambos - casos atadas al hidrógeno y no al oxígeno del grupo oxhidrilo. - Esto no es únicamente más probable a priori, al considerar la pequeña afinidad del oxígeno (en la molécula del tanino) para el oxígeno o nitrógeno (en el colágeno), sino que es también demostrado por el hecho de que licores de cromo con complejos de cromo completamente olacionados, ejercen una acción curtiente energética. Hay que recordar, que el oxígeno en tales complejos de -- cromo está saturado coordinativamente, y no tiene ya capacidad - para ejercer "valencias secundarias". En los complejos de cromo olacionados, únicamente el hidrógeno del grupo oxhidrilo puede proporcionar la "valencia secundaria" necesaria, para la formación de una combinación molecular con el colágeno de la piel.

La teoría enunciada para curtientes vegetales y minerales - tiene que ser reforzada con el hecho del tamaño considerable de la molécula curtiente. En cuanto el curtido al cromo es tocado, este hecho es sostenido debido a que las sales de cromo atadas - en el cuero curtido son sumamente básicas, y por esto, tienen -- que contener complejos grandes de cromo formados por olación.

Las dos condiciones, a saber: (a) la presencia de grupos -- oxhidrilo activos y (b) una considerable dimensión molecular, no únicamente se aplican para curtidos vegetales y minerales, sino que también para el curtido al aceite.

Para aquéllos, quienes prefieren la idea de que las "valencias primarias" son responsables de la combinación de la piel y agente curtiente, es localizada esta acción, en la actividad quí mica que radica en las cadenas de polipéptidos de las que el colágeno está constituido.

Para aquéllos, en favor de que las "valencias secundarias" son las causantes de la combinación entre la piel y el agente -- curtiente, la acción es localizada en las "valencias secundarias" de los grupos péptidos, y ellas pueden ser de ambos: nitrógeno y oxígeno de dichos grupos, los cuales reaccionan con el agente -- curtiente.

De acuerdo con los actuales conocimientos y especialmente a lo explicado anteriormente, se puede dar la siguiente definición: Curtido es la transformación de grupos liofílicos del colágeno de la piel en grupos liofóbicos. Esta transformación puede ser obtenida: (a) por reacciones entre los grupos activos del colágeno y los grupos oxhidrilo del agente curtiente, debido a las "valen--

cias secundarias", (b) o por semejantes reacciones entre la piel y el agente curtiente, en las cuales las "valencias primarias" - son consideradas".

La opinión de Stiasny explica su parecer de que la naturaleza de la carga en el complejo de cromo no es de gran importancia, sino que el poder de coordinación del hidrógeno de sus grupos -- oxhídrico, es el factor esencial.

Teorías de simple depositación del cromo en la fibra.- La primera teoría de depositación (en oposición a la teoría de curbrimiento superficial de Knapp) fué anunciada, como ha sido anotada ya por Stiasny en 1908. Opiniones semejantes fueron manifestadas por Procter en 1910 y por Burton en 1922.

En 1932, Elöd y Siegmund expresaron su teoría como sigue: - "El Curtido al cromo a un baño es un proceso de depositación; la piel fija el ácido libre del licor, lo cual conduce a una hidrólisis más amplia y a la depositación de una sal altamente básica. Ambos: hidróxido de cromo y compuestos altamente básicos pueden curtir, suministrando ellos partículas de dimensión adecuada --- (por medio de la hidrólisis u olación) que son uniformemente distribuidas en todas partes de la fibra".

En 1934 "Elöd y Cantor declararon que los compuestos de -- cromo depositados, reaccionan con los centros activos de las proteínas por medio de las "valencias secundarias".

En 1936, Merry manifestó que la British Leather Manufacturer's Research Association, en un informe particular dado a conocer en 1922, había sugerido como un trabajo hipotético: "Que el curtido al cromo catiónico consistía en la depositación de un --

sulfato de cromo de 66 2/3 % de basicidad, sobre las fibras de la piel".

En dicho trabajo, se supuso que parte de esta sal básica se combinaba químicamente con el colágeno, posiblemente por acción recíproca de sus grupos $-NH_2$ y los grupos $-OH$ de la sal de cromo. Es decir, que el curtido al cromo catiónico era una depositación de la sal básica, y una combinación de ésta con el colágeno.

En apoyo a esta última declaración, Merry encontró que si cuero frescamente curtido es tratado con ácido oxálico, poco más o menos una tercera parte del total de Cr_2O_3 fijado no es quitado, a menos que la temperatura de la solución tratante sea levantada. El indicó que dicha tercera parte está combinada químicamente con el colágeno, mientras que las otras dos terceras partes es sólo depositada como sal básica inalterada. Cameron, --- McLaughlin y Adams, repitieron estos experimentos empleando cuero húmedo recientemente curtido y cuero seco de cierto tiempo de curtido; encontraron en ambos casos, que el tratamiento con ácido oxálico eliminaba únicamente parte del sulfato básico fijado o depositado, lo cual aparentemente confirmó la experiencia de Merry. Pero ellos notaron que cuando suficiente cromo era eliminado, el cuero resultante parcialmente curtido era hinchado en alto grado por el ácido, y éste inhabilitaba la difusión superficial del cromo. Cuando la solución ácida era reemplazada por una solución saturada de oxalato de sodio, el hinchamiento era reducido y el cromo restante en la piel era difundido hacia fuera a velocidad rápida.

En 1937 Cameron, McLaughlin y Adams publicaron una demostra

ción experimental en la cual comprobaron existe una relación --- cuantitativa, entre la fijación de ácido y subsecuente depositación de cromo en el caso de sulfato crómico básico. Ellos también demostraron que el cromo depositado es siempre una sal básica de cromo del 66 2/3 % de basicidad, prescindiendo de la basicidad original del licor de cromo usado, y que tal fijación o depositación de cromo es un proceso completamente reversible.

En 1940, McLaughlin y Adams demostraron que cuando la capacidad de combinación del colágeno con el ácido es satisfecha, el colágeno no tiene ya capacidad para fijar cromo catiónico.

MÉTODOS DE FABRICACION DEL SULFATO BASICO DE CROMO PARA CURTIR
EN EL PROCESO A UN BAÑO.

La mayor parte de la piel curtida se produce por el "Proceso a Un Baño", en el cual se requiere que la piel pickleada sea directamente tratada por medio de una solución de sal básica de cromo.

La sal de cromo que generalmente se usa para este Proceso es el Sulfato Básico de Cromo.

La forma en que dichas soluciones son preparadas, influyen grandemente el carácter del cuero producido.

En el cuadro adjunto están esquematizados los métodos de fabricación del sulfato básico de cromo.

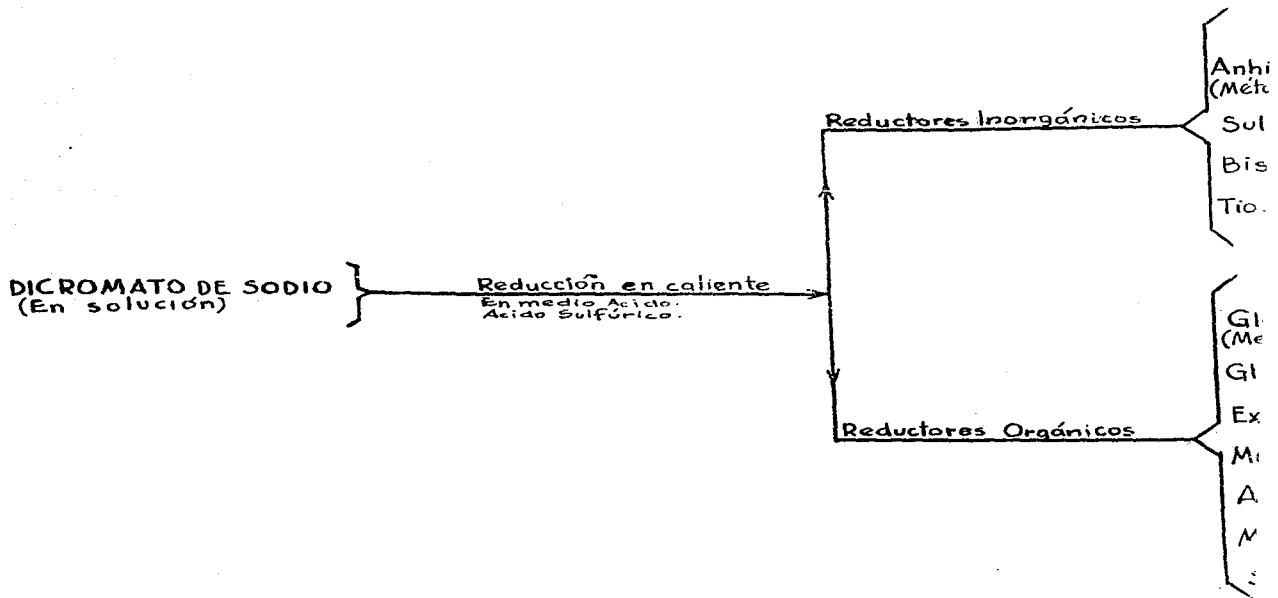
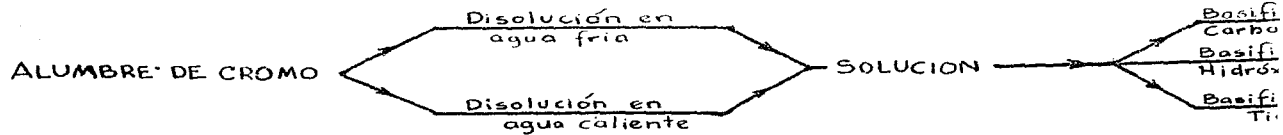
A continuación daré algunos datos de dichos métodos:

Licor de Cromo a base de Alumbre.-- El alumbre comúnmente usado es el alumbre de cromo cuya fórmula es:

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Al disolverse en frío se ioniza de la siguiente manera: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{+++}\text{K}^+$ y SO_4^- . Según Stiasny una curva definida para la solubilidad del alumbre de cromo no puede ser dada porque la porción disuelta sufre variaciones (olación de los productos básicos de hidrólisis y formación de otros complejos de sulfato de cromo).

Al disolver el alumbre de cromo en frío es conveniente agitar. El valor del pH de la solución saturada fría, recientemente preparada es de 2.8 y presenta un color violeta, coloración que es debida al ión complejo $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{+++}$; en reposo llega a ser gradualmente verde y progresivamente más ácida mientras hidrólisis y variaciones secundarias (formación de OL compuestos)

MÉTODOS DE FABRICACIÓN DEL SULFATO DE CROMO EN EL PROCESO A UN PASO

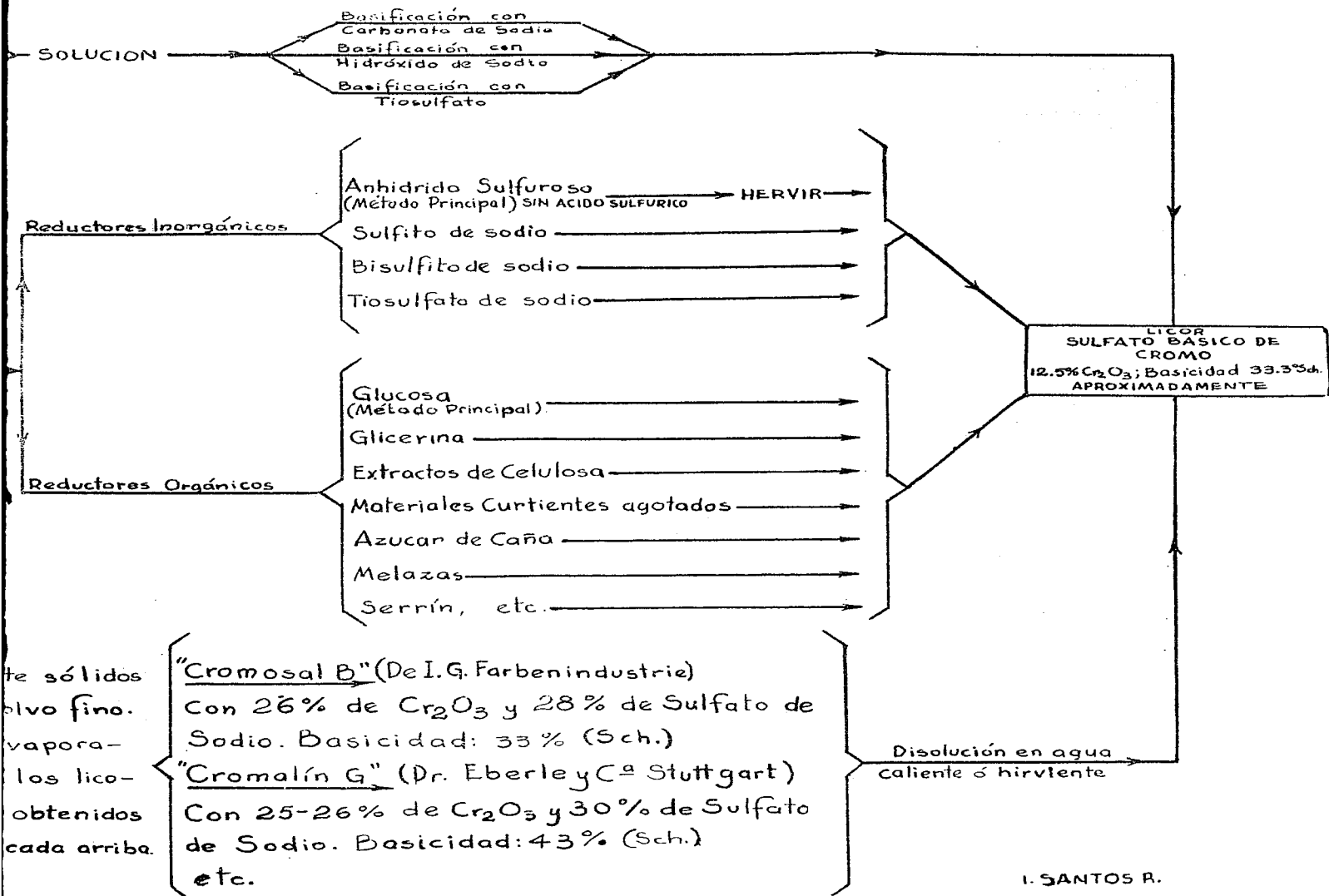


EXTRACTOS CURTIENTES
DE CROMO
(COMERCIALES)

Son generalmente sólidos en forma de polvo fino. Resultan de la evaporación técnica de los licorres curtientes, obtenidos en la forma indicada arriba. Ejemplos:

"Cromosal B"
Con 26% de Sodio. Bas
"Cromalín C"
Con 25-26 de Sodio. etc.

PREPARACION DEL SULFATO BASICO DE CROMO PARA CURTIR EL PROCESO A UN BAÑO.



ocurren.

La hidrólisis da lugar a sulfatos básicos de cromo y ácido sulfúrico libre, y la olación produce sulfatos básicos de cromo.

Las soluciones de alumbre de cromo preparadas en caliente son verdes, y contienen compuestos de cromo fuertemente olacionados y ácido sulfúrico libre. Debido a estos cambios, es posible preparar vigorosas soluciones de alumbre de cromo, si la solución es preparada en caliente y después enfriada; no sucediendo así, si todo el proceso de disolución se efectúa a la temperatura ordinaria.

Las soluciones de alumbre de cromo por sí mismas no son convenientes para efectuar un curtido. Satisfactoriamente, las propiedades curtientes pueden ser impartidas a una solución de alumbre de cromo, por la adición de carbonato de sodio, hidróxido de sodio o álcalis similares.

Según Lamb es mejor disolver el alumbre de cromo en agua caliente.

Algunos curtidores prefieren la preparación en frío; otros, en caliente y algunos no encuentran diferencia entre los dos métodos. Es evidente que los resultados prácticos de estos licorres, varían de acuerdo con que ellos sean usados recientemente preparados o después de cierto tiempo, con la basicidad obtenida y el propósito para el cual son preparados, por ejemplo, para iniciar el curtido, el licor preferido (Stiasny 1931) sería generalmente el que tiene como origen la disolución del alumbre de cromo en frío, por contener compuestos olacionados en menor cantidad; pero para completar el curtido, un licor fuertemente ola

cionado es más conveniente, y entonces se prefiere el licor de cromo preparado de la disolución del alumbre de cromo en caliente.

En la práctica, el material usado para fabricar licores básicos de cromo, es por lo general el carbonato de sodio.

Según Lamb, el licor de cromo a base de alumbre de cromo, puede ser preparado de la siguiente manera: 1000 lb. de piel requieren para ser curtidas 150 lb. de alumbre de cromo disueltas en 50 gal. de agua a 85-95°C. La solución es transformada a sal básica por la adición lenta de 11 lb. de soda ash, o 40 lb. de carbonato de sodio cristalizado en 25 gal. de agua caliente. El volumen final es llevado a 100 gal.

La adición de carbonato de sodio a una solución de sal de cromo fría, conduce a la formación de complejos básicos, conteniendo en el núcleo grupos CO_3^-

El carbonato de sodio, no solamente es usado en la fabricación de licores básicos (es decir con el fin de introducir grupos OH^- dentro del complejo de cromo), sino que en parte es usado con el objeto de introducir radicales CO_3^- dentro del núcleo complejo. Así, él produce licores de basicidad baja y de composición diferente de aquéllos que resultan de la adición de una cantidad equivalente de hidróxido de sodio.

La adición, a una solución fría de sulfato de cromo de 1.5 moléculas de carbonato de sodio, por cada 2 átomos de cromo, da un licor con una basicidad de cerca del 36 %; una cantidad equivalente de hidróxido de sodio daría una basicidad del 50 %.

El complejo conteniendo CO_3^- es destruido lentamente por re

poso, y rápidamente por calentamiento el total de $\text{CO}_3^{=}$ es eliminado como CO_2 y entonces, la basicidad vuelve a aquella que habría sido lograda por el uso de una cantidad equivalente de hidróxido de sodio.

Así, el licor basificado con carbonato de sodio produce las siguientes variaciones por reposo; pierde CO_2 , el valor de la basicidad se incrementa y la olación lentamente levanta la acidez del licor. Como se ve, este es un ejemplo de un licor, que por reposo, llega a ser más ácido mientras la basicidad se incrementa.

Soluciones de alumbre de cromo pueden también ser basificadas por el uso de tiosulfato de sodio.

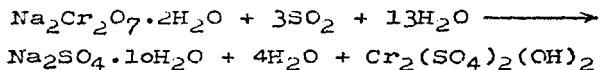
De acuerdo con Lamb, tal licor puede ser hecho como sigue: Para 750-800 lb. de piel, 100 lb. de alumbre de cromo son disueltas en 25 gal. de agua en ebullición. Cuando la disolución es completa y con la solución hirviente, 24 lb. de tiosulfato de sodio son disueltas en 5 gal. de agua y es agregado lentamente. La mezcla es hervida de 20-30 minutos y finalmente se lleva a un volumen de 50 gal. Para evitar la ebullición en el paso final, Koehler recomienda agregar suficiente dicromato para agotar el SO_2 existente libre. Un corto calentamiento, es no obstante, -- conveniente para descomponer algunos ditionatos.

Licor de Cromo a base de Dicromato.— Los dicromatos son reducidos en la presencia generalmente de ácido sulfúrico o algunas veces de ácido clorhídrico, por medio de un agente reductor conveniente. En el cuadro adjunto se mencionan tales reductores.

Reducción con Anhídrido sulfuroso.— El hacer pasar SO_2 den-

tro de una solución de dicromato, produce un licor de sulfato de cromo, el cual después de hervir para expulsar el exceso de SO_2 tiene una basicidad de 33.33%. La preparación es barata y sencilla, y las propiedades del licor de cromo pueden ser alteradas - como se desee por la adición de álcali, sales neutras o "sustancias masking". El SO_2 puede ser adquirido en cilindros comerciales, o preparado a partir de sulfuros o piritas en un horno adecuado.

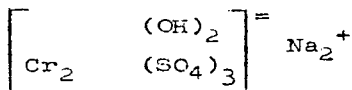
El proceso puede ser representado como sigue:



El licor final es de un color verde azulado intenso, y siempre tiene la basicidad anotada. El uso de un ligero exceso (cerca del 5%) de SO_2 es admitido. Prácticamente 100 kg. de dicromato requieren 70 kg. de SO_2 .

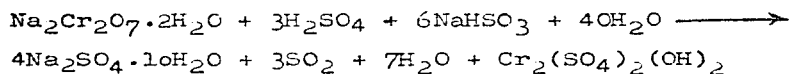
El verdadero proceso por el que los productos finales son alcanzados, no es tan simple como está indicado en la ecuación. Según Stiasny, en solución diluida de dicromato el SO_2 es oxidado en frío a ácido ditiónico: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$; éste se oxida a ácido sulfúrico. Ácido sulfúrico es también formado en soluciones concentradas de dicromato, especialmente a temperaturas elevadas. La formación de ditionato de cromo, ha sido también observada con diferentes concentraciones de dicromato y temperaturas; así, la composición y naturaleza eléctrica del complejo de cromo varían, dando, por ejemplo, ditionato de cromo (complejo de cromo catiónico) y un complejo aniónico de cromo conteniendo grupos SO_4^- . - Tanto más concentradas son las soluciones usadas, tanto más favo

recen la formación de complejos de cromo básicos aniónicos conteniendo radicales SO_4^- dentro del núcleo complejo. En el caso extremo de que el licor sea evaporado a una consistencia de jarabe, entonces únicamente, complejos de cromo aniónicos están presentes con todos los radicales SO_4^- dentro del núcleo complejo, --- v.gr.:



Reducción con Sulfito de Sodio.- El dicromato puede ser reducido por sulfito de sodio con o sin la adición de ácido. La reducción por medio de sulfito de sodio ha sido patentada, y el proceso es descrito como sigue: 525 Kg. de sulfito de sodio son agregados lentamente durante 60 minutos a una mezcla de 300 kg. de dicromato de sodio en 1,500 l. de agua y 500 kg. de ácido sulfúrico de 50° Bé. La agitación es continuada por otra hora a -- 75 -80°C. Finalmente se agrega más sulfito (60-100 Kg).

Reducción con Bisulfito de Sodio.- La ecuación química representativa del proceso es:



El dicromato reducido por bisulfito de sodio, es propicio a sufrir un proceso de formación gelatinosa por reposo, lo que limita su uso para propósitos prácticos; pero puede evitarse esta formación. Esto puede llevarse a cabo preparando el licor de bisulfito, en otro de cromo; v.gr.: en un licor de alumbre de cromo básico. El dicromato es disuelto en este licor y reducido en frío con bisulfito. La preparación de licores de cromo mezclados

con buenas propiedades curtientes, conteniendo del 70-80% del -- cromo en la forma de un "licor bisulfito" que no sea gelatinoso, ni sea propenso a la formación de precipitado por reposo.

Según Stiasny, curtidos experimentales muestran que mientras más grande sea la proporción de "licor bisulfito" presente en la mezcla del licor, es más grande la cantidad de cromo tomada en el curtido.

Reducción con Tiosulfato de Sodio. -- Los dicromatos pueden ser reducidos por ácido y tiosulfato, obteniéndose un licor límpido sin separación de azufre. El azufre puede presentarse en forma coloidal si el licor se deja reposar; entonces se depositará en el cuero durante el curtido efectuando una acción de relle no.

La preparación del licor a base de tiosulfato, es mejor llevada a cabo por el uso de soluciones calientes fuertemente concentradas, agregando la solución concentrada de tiosulfato lentamente y agitando. Hay que evitar el agregar un exceso de tiosulfato. Cuando el licor adquiere el color verde-olivo, y una muestra indica que una cantidad pequeña de cromato sin reducir es todavía presente, la adición de tiosulfato es suspendida y -- el licor se deja reposar durante la noche. Si la reducción es -- todavía incompleta, es completada por la adición de bisulfito.

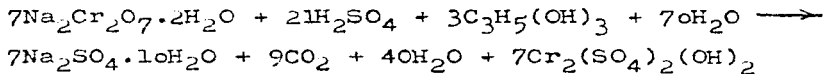
La cantidad de tiosulfato depende de varias condiciones tales como: concentración, temperatura y velocidad de adición.

Muchas reacciones durante el proceso de reducción suceden: el tiosulfato es oxidado a sulfato, ácido sulfúrico, tetracionato y pentationato.

Los siguientes datos prácticos son dados por Stiasny: 100 kg. de dicromato son disueltos en 100 l. de agua caliente a 50°C y después, agitando se adicionan rápidamente 90 kg. de ácido sulfúrico conc. Una solución de 120 kg. de tiosulfato en 120 l. de agua es después agregada en un flujo leve, con vigoroso agitación hasta que la reducción es casi completa.

Reducción con Glucosa.- De los licores preparados por el técnico curtidor a partir de dicromato, el licor reducido por glucosa es el más extensivamente usado. Por esta causa, trataré este método de obtención, así como las propiedades del licor resultante y su control químico, de manera detallada en el capítulo siguiente.

Reducción con Glicerina.- La ecuación química representativa del proceso es:



La glicerina fué usada por la casa "ERERLE" en la producción de "Chromalin G". Su acción es muy violenta, pero uniforme. Prácticamente para 100 lb. de dicromato y 100 lb. de ácido sulfúrico, 33 lb. de glicerina son necesarias.

El licor final contiene como sub-productos, ácido glicérico, ácido tartrónico y formaldehído; es un licor curtiente semejante al licor obtenido por reducción con glucosa.

La composición del extracto "Chromalin G" está dada en el cuadro adjunto.

Reducción con Extractos de Celulosa.- Eitner (1901) sugirió el uso de extractos de celulosa, y fueron usados en la prepara--

ción de "Cromul". El extracto concentrado de celulosa es agregado en caliente, a una solución de ácido dicrómico hasta que la reducción es completa; 100 partes de dicromato, 45.7 partes de extracto de celulosa (33% residuo orgánico seco) y 91.2 partes de ácido sulfúrico, dan un licor cuya basicidad es 30.7%.

Reducción con Materiales Curtientes Vegetales Agotados.— El uso de estos materiales fué sugerido por Stiasny en 1902. J. R. Blockey independientemente usó este método cerca de 1920.

El curtiente agotado, secado al aire, es agregado a una mezcla caliente de dicromato y ácido mineral hasta que la reducción es completa. La reducción es lenta, y la temperatura debe ser mantenida por el uso de vapor; por último, el licor es filtrado a través de una capa de curtientes agotados, y pequeñas cantidades de curtiente sin oxidar pasan dentro del licor.

El proceso de reducción puede ser ayudado hacia el final, por la adición de otros agentes reductores tal como el bisulfito.

Reducción con Serrín.— El serrín puede ser utilizado para reducir el dicromato y producir licor curtiente al cromo. El método que se sigue en su fabricación es: a la cantidad pesada de dicromato de sodio agregar de 100 a 150% de agua; después lentamente con agitación vigorosa, una cantidad de ácido sulfúrico de 95% igual al peso de dicromato. Finalmente, en forma lenta agregar con fuerte agitación, 25% de serrín seco sobre el peso de dicromato.

El calor y CO_2 formado en la reacción motivará la formación de espuma por encima del licor; hay que evitar la formación abundante de espuma tomando las precauciones debidas.

Cuando la reacción violenta ha pasado, es necesario calentar de 1/2 a 1 hora hasta completar la reacción o agregar formaldehído y dejar reposar el licor toda la noche.

Si serrín húmedo es usado en vez de seco, la reacción marchará más lentamente y tranquila.

La basicidad del licor resultante es 31%. La cantidad de insolubles del serrín, cerca del 10%; cuando la cantidad de insolubles es demasiado pequeña, el licor puede ser usado sin filtrar.

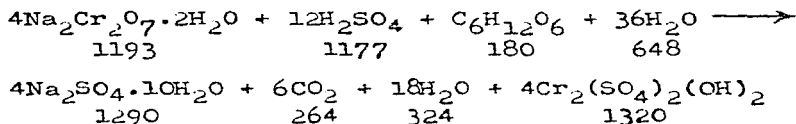
(III)

(a)

FABRICACION

En 1897, Henry R. Procter sugirió la adición de sacarosa o de glucosa a una solución acidulada de dicromato, con lo cual la reducción es efectuada y compuestos básicos de cromo son obtenidos.

La reacción química representativa del proceso es la siguiente:



(Las cantidades anotadas abajo de cada compuesto, se refieren a las cantidades estequiométricas que intervienen en la reacción.)

El primer estudio cuantitativo de la reducción por la glucosa fué publicado por Stiasny y Ziegler en 1931.

Ellos prepararon licores de sulfato básico de cromo, en los cuales un número de factores de reducción fueron variados.

Los resultados están mostrados en la siguiente tabla:

Experi- mento	Basic.	Basic.	Basic.	Total	Acidos	Acidos
	Ier.	2o.	3o.	Acidos	Orgánicos	Orgáni- cos
	Valor.	Valor.	Valor.	Orgánicos	No-volátiles	Voláti- les.
A	33.3	33.4	27.0	6.3	0.0	6.3
B	33.3	33.1	25.1	8.2	0.0	8.2
C	43.3	43.4	33.0	10.3	0.0	10.3
D	33.3	30.7	18.6	14.7	2.7	12.0
E	33.3	31.3	16.5	16.8	1.9	14.9
F	43.3	39.5	26.9	16.4	3.1	13.3
G	33.3	31.9	21.6	11.7	1.0	10.7
H	33.3	31.3	23.0	10.3	1.4	8.9

Los licores (A), (B) y (C) fueron preparados agregando la - solución de glucosa a la mezcla dicromato de potasio-ácido sulfú- rico.

Los licores (D), (E), (F) y (G) agregando ácido sulfúrico a la mezcla de dicromato-glucosa.

El licor (H) fué preparado agregando una solución fría satu- rada de dicromato a la mezcla ácido sulfúrico-glucosa.

La proporción de dicromato a ácido fué tal (con la excep--- ción de C y F) que la "basicidad teórica" del licor final sería de 33.3%; para (C) y (F) sería de 43.3%.

Los licores (A), (C), (D), (F) y (H) fueron reducidos con - la mínima cantidad de glucosa requerida para completar o verifi- car la reducción; (B) y (E) fueron reducidos con el 10% de exce- so de glucosa y el licor (G) fué reducido con una mezcla de glu- cosa y dextrina.

El cromo contenido para todos los licores fué de 80 gramos por litro. El proceso de reducción fué ejecutado a la temperatura de ebullición de las soluciones, durante 90 minutos.

Los valores del pH de los licores finales variaron con la cantidad de ácido sulfúrico empleado, entre 2.85 y 3.4.

La migración eléctrica fué determinada después de que los licores habían reposado tres semanas, y se encontró que la migración era catódica en todos los casos.

En la tabla vemos tres cálculos de basicidad:

1o).- La primera es la basicidad teórica, que está basada sobre el ácido inorgánico empleado.

2o).- El segundo valor fué obtenido determinando el ácido total presente, bajo la usual titulación en caliente con hidróxido de sodio, empleando fenolftaleína como indicador; pero antes que tal titulación fuera hecha, la solución de cromo por analizar fué hervida para eliminar los ácidos volátiles libres que se habían formado.

3o).- El tercer valor de basicidad fué determinado por el método del cloruro de bario-formaldehído, por medio del cual todos los grupos ácidos: orgánicos e inorgánicos, son supuestos -- ser determinados.

La cantidad de ácidos orgánicos, volátiles y no-volátiles, formados durante las varias reducciones, está expresada en la tabla como una función del grado de variación en basicidad. Así, la diferencia entre los valores de la primera y segunda basicidad, nos señala la existencia de los ácidos orgánicos no-volátiles formados, los que, en los ejemplos descritos fueron encontra

dos y consisten exclusivamente de ácido oxálico. La diferencia entre los valores de la primera y tercera basicidad, indican la extensión de formación de ácidos orgánicos, volátiles y no-volátiles.

Theis y sus colaboradores estudiaron extensamente la reducción por medio del azúcar, en unas series de artículos publicados en 1934-39. Un resumen de las investigaciones practicadas es el siguiente:

Los métodos de reducción fueron variados a lo largo de las líneas seguidas por Stiasny y Ziegler como sigue:

- 1).- Adición de sacarosa a la solución conteniendo dicromato de potasio y ácido sulfúrico.
- 2).- Adición de ácido sulfúrico a la solución conteniendo sacarosa y dicromato de potasio.
- 3).- Adición de dicromato de potasio a una solución de sacrosa y ácido sulfúrico.

En todos los casos el tercer reaccionante fué agregado lentamente (durante un período de 15 minutos) a una solución hirviendo de los otros dos. La mezcla fué después calentada por dos horas. Todos los licores tenían una basicidad teórica de 33 1/3 %.

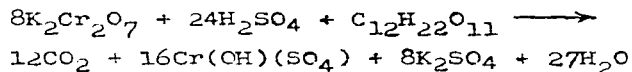
Empleando el plan experimental general descrito, la cantidad de sacarosa usada fué variada, de la teórica requerida sin exceso a 50, 100, 150 y 200% de exceso.

Al terminar la reducción, fueron hechas las determinaciones de los siguientes productos de oxidación:

- a).- Bióxido de carbono desprendido.

- b).- Acido acético.
- c).- Acidos fórmico y oxálico.
- d).- Aldehídos.
- e).- Acidos húmicos (materias insolubles orgánicas).
- f).- Polímeros de hidrocarburos insolubles.
- g).- Acido glioxílico y
- h).- Sacarosa sin reaccionar.

Cuando la sacarosa fué agregada a la mezcla ácido-dicromato, plan (1), la cantidad de CO₂ desprendido varía entre 70-75% de la cantidad teórica de la ecuación:

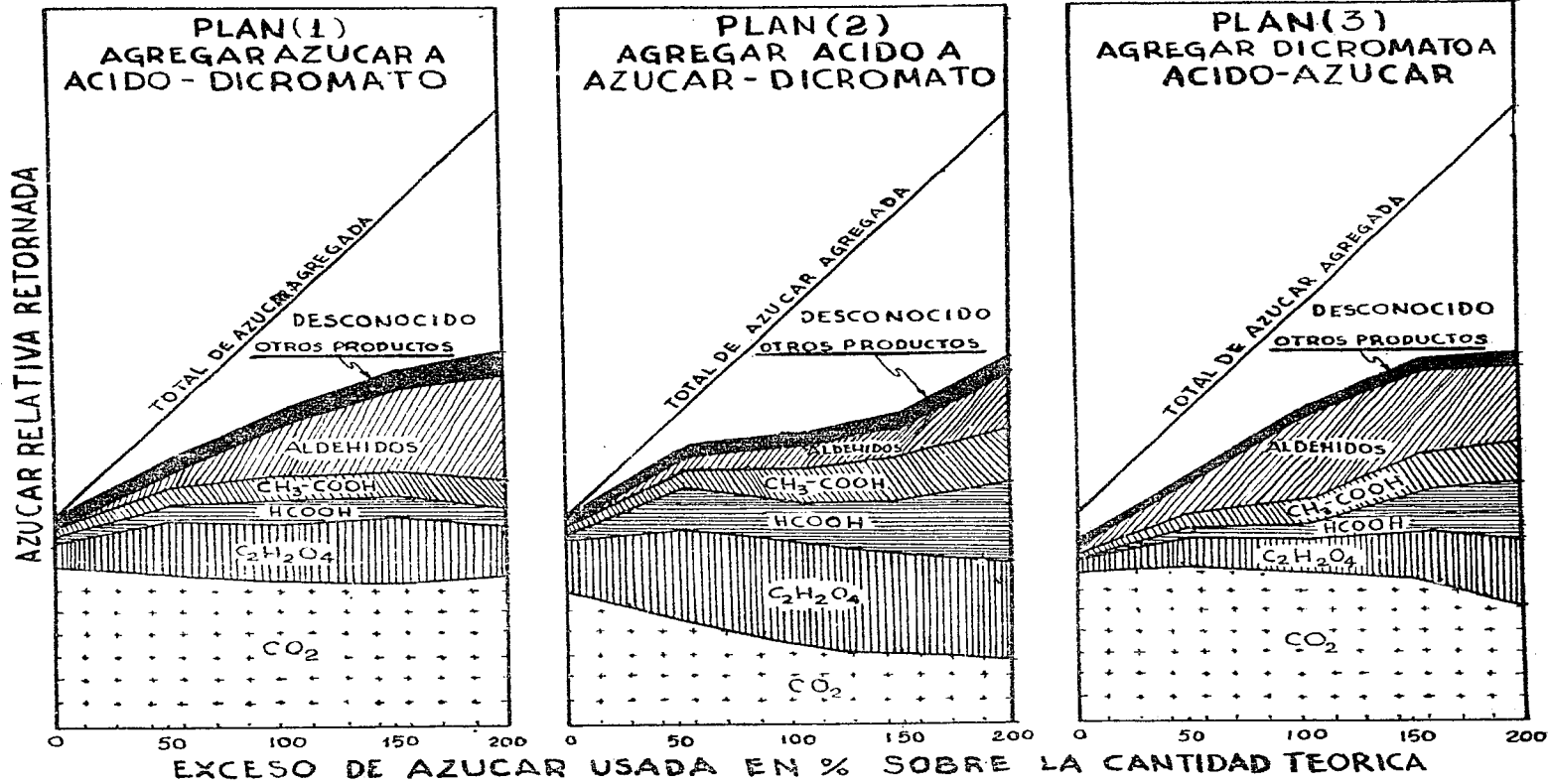


Estos autores señalan, que cuando la sacarosa es agregada en su primera porción, es cuando encuentra condiciones que son favorables para la formación de CO₂, pero que la evolución normal adicional de CO₂ no sigue, cuando la cantidad de sacarosa agregada es incrementada.

Cuando el ácido es agregado a la mezcla de sacarosa-dicromato, plan (2), la evolución de CO₂ desciende desde el 64 al 31 % de la cantidad teórica, a medida que la cantidad de sacarosa incrementada es empleada; y conforme al plan (3) la evolución varía desde 74 a 49 % del teórico.

Los resultados generales de todos estos experimentos, pueden ser entendidos mejor observando la Gráfica adjunta, en la cual se notará que el CO₂ es el que se encuentra en más alta proporción como producto de oxidación, y que esta cantidad, así como la de los varios ácidos orgánicos y formaldehídos formados, -

2



son una función de la manera en que los varios reaccionantes son agregados. Los resultados ilustrados en la Gráfica, fueron obtenidos por colectamiento, determinando todos los productos volátiles normalmente evaporados, y los restantes volátiles y compuestos orgánicos no volátiles presentes, en el licor de cromo terminado.

Cuando la reducción es ejecutada en un sistema abierto, como se practica en una tenería, muchos de los productos volátiles formados escapan a la atmósfera.

Theis y sus colaboradores encontraron que la ecuación teórica de oxidación era más cercanamente aproximada, cuando la sacarosa era agregada a la solución en ebullición de dicromato-ácido sulfúrico, y a la más alta concentración de dicromato.

Por las experiencias anteriores se concluye que además de H_2O y CO_2 , otros productos de oxidación de la sacarosa o de la glucosa son formados, los cuales pueden influenciar grandemente en la composición y el comportamiento curtiente de los compuestos de cromo producidos. La cantidad y naturaleza de tales productos, y su efecto sobre la naturaleza del licor de cromo, varían con las condiciones de manipulación en el local de tenería.

Cuando ácidos orgánicos son formados, éstos decrecen la basicidad del licor abajo del valor calculado, basado sobre el ácido inorgánico usado. Ellos pueden también penetrar a los complejos de cromo, por lo que cambian radicalmente su carácter curtiente y los hacen menos astringentes. Tales compuestos son con frecuencia llamados "MASKING", porque ellos presentan gran resistencia al efecto precipitante al agregar álcali.

A fin de reducir la acción "masking" al mínimo, el uso de un exceso de azúcar puede ser evitado. Tanto más completa es la oxidación, en grado más bajo es la formación de productos de oxidación intermedios.

La formación de tales productos de oxidación, son la causa de que licores obtenidos por reducción con glucosa posean propiedades curtientes diferentes, a aquéllos obtenidos si la reducción es realizada por el más simplificado proceso empleando SO_2 .

Explicación del término "Masking". - Procter, inmediatamente después de haber sugerido el método de reducción del dicromato en medio ácido por la glucosa, indicó que los subproductos orgánicos de esta reacción probablemente desempeñaban un importante papel, determinando las propiedades curtientes de tales licores y el carácter del cuero producido por los mismos. En 1916 - manifestó que la presencia de varios compuestos "hidroxi" (compuestos con radicales OH^-) en el licor para un baño, influían grandemente en su poder curtiente. Fué demostrado que mientras la presencia de cantidades pequeñas de compuestos orgánicos "hidroxi", produjeron un cuero superior, más lleno y flexible, un exceso evitaba el curtido completo o satisfactorio. De este modo fué originado el TERMINO "MASKING" y sus efectos.

Cuando se usa el término "masking" por lo general expresa - que algún compuesto ha sido agregado al licor de cromo, el cual cambiará alguna o todas las características siguientes: (a) la composición del compuesto de cromo, (b) el valor del pH del licor de cromo; (c) la migración eléctrica del compuesto de cromo; (d) y la habilidad del licor de oponerse a la precipitación cuan

do álcali es agregado.

A medida que estos cambios son producidos, el licor de --cromo generalmente se comporta diferentemente en su acción cur--tiente; así él puede causar una mayor o menor fijación del cromo por la substancia de la piel, comparado con el licor original --sin substancias "masking", y un cuero con características enteramente diferentes resultará.

El empleo satisfactorio de agentes "masking" requiere cuidadoso control químico.

El efecto "masking", por lo tanto, se llevará a cabo por la presencia de compuestos orgánicos, en todos los licores originados por reducción con glucosa, y la cantidad producida de dichos compuestos orgánicos dependerá, como ya se dijo en líneas anteriores, de las condiciones de manipulación del proceso de reducción.

A no ser que, gran cuidado sea empleado para mantener uniforme la producción de licores a base de glucosa que se fabrican, serías diferencias en el comportamiento curtiente pueden suceder. Esta es la razón por la que algunos curtidores prefieren reducir el dicromato con SO_2 , y después agregar la clase y cantidad de compuestos "masking" deseados.

La acción "masking" puede también ser efectuada sin necesidad de agregar compuestos. Por ejemplo, simplemente evaporando a sequedad una solución de sulfato básico de cromo, (caso de extractos curtientes) inducirá a grandes cambios en su composición y características curtientes: v.gr. el grado de olación puede -- ser variado, así como la composición del complejo y la resisten-

cia a la precipitación al agregar álcali.

FABRICACION INDUSTRIAL

Primeramente enunciaré las materias primas y su control químico para determinar el grado de pureza de las mismas.

Dicromato de Sodio.- Se emplea el dicromato de sodio industrial, el que se presenta en forma de masas cristalinas de color rojo e higroscópicas.

Su fórmula es: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Es soluble en agua.

El dicromato de sodio es obtenido del mineral denominado -- cromita: FeCr_2O_4 . La cromita es triturada hasta polvo, y mezclada con cal y carbonato de sodio calcionado, también pulverizados. La mezcla es calentada en una camada extendida en un horno de reverbero a 1500° - 2000°F , durante 6 a 8 horas; en este tiempo la mezcla es rastrillada para facilitar la oxidación del óxido crómico (Cr_2O_3) a cromato (CrO_4^{\equiv}). La mezcla es después enfriada y tratada con agua para extraer el cromato de sodio. La solución es filtrada, concentrada, acidulada con ácido sulfúrico y después nuevamente concentrada, hasta que la mayor parte del sulfato de sodio es precipitado. El licor aclarado es decantado, se continúa la concentración y finalmente el dicromato de sodio es dejado cristalizar.

Determinación de la pureza del dicromato de sodio.

Las partes controlables son:

- a).- Contenido de cromo, el cual se expresa en % de óxido crómico.
- b).- Grado de humedad.

Para que un dicromato sea aceptado debe dar los siguientes valores :

Cr_2O_3 (sobre muestra húmeda) --- 50% (o un valor aproximado)

Humedad (determinada a 100-110°C) --- 10- 12%.

Método práctico seguido.- El análisis se hace sobre muestra húmeda, porque por lo general hay que dar el resultado rápidamente, pues según éste se aceptará o rechazará la materia prima; de otro modo, la desecación tardaría 1 hora cuando menos.

- 1).- Pesar exactamente 0.3 g. de muestra.
- 2).- Disolver (observar si la disolución es correcta) y aforar a 100 c.c. (Las disoluciones, diluciones y aforos que son necesarios hacer en las determinaciones analíticas, se verifican con agua destilada).
- 3).- Tomar 25 c.c. de la solución con pipeta volumétrica, vaciar en un matraz Erlenmeyer, diluir, agregar 10 c.c. de HCl dil. --- (1:1) y 15 c.c. de KI al 10%. Agitar y dejar reposar 1 minuto.
- 4).- Titular con una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1 N, usando como indicador solución de almidón.

Cálculo del % de Cr_2O_3 :

(Normalidad x c.c. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ x Milieq. Cr_2O_3) 4 = Gramos de Cr_2O_3 en la muestra.

Llevar a %.

El resultado puede darse también en % de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Para esto el resultado en % de Cr_2O_3 se multiplica por el factor correspondiente.

$$\text{Factor} = \frac{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{298.032}{152.02} = 1.96$$

$$\therefore \% \text{Cr}_2\text{O}_3 \times 1.96 = \% \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Ejemplo Numérico.-

a).- Se usó en la titulación 13.7 c.c. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1072 N
 $(0.1072 \times 13.7 \times 0.02534)4 = 0.14884 \text{ g. de } \text{Cr}_2\text{O}_3$ en la muestra --
 (.3 g). Llevar a %.

49.61% de Cr_2O_3 (sobre muestra húmeda).

b).- El grado de humedad fué del 11.5 % de H_2O ; por lo que el %
 en Cr_2O_3 sobre muestra seca será del 56.06%.

El dicromato de potasio es usado escasamente debido al hecho, de que el dicromato de sodio es más barato.

Acido Sulfúrico.- Se utiliza el ácido sulfúrico comercial - de 66° Bé. Se puede presentar incoloro o de un color café obscuro; es corrosivo, denso y aceitoso. Es soluble en agua en todas proporciones con fuerte producción de calor. Dos métodos de producción de ácido sulfúrico son usados: el Método de las Cámaras de Plomo y el Proceso Catalítico.

La concentración en peso % de ácido sulfúrico, se determina de la siguiente manera:

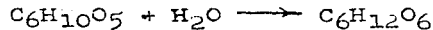
Los grados Baumé se leen directamente con un areómetro. A 66° Bé. corresponde un peso específico de 1.838; con este dato y tomando en cuenta la temperatura a la que se hizo la lectura, se puede determinar la concentración, consultando la tabla correspondiente en el "Chemical Engineer's Handbook" de John H. Perry (pág. # 428); así, si la lectura se hizo a 20° C. la concentración del ácido sulfúrico será del 97% aprox.

Glucosa.- Se emplea la glucosa sólida comercial. Se presenta en estado amorfo, y su color varía del blanco al amarillento

y al pardo, según las impurezas que contiene; es de sabor azucarado tres veces menos intenso que el de la sacarosa. Es soluble en agua. El carácter distintivo de la glucosa es su poder reductor, y esta propiedad se utiliza para caracterizarla.

Su fórmula es: $C_6H_{12}O_6$

Se obtiene hidrolizando el almidón en presencia de un ácido mineral diluido (H_2SO_4 ó HCl).



Esto se logra calentando la mezcla con una corriente de vapor de agua, hasta que el yodo no tiñe de azul una pequeña porción del líquido separada del resto, por vía de ensayo. El ácido se neutraliza con carbonato de calcio. Se filtra y la solución de glucosa se decolora con negro animal. Para obtenerla al estado sólido, la temperatura de evaporación debe ser cuidadosamente controlada, pues un exceso de calor la transforma en un producto denominado caramelo.

Determinación de la pureza de la glucosa.-

La glucosa comercial contiene de ordinario, además de glucosa, pequeñas cantidades de otros azúcares, especialmente maltosa e isomaltosa; pero la determinación exacta de los diversos azúcares no es fácil, a causa de la presencia en los mismos productos de dextrinas, cuyo poder rotatorio es bastante variable y está mal determinado. De aquí que el análisis se limite a determinar los azúcares reductores calculándolos todos como glucosa.

Método práctico seguido.- Se emplea el "Método Volumétrico de Soxhlet", basado en la completa reducción de un volumen medido de la solución de Fehling, usando como indicador externo el -

ferrocianuro de potasio o el azul de metileno como indicador interno. La reducción se manifiesta con la formación de un precipitado rojo de óxido cuproso.

El líquido de Fehling consta de dos soluciones que se mezclan en el momento de usarlas. Prepáranse como sigue:

Solución (A).- Disuélvense en agua 69.278 g. de sulfato de cobre puro cristalizado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y se diluye hasta un litro.

Solución (B).- Se disuelven en agua 346 g. de sal de Seignette ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 100 g. de hidróxido de sodio, y se diluye hasta 1 litro. La solución de Fehling antes de usarse debe titularse.

Ejemplo práctico.- Factor de la solución de Fehling: -----
10 c.c. = 0.0515 g. Es decir que 0.0515 g. de glucosa reducen a 10 c.c. de solución de Fehling.

- 1).- Se pesó con exactitud 4.250 g. de muestra.
- 2).- Se disuelve en agua y se afora a 250 c.c. (solución (a)). - Con pipeta volumétrica se toman 25 c.c. de la solución (a) y se afora a 100 c.c. (solución (b)).
- 3).- La solución (b) se coloca en una bureta.
- 4).- En un matraz Erlenmeyer, se mezclan 5 c.c. de la solución (A) con 5 c.c. de la solución (B). La mezcla se diluye con 50 c.c. de agua.
- 5).- Se lleva a la ebullición la solución de Fehling, y la solución de glucosa en la bureta se agrega hasta la completa reducción.

El número de c.c. de la solución de glucosa empleados para reducir los 10 c.c. de la solución de Fehling fueron 14.5 c.c.

Cálculo del % de glucosa en la muestra:

14.5 c.c. : 0.0515 g. :: 100 c.c. : X

X = 0.3551 g. de glucosa en la solución (b). Gramos de glucosa en la solución (a) que contiene el total de muestra:

0.3551 x 10 = 3.551 g. de glucosa, contenidos en 4.250 g. - de muestra.

Llevar a %.

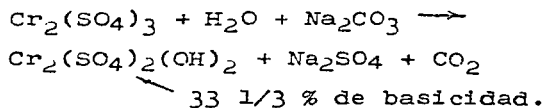
83.55 % de glucosa o sea reductores totales (sobre muestra húmeda).

Carbonato de Sodio Anhidro o Ceniza de Sosa (Na₂CO₃). - Es una materia prima opcional, ya que algunos métodos prácticos la emplean y otros no, claro está, que el emplear el carbonato de sodio anhidro en la fabricación del sulfato básico de cromo, es con el fin de obtener una mayor basicidad.

Se emplea el industrial, presentándose en forma de un polvo blanco con característico sabor alcalino. Es soluble en agua.

El carbonato de sodio anhidro es generalmente obtenido por el "Proceso Solvay" como sigue: Una solución concentrada de cloruro de sodio es saturada con amoníaco, y después bióxido de carbono es pasado a través de la mezcla y el bicarbonato de sodio es precipitado. El bicarbonato es finalmente calcinado para producir la ceniza de sosa.

Un ejemplo de la acción basificante del Na₂CO₃ es la siguiente reacción:



Determinación de la pureza del carbonato de sodio anhidro.-

La parte controlable es el contenido en % de Na_2CO_3 .

Método práctico seguido.- (Método de Warder).

- 1)- Pesar exactamente 1 g. de muestra.
- 2)- Disolver (observar la disolución) y aforar a 100 c.c.
- 3)- Tomar 10 c.c. de la solución con pipeta volumétrica, vaciar en un matraz Erlenmeyer y diluir con 50 c.c. de agua.
- 4)- Agregar algunas gotas del indicador fenolftaleína y titular con solución 0.1N de HCl. Al lograr el vire se ha neutralizado 1/2 del Na_2CO_3 existente. Llamemos (A) al número de c.c. de --- HCl 0.1N empleados.
- 5)- Agregar al mismo matraz algunas gotas del indicador naranja de metilo, y titular nuevamente con la solución 0.1N de HCl. - Al lograr este segundo vire se ha neutralizado la otra mitad del Na_2CO_3 existente. Llamemos (B) al número de c.c. de HCl 0.1N empleados.

$$\therefore \text{Na}_2\text{CO}_3 = (A) + (B).$$

Cálculo del % de Na_2CO_3 :

Cuando el material sólo contiene Na_2CO_3 , (A) = (B)

(Normalidad x c.c. HCl x Milieq. Na_2CO_3) 10 = Gramos de Na_2CO_3 - en la muestra.

Llevar a %.

El grado de pureza del Na_2CO_3 , se da también por un grado - determinado de basicidad dado en % de Na_2O . Para conocer este - valor, el resultado en % de Na_2CO_3 se multiplica por el factor - correspondiente:

$$\text{Factor} = \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{62}{106} = 0.584$$

$$\therefore \% \text{Na}_2\text{CO}_3 \times 0.584 = \% \text{Basicidad.}$$

Ejemplo práctico.-

Muestra = 1 g.

(A) = 8.7 c.c. HCl 0.103 N = (B)

$\text{Na}_2\text{CO}_3 = (A) + (B)$

$$\left[(0.103 \times 17.4 \times 0.053) 10 \right] 100 = \underline{94.98\%} \text{ de } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

$$\therefore 94.98 \times 0.584 = 55.46 \% \text{ Basicidad.}$$

Agua.- Es materia prima fundamental ya que la reacción se verifica en medio acuoso. No es indispensable su control químico para este fin.

En cada tenería, a partir de las mismas materias primas, se sigue un método determinado de fabricación de licor de cromo, el que tiene propiedades particulares de acuerdo con el método seguido, por lo que, al aplicarlo a las pieles produce un cuero -- con características definidas, exigidas por el técnico curtidor.

Las variaciones que pueden ocurrir en la práctica son las siguientes:

- 1).- La elección de ácido (ácido sulfúrico o clorhídrico).
- 2).- La proporción de glucosa a dicromato (generalmente una gran cantidad de agente reductor es usado, sobre la cantidad estequiométrica requerida; este exceso puede variar del 10 al 100%).
- 3).- La proporción de ácido a dicromato (esta variación es según la basicidad a que se desee llegar; la basicidad puede variar -- del 25 al 52%).
- 4).- Adición de varias sustancias (como en este caso, el agregar Na_2CO_3).

- 5).- Orden de agregar los materiales reaccionantes.
- 6).- Temperatura a la que se efectúa la reducción.
- 7).- Tiempo de reducción.

El método de fabricación generalmente usado, es el que a -- continuación se describirá.

Deben cumplirse fundamentalmente los siguientes requisitos:

a).- Que la manipulación de fabricación efectuada por los obreros, sea siempre uniforme en todos sus pasos.

b).- Que las materias primas sean del grado de pureza exigido. En este caso se usarán materias primas de calidad enunciada en líneas anteriores.

El proceso de reducción se efectúa en un tanque cilíndrico, recubierto de plomo en todo su interior. Para una producción de 800 litros de licor de cromo, debe tener las siguientes dimensiones interiores: 1 m. de diámetro por 1.30 m. de altura. Los 800 litros quedan ajustados a una altura de 1.018 m.

A un nivel superior de la altura del tanque, y como a la -- distancia de 2 metros se coloca un tanque cilíndrico de madera de las siguientes dimensiones aproximadas: 0.55 m. de diámetro y 0.95 m. de altura. En este tanque se colocará la glucosa ya disuelta, la que bajará al tanque principal por medio de un tubo de plomo, el cual al llegar a dicho tanque, toma la forma de serpentín. El tubo en serpentín es perforado en varias partes, con el fin de que la glucosa sea vaciada de manera homogénea. La corriente de la solución de glucosa es controlada por una válvula.

En la parte superior del tanque se coloca una amplia campana con chimenea para la salida de gases.

Algunos tanques están provistos de un refrigerante en serpentín.

Manipulación.-

I).- Disolución del dicromato de sodio en la mínima cantidad de agua.-

200 kilos de dicromato de sodio se disuelven en 300 litros de agua. La disolución se efectúa agregando de manera gradual el dicromato y agitando fuertemente con una pala de madera. --- Los 300 l. de agua quedan ajustados a una altura de 0.381 m.

II).- Agregar el ácido sulfúrico.

200 kilos de ácido sulfúrico son vaciados en la solución de dicromato en forma lenta. La agitación se continúa.

III).- Agregar la glucosa.

80 kilos de glucosa son disueltos en la menor cantidad posible de agua, aproximadamente en 140 litros, colocándose la solución en el tanque cilíndrico de madera. En seguida se efectúa la adición de la solución de glucosa, sobre el ácido dicrómico lentamente. La reacción en esta fase es sumamente violenta, y el calor producido por la misma basta para mantener a los reaccionantes en ebullición. Es en este momento cuando fuertes cantidades de CO₂ se desprenden a la atmósfera, arrastrando consigo partículas de dicromato. También productos orgánicos volátiles son expulsados. De aquí la importancia de la existencia de la campana y chimenea para la evacuación de los gases. (La temperatura de la mezcla de reducción afecta la basicidad final, como señalaron Barber y Barker (1917). A una temperatura elevada, es mayor el desprendimiento de ácidos volátiles producidos por oxi

dación, por lo que el porcentaje de basicidad del licor resultante será mayor. El procedimiento de hervir la mezcla de reducción por calentamiento externo, seguramente producirá una reducción mucho más eficiente; pero este procedimiento no es considerado práctico).

Cuando se ha terminado la adición de glucosa, el volumen se ajusta con agua a 600 l. que corresponden a una altura de 0.762 m. del tanque. El volumen así obtenido se deja reposar una noche. IV).- Al siguiente día se agregan 6 kilos de carbonato de sodio anhidro en solución concentrada, lentamente y teniendo la precaución de que la efervescencia producida por el CO_2 desprendido, no sea violenta, pues desparramaría el líquido.

Finalmente se ajusta el volumen a 800 l. con agua, e inmediatamente se agita la solución fuertemente hasta lograr una densidad constante, la que se comprueba con el areómetro Bé.

La solución de sal básica de color verde oscuro es almacenada generalmente en barricas de madera, y se dejará reposar como mínimo una semana antes de usarse; si se quiere evitar el reposo debe ser hervida por un período de cerca de una hora y después enfriada.

La razón del añejamiento o reposo, es porque ese tiempo es necesitado por los diferentes compuestos de cromo, para llegar a una composición estable.

Además del sulfato básico de cromo, debido al mecanismo de la reacción existen en la solución un determinado porcentaje de sulfato de sodio y productos orgánicos.

El licor de cromo dos o tres días antes de usarse, debe --

sujetarse al control químico del laboratorio, indispensable para su correcta aplicación en el proceso de curtido.

Higiene Industrial.- La higiene industrial tiene como fin - conservar la salud del trabajador y como consecuencia aprovechar su eficiencia máxima.

Debido, a que en la fabricación del licor de cromo se emplea el dicromato de sodio y como producto intermedio del mecanismo de la reacción ácido dicrómico, y además, existe el desprendimiento de gases de CO_2 que arrastran consigo partículas de dicromato, es indispensable hablar de la prevención y tratamiento de las lesiones causadas por dichos productos químicos.

Hay que recalcar el hecho de que el cromo en tales sustancias está en estado hexavalente, pues las sales trivalentes del cromo pueden ser ácidas o corrosivas, pero nunca pueden causar las lesiones que las sales de cromo hexavalentes ocasionan.

Los efectos tóxicos que las sales de cromo hexavalentes pueden causar en el organismo humano, son los siguientes:

I).- Irritación de la piel (Dermatitis).

II).- Irritación del tabique nasal.

III).- Irritación de los ojos.

Estos efectos si son descuidados, pueden originar enfermedades graves tales como la aparición de úlceras y perforación del tabique nasal.

(Nota: al emplear el término "productos químicos" en líneas posteriores, me referiré a las sales de cromo tóxicas).

Reglas de seguridad e Instrucciones.-

Todos los daños, por leves que sean, deben ser reportados

a los jefes correspondientes inmediatos.

La mayor parte de accidentes son debidos a descuidos, por lo que, hay que ser siempre cuidadoso.

Deben ser proporcionados al obrero: guantes, protectores de la vista, mascarillas, petos y demás equipo de seguridad que se juzgue necesario incluyendo suministro de primeros auxilios.

Usar botas en buenas condiciones.

Proveer al obrero de resistente ropa externa de trabajo, no usar ropas que han sido manchadas por soluciones de los "productos químicos".

Usar los protectores de la vista dondequiera que exista --- riesgo de accidente a los ojos. Si un "producto químico" o ácido se introduce en un ojo, lavar inmediatamente con abundancia de agua hacia afuera, e inmediatamente ir al dispensario para el tratamiento adecuado.

Adquirir el tratamiento de primeros auxilios prontamente en casos de heridas o raspones, cubriendo perfectamente dichas lesiones mientras se trabaja, con el fin de evitar el contacto directo con los "productos químicos".

Eliminar los "productos químicos" que caigan sobre la piel, ya que pueden causar quemaduras. Evitar tales accidentes por lavados inmediatos; si se nota alguna irritación de la piel, reportarse inmediatamente al dispensario para el tratamiento.

En caso de fuerte calor, cuando los obreros sudan copiosamente, junto con el sudor se expulsan grasas naturales protectoras de la piel y escoriaciones e irritaciones pueden resultar. - Esto puede ser evitado por el uso de vaselina.

Cuando por las condiciones de trabajo se desprenden gases - (en este caso CO_2 que arrastra partículas de dicromato) o polvo del "producto químico", usar mascarilla y engrasar las ventanas de la nariz con vaselina. Esto evita la irritación de las mucosas; si aparece irritación en el tabique nasal, dar aviso al dispensario.

Asegurarse de las buenas condiciones de la mascarilla periódicamente (por lo menos una vez por semana).

Lavarse manos y cara antes de comer. Después del trabajo, tomar un baño de regadera antes de cambiarse la ropa de calle.

Estas instrucciones dan resultados satisfactorios cuando son seguidas de modo correcto por el personal del departamento, el jefe del mismo y el departamento de primeros auxilios.

Dermatitis. - Hay una forma precisa de dermatitis debida al cromo. Muy poca gente está expuesta a esta irritación si ordinariamente la limpieza es practicada. Sin embargo, hay unas cuantas personas (dos o tres por millar) quienes llegan a ser cruelmente atacadas en un lapso comprendido de uno a dos días. Se ha visto que aquellas personas propensas a los barros, eczema u otras erupciones de la piel son generalmente más sensitivas a la irritación.

La "dermatitis del cromo" es fácilmente reconocida; aparece en forma de una erupción o sarpullido junto con visible hinchamiento de las partes afectadas. Los individuos propensos a esta dermatitis no deben trabajar con sales de cromo hexavalentes.

Para aliviar leves formas de irritación el polvo de estearato de zinc puede ser empleado, teniendo la precaución de lim-

piar perfectamente el área afectada antes de aplicarlo.

Irritación de los ojos.— En caso de irritación de los ojos o leve conjuntivitis, usar un unguento a base de óxido mercuríco. Si polvo o solución cae en los ojos, el tratamiento de primeros auxilios es el siguiente. lavar inmediatamente con abundante --- agua, y después, con una solución saturada de ácido bórico o - una solución al 3% de bórax o de bicarbonato de sodio, seguida por una o dos gotas de argirol (5-15%). Usar bórax o bicarbonato si la substancia que ha entrado al ojo es ácida, y ácido bóri co si es alcalina.

El ácido crómico y el dicromato son de carácter ácido.

Quemaduras.— Las quemaduras agudas causadas por vapor o so luciones calientes son tratadas rápidamente como sigue: el área quemada es concienzudamente limpiada, lavada con ácido bórico y después tratada con picrato de butesín.

(III)

(b)

CONTROL QUIMICO

El control químico indispensable desde el punto de vista industrial, a que debe sujetarse la solución de sulfato básico de cromo, comprende las siguientes determinaciones:

- I) - Medida de la Densidad.
- II)- Prueba de Reducción.
- III)- Valor del pH.
- IV)- Concentración en cromo, dada en % de Cr_2O_3
- V) - Basicidad, dada en grados Schorlemmer.

La muestra de solución por analizar, se obtiene agitando -- fuertemente los licores almacenados en las barricas correspon-- dientes a un mismo lote de fabricación, y tomando de ellas volúmenes iguales, los que se mezclan perfectamente.

I).- Medida de la Densidad.-- Se coloca el líquido en una probeta de 250 c.c. y se emplea el areómetro Beaumé. Esta determinación inicial, de manera empírica nos señala la concentración aproximada en Cr_2O_3 del licor, para un mismo tipo de fabricación.

II).- Prueba de Reducción.-- Es con el fin de cerciorarse si la - reducción ha sido completa. Se verifica del siguiente modo:

"Algunas gotas del licor son colocadas en un tubo de ensaye; a continuación se diluye con 10 c.c. de agua destilada, después se agrega amoníaco en ligerísimo exceso; finalmente la mezcla es hervida y filtrada".

El hidróxido de cromo quedará en el filtro, y la observación se sujetará al líquido filtrado el cual puede presentarnos las dos siguientes variaciones:

a).- Filtrado Incoloro. Lo que nos indica que la reducción ha sido completa.

b).- Filtrado Amarillo. En este caso existe cromato sin reducir; pero hay que tener presente que dicho color amarillo puede ser causado por algunos productos orgánicos presentes en el licor. Para confirmar la existencia del cromato, al líquido filtrado se le agrega un poco de HCl dil., solución de KI, unas gotas de solución de almidón y aparecerá una coloración azul. A fin de encontrar, si el licor de cromo requiere: más agente reductor o más ácido o ambos para completar el proceso, es usual tomar tres muestras del licor y agregar a una más agente reductor; a otra más ácido y a la tercera ácido y agente reductor. Las tres muestras son ensayadas después de un corto tiempo, para ver la existencia de dicromato sin reducir.

En caso de que exista dicromato sin reducir, debe hacerse inmediatamente la corrección correspondiente en el proceso de fabricación, ya que su presencia hace que el licor sea inaceptable.

La prueba de reducción, se aplica cuantitativamente en experiencias de laboratorio que tienen por objeto encontrar las condiciones óptimas del proceso de reducción. v.gr.: Para una misma concentración de dicromato y ácido, calculados teóricamente a partir de la reacción y utilizando un tiempo de reducción de dos horas, encontrar las variaciones del % de dicromato sin redu

cir, al usar distintos excesos de porcentajes de glucosa sobre la cantidad teórica.

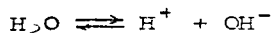
III).- Valor del pH.- La medida del pH, tiene por objeto determinar la concentración de los iones hidrógeno que están contenidos en una disolución.

Esta concentración se refiere a iones hidrógeno en gramos - por litro.

Frecuentemente se confunde la acidez actual o real de una solución, que se debe únicamente a los iones hidrógeno, con la acidez de valoración que es debida a las moléculas de ácido; ésta en cambio es la capacidad que tiene un ácido para combinarse con las bases dando sales.

Definición de pH.- Es conveniente definir el término pH debido a que la piel se halla sometida a lo largo de toda su preparación a una serie de procesos que, casi sin ninguna excepción, se desarrollan bajo la influencia del valor del pH.

En el agua se encuentra una pequeña disociación molecular - en el sentido:



El grado de disociación del agua está dado por el producto de los iones formados entre la cantidad no disociada, y este valor es constante para cada temperatura.

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \text{constante: } K$$

(Las concentraciones se expresan por los paréntesis rectangulares).

Como la concentración del agua no disociada es una constan-

te, la expresión puede simplificarse por:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

y el valor de K_w a 25°C es igual a 10^{-14} . Este valor ha sido determinado mediante medidas exactísimas y numerosas, por ejemplo, por la medida de la conductibilidad eléctrica.

Para el agua pura:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} = \frac{1}{100\ 000\ 000\ 000\ 000} \quad \text{--- (1)}$$

y puesto que hay el mismo número de iones hidrógeno que de iones oxhidrilo tendremos:

$$[\text{H}^+]^2 = 10^{-14} = [\text{OH}^-]^2 \quad \text{--- (2)}$$

y por consiguiente,

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} = [\text{OH}^-]$$

al valor 10^{-7} , se le ha llamado "índice de hidrógeno" y nos da el número de gramos de iones hidrógeno que hay en un litro de agua.

Se dice que una solución es neutra, cuando la concentración de sus iones hidrógeno es igual a la concentración de sus iones oxhidrilo.

En todos los casos, la reacción que presenta una solución puede expresarse cuantitativamente por el valor de su concentración en iones hidrógeno, puesto que hay una relación simple entre los iones hidrógeno y oxhidrilo, obtenida de la ecuación (2).

Con el objeto de evitar el cálculo con valores tan pequeños como los que se deducen de la relación (1), se expresa dicho valor en función del logaritmo decimal, de la inversa de la concentración de los iones hidrógeno, y se le designa como potencial de hidrógeno o pH.

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = - \log [\text{H}^+]$$

o en su forma exponencial:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{Si } [\text{H}^+] = 10^{-7}$$

$$\text{pH} = \log \frac{1}{10^{-7}} = - \log 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

o sea que la concentración de iones hidrógeno por litro es igual a 10^{-7} g. (0.000 0001 g.).

Las concentraciones indicadas como pH señalan concentraciones de iones hidrógeno progresivas de 10 en 10 veces mayores que las que le siguen:

pH = 3, concentración de H^+ , 10 veces mayor que pH = 4.

pH = 4, concentración de H^+ , 10 veces mayor que pH = 5, etc.

En el siguiente cuadro se resume esquemáticamente, acerca de la reacción y de la concentración de iones hidrógeno de las soluciones acuosas.

"R" →	Fuertemente ácida	Débilmente ácida	Neutra	Débilmente alcalina	Fuertemente alcalina
"A" →	10^0 a 10^{-3} o sea, por término me- dio: $\frac{1}{100}$	10^{-4} a 10^{-6} o sea por -- término me- dio: $\frac{1}{100\ 000}$	10^{-7} esto es $\frac{1}{10000000}$	10^{-8} a 10^{-10} o sea, por - término me- dio: $\frac{1}{1000000000}$	10^{-11} a 10^{-14} o sea, por -- término medio $\frac{1}{1000000000000}$
"B" →	10^{-14} a 10^{-11} o sea por tér- mino medio: $\frac{1}{1000000000000}$	10^{-10} a 10^{-8} o sea, por - término me- dio: $\frac{1}{1000000000}$	10^{-7} esto es: $\frac{1}{10000000}$	10^{-6} a 10^{-4} o sea, por - término me- dio: $\frac{1}{100000}$	10^{-3} a 10^0 -- esto es por - término medio $\frac{1}{100}$

"R" = Reacción.

"A" = Concentración de los iones hidrógeno en gramos por litro.

"B" = Concentración de los iones oxhidrilo en gramos por litro.

Medida del pH.- Esta determinación la llevé a cabo en un potenciómetro marca "Beckman" (Industrial Model M.) con electrodos de vidrio y calomel.

Antes de cada determinación ajusté el potenciómetro con una solución buffer (standard) de $\text{pH} = 7.00 \pm 0.02$ a 25°C , a la temperatura ambiente, verificando después las determinaciones en -- los licores de cromo a la misma temperatura.

El valor del pH en los licores de cromo, no obstante de tratarse de una sal básica, será marcadamente ácido debido a la formación de ácido al verificarse el fenómeno de hidrólisis, ya que la forma iónica de los radicales oxhidrilo queda nulificada al quedar unidos al átomo central del núcleo complejo. (Causas ya explicadas en el Cap. (I), inciso (c)).

IV).- Concentración en cromo dada en % de Cr_2O_3 .- La concentración de cromo existente en la solución de sulfato básico de cromo, se expresa en % de Cr_2O_3 , en volumen.

Método práctico para la determinación del % de Cr_2O_3 .-

(Official Method of the American Leather Chemists Association).

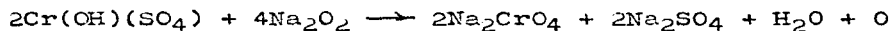
Se toma con pipeta volumétrica 1 c.c. de licor de cromo, el que se vacía en un matraz Erlenmeyer de 600 c.c.; se diluye con agua destilada a 150 c.c. aproximadamente y se agregan de 2 a 3 gramos de peróxido de sodio. La mezcla es calentada hasta ebullición durante el tiempo que sea necesario para que la oxidación sea completa; generalmente basta una hora. Hay que tener -

la precaución necesaria para evitar pérdidas por proyección del líquido.

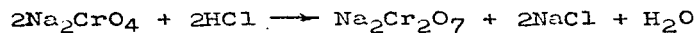
La solución de cromato resultante de la oxidación es enfriada, filtrada y aforada a 250 c.c. con agua destilada. A continuación se toma con pipeta volumétrica un volumen de 25 c.c. y se vacía en un matraz Erlenmeyer, después se diluye, se agregan --- 10 c.c. de ácido clorhídrico diluido (1:1) y 15 c.c. de solución de yoduro de potasio al 10%, se agita, se deja reposar un minuto aproximadamente y se titula el yodo puesto en libertad con una solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.1N, usando como indicador algunas gotas de una solución de almidón fresca al 0.5%. El final de la reacción aunque es preciso, no es fácil verlo, ya que de un color azul verdoso pasa a verde. El indicador nunca debe usarse en soluciones concentradas de yodo.

Los cambios que ocurren al verificar este método, están dados por las siguientes reacciones:

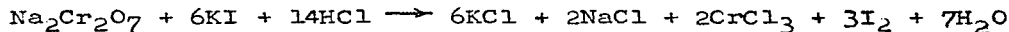
a)- Oxidación del cromo trivalente a cromo hexavalente:



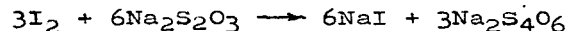
b)- Al agregar el ácido:



c)- Liberación de Yodo:



d)- Titulación Yodométrica:



Cálculos para encontrar el % de Cr_2O_3 .

Supongamos que se emplearon X c.c. de una solución 0.1N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

$$\frac{[(X \text{ c.c.} \times 0.1N \times 0.02534)10]}{100} = \% \text{ de } Cr_2O_3 =$$

$$= \frac{\text{g. de } Cr_2O_3}{100 \text{ c.c. de Licor de Cromo}}$$

0.02534 = Miliequivalente en gramos de Cr_2O_3 , para una solución normal.

En la práctica, al usar el método descrito para el control de los licores de cromo, puede emplearse un "factor", el cual, - multiplicado por el número de centímetros cúbicos de tiosulfato usados en la titulación, nos da directamente el % de Cr_2O_3 . Esto se hace con el fin de lograr rapidez en el análisis.

Cálculo del factor.- Hay que tener presente las siguientes condiciones indispensables para aplicar el factor:

- a).- Tomar 1 c.c. de licor de cromo.
- b).- Después de oxidar, aforar a 250 c.c.
- c).- Titular 25 c.c.
- d).- Conocer la normalidad de la solución de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$; al variar la normalidad el factor variará.

Supongamos que la normalidad de la solución es 0.09898 N:

$$\frac{[(\text{No. de c.c. de tiosulfato} \times 0.09898N \times 0.02534)10]}{100}$$

$$\text{Factor} = (0.09898 \times 0.02534)1000$$

$$F = 2.508$$

$$\therefore \frac{2.508 \times \text{No. de c.c. de Tiosulfato}}{100} = \% \text{ de } Cr_2O_3$$

V).- Basicidad, dada en grados Schorlemmer.-

Hay muchos modos de expresar el "grado de basicidad"; pero en los últimos años el Método Schorlemmer ha sido usado casi exclusivamente. El método de expresión Schorlemmer ha sido adoptado por la American Leather Chemists Association como standard.

De acuerdo con este método, LA BASICIDAD ES EL PORCENTAJE

DEL TOTAL DE OXIDO CROMICO, QUE ESTA COMBINADO CON RADICALES OXHIDRILLO ... (X).

Por ejemplo, para los siguientes compuestos de cromo, la basicidad correspondiente será:

a).- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ó $\text{Cr}_8(\text{SO}_4)_{12}$	-----	0.00 %
b).- $\text{Cr}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ ó $\text{Cr}_8(\text{SO}_4)_8(\text{OH})_8$	-----	33.33 %
c).- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ó $\text{Cr}_8(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{16}$	-----	66.66 %
d).- $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ó $\text{Cr}_8(\text{OH})_{24}$	-----	100.00 %

Y el "porcentaje de acidez", que es generalmente entendido ser el Cr_2O_3 combinado con grupos ácidos expresado como un porcentaje del total de Cr_2O_3 del compuesto, para las mismas fórmulas sería:

a).- 100 %	b).- 66.66%	c).- 33.33%	d).- 0.00%
------------	-------------	-------------	------------

Entonces: Acidez + Basicidad = 100 ----- (I)

La explicación fundamental de la formación y estructura de estos compuestos básicos, se hizo ya en el Capítulo (I), inciso (c).

La expresión (I) sólo se aplica a licores de cromo con grupos complejos catiónicos o neutros.

El autor E. W. Merry en su libro "The Chrome Tanning Process" explica la basicidad según Schorlemmer de manera clara y sencilla así: "La sal de cromo curtiente presente en un licor de cromo, - contiene grupos ácidos y grupos oxhidrilo combinados con el cromo. Los grupos ácidos pueden ser desplazados por la adición de hidróxido de sodio dando hidróxido de cromo. En el hidróxido de cromo el átomo de cromo está combinado con tres radicales oxhidrilo y así, el porcentaje de basicidad de este compuesto es 100 %. El

porcentaje de basicidad de un compuesto de cromo puede, por tanto, ser considerado como la cantidad de porcentaje de oxhidrilos que él contiene por átomo de cromo, comparado con la cantidad de oxhidrilos en el hidróxido de cromo. Por ejemplo, un compuesto de cromo que contiene un radical oxhidrilo por átomo de cromo, - tiene un porcentaje de basicidad de 33.33% y posee una tercera parte o 33.33% de la cantidad de oxhidrilos en el hidróxido de cromo. Análogamente, un porcentaje de basicidad de 66.66%, corresponde a dos terceras partes de los grupos oxhidrilo en el hidróxido de cromo".

Según esta explicación la siguiente definición de basicidad es también correcta: Porcentaje de basicidad, es el cromo combinado con oxhidrilos, expresado como un porcentaje del total de cromo.

Determinación práctica analítica del porcentaje de basicidad.-

Base: Definición (X) (Official Method of the A.L.C.A.).- La fórmula la que nos da el porcentaje de basicidad es la siguiente:

$$\text{Porcentaje de Basicidad} = \frac{(A - B)}{A} 100 \dots\dots\dots (1)$$

En donde :

A, representa el porcentaje de óxido crómico en la muestra.

B, representa el porcentaje de óxido crómico combinado con el ácido en la muestra.

(A-B), representa el porcentaje de óxido crómico combinado con los radicales oxhidrilo.

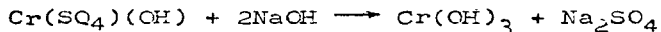
La determinación de A se explicó ya en líneas anteriores.

Determinación de B.- Para encontrar este valor se necesita

primeramente, determinar la "acidez de valoración" del siguiente modo :

Se toma con pipeta volumétrica 1 c.c. de licor de cromo, el que se vacía en un matraz aforado de 250 c.c.; se afora con agua destilada y con pipeta volumétrica se toma un volumen de 25 c.c. que se vacía en un matraz Erlenmeyer; diluir con 50 c.c. de agua destilada y llevar a la ebullición durante 3-4 minutos. Finalmente, en caliente, se agregan unas gotas de fenolftaleína al 0.5% y se titula con solución decinormal de NaOH, hasta que el color rosa persista después de un minuto.

El cambio que ocurre al verificar la titulación, está dado por la siguiente reacción:



Llamemos X al número de centímetros cúbicos de NaOH 0.1N -- usados en la titulación.

El valor de B es calculado por la siguiente fórmula:

$$\underline{B} = \left[\frac{100(X \text{ c.c.} \times 0.1\text{N} \times 0.04 \times 0.63321)}{10} \right] \text{ (Al usar 1 c.c. de muestra)} \dots\dots\dots (2)$$

0.04 = Miliequivalente en gramos de NaOH, para una solución normal.

0.63321 Es la cantidad en gramos de Cr_2O_3 precipitado por 1 gramo de NaOH.

Determinados los valores A y B, se sustituyen en la fórmula (1).

En la práctica, para abreviar tiempo en el cálculo de la basicidad al usar el método anterior, puede emplearse un "factor", el cual, multiplicado por el número de centímetros cúbicos de --

NaOH usados en la titulación, nos da directamente el valor de B.

Cálculo del factor.- Las siguientes condiciones son indispensables para aplicar el factor :

- a).- Tomar 1 c.c. de licor de cromo.
- b).- Aforar a 250 c.c.
- c).- Titular 25 c.c.
- d).- Conocer la normalidad de la solución de NaOH. El factor va riará al cambiar la normalidad.

Supongamos que la normalidad de la solución es: 0.11288 N
Partimos de la fórmula (2).

$$B = [100(c.c. \text{ NaOH} \times 0.11288 \times 0.04 \times 0.63321)] 10$$

$$\text{Factor} = [100(0.11288 \times 0.04 \times 0.63321)] 10$$

$$F = 2.859$$

$$\therefore \underline{2.859 \times \text{No. de c.c. de NaOH} = B.}$$

Generalmente, como en este caso, el valor del porcentaje de basicidad de un licor de cromo, es calculado del valor total de sus componentes ácidos, que son: el ácido libre y el ácido combi nado con el cromo.

Por esta causa, el porcentaje de basicidad de un licor de cromo no necesariamente da, el porcentaje de basicidad de la sal de cromo en el licor. Así, el porcentaje de basicidad de la sal de cromo en el licor, será más grande que el porcentaje de basicidad del licor por la cantidad existente de ácido libre.

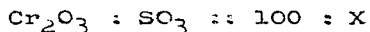
Según Stiasny, la determinación del ácido libre, es sólo de interés práctico, si el licor de cromo tiene un valor de pH menor que 2.8.

Obtenida la basicidad del licor de cromo en Grados Schorlem

mer, por medio del Nomograma de Transformación que está en el - capítulo siguiente puede convertirse gráficamente, a los más comúnmente "tipos de basicidad" que son los siguientes: "Paessler", "Stiasny y Procter" y "Freiberg".

Basicidad en grados "Paessler".- Los grados "Paessler" expresan gramos de SO_3 por cada 100 gramos de Cr_2O_3 .

Para calcularlos se hace uso de la siguiente proporción:



Ejemplo: Al $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ corresponden 157.8° "Paessler". Este resultado se obtiene al sustituir en la proporción las cantidades equivalentes a Cr_2O_3 y a SO_3 contenidas en el sulfato crómico.

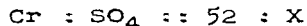
Así tenemos:

$$151.944 : 240.053 :: 100 : X$$

$$X = 157.8^\circ \text{ "Paessler"}$$

Basicidad en grados "Stiasny y Procter".- Los grados "Stiasny y Procter" expresan gramos de radicales SO_4 combinados con 52 gramos de cromo.

Para calcularlos se emplea la siguiente proporción:



Ejemplo: Cálculo de la basicidad para el $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.



$$104.02 : 288.18 :: 52 : X$$

$$X = 144^\circ \text{ "Stiasny y Procter"}$$

Basicidad en grados "Freiberg".- Los grados "Freiberg" se expresan de modo fraccionario en doceavos, teniendo como base la siguiente relación:

$$\frac{\text{Radicales } \text{SO}_4 \text{ sustituidos.}}{\text{Radicales } \text{SO}_4 \text{ iniciales totales.}}$$

Ejemplos: Para $\text{Cr}_8(\text{SO}_4)_{12}$ ----- 0° "Freiberg".

Para $\text{Cr}_8(\text{SO}_4)_8(\text{OH})_8$ ----- 4/12

Los resultados analíticos obtenidos, al aplicar el Control Químico descrito, a diversos licores de cromo después de una semana de fabricados por el mismo método industrial (explicado en el inciso (a) de este Capítulo), fueron los siguientes:

Licores de Cromo	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Grados Baumé	34°	34°	34.5°	34°	36°
Prueba de Reducción	Correc.	Correc.	Correc.	Correc.	Correc.
pH	3.25	3.25	3.28	3.24	3.25
% Cr_2O_3	12.47%	12.50%	12.60%	12.43%	13.00%
Basicidad (en grados Sch.)	37.4°	37°	37.8°	37°	37°

(III)

(c)

VARIACION DE BASICIDAD, pH Y % Cr₂O₃ EN EL BAÑO DE CURTIDO

AL CROMO DURANTE EL PROCESO DE CURTIDO

Existen varios métodos de curtir por el Proceso a Un Baño; uno de ellos es el siguiente, en el cual se determinaron las variaciones del licor de cromo:

El licor de cromo ya controlado, es agregado directamente a un tambor giratorio que contiene las pieles pickleadas y el licor de pickle agotado. (El pickleado es la operación que antecede al curtido y el baño en que se efectúa, generalmente es una solución de ácido sulfúrico y cloruro de sodio.

El pickleado de pieles tiene como principales fines los siguientes:

- 1^o) Establecer en la piel un estado uniforme tanto químico como físico.
- 2^o) Impedir un curtimiento demasiado rápido (especialmente en las capas externas de la piel).

Las pieles son pickleadas en un tambor giratorio, hasta que se llega a un punto de equilibrio. El punto de equilibrio es de terminado como una función del valor pH de la solución de pickle agotada. Cualquier ajuste, necesario a un determinado valor --- standard, puede ser hecho por la adición de la cantidad necesaria de ácido o álcali).

La cantidad calculada de licor de cromo, es agregada lenta-

mente por el eje del tambor en movimiento. Las fracciones de -- carga dependen del proceso seguido. Se tamborea por un tiempo - determinado y finalmente se agrega al tambor una cantidad pequeña de un álcali suave (tal como bicarbonato de sodio, bicarbonato de amonio, etc.).

El proceso de curtido se da por terminado, cuando una cantidad suficiente de cromo ha sido fijada por la piel y además que la basicidad del compuesto de cromo en la piel curtida tenga un valor característico.

Estos dos últimos factores, son una función directa de la - basicidad total del contenido de un tambor. Por basicidad total se entiende, la basicidad de todo el contenido del tambor incluyendo todo el ácido del pickle.

Si la basicidad total es aumentada (por ejemplo, con adición de álcali) el poder de la piel para fijar cromo, aumenta proporcionalmente y así también la basicidad de la piel curtida. En - algunos métodos de curtido, la adición de álcali no es necesaria porque la basicidad total del contenido del tambor ya es sufi--cientemente alta.

El curtidor considera un cuero al cromo ya curtido, si no se encoge al exponerlo a la acción del agua caliente a una temperatura determinada y en un lapso de tiempo definido.

Los factores importantes que influyen de manera decisiva en el proceso de curtido son: composición de la solución de pickle; efecto de los diferentes iones presentes en el tambor; relación entre kilos de substancia de piel y kilos de licor; temperatura del contenido del tambor durante el curtido; basicidad total del

contenido del tambor y su valor de pH; composición de los compuestos de cromo presentes; finalmente, duración del proceso de curtido.

En la gráfica adjunta se muestran las variaciones de basicidad, pH y porcentaje de Cr_2O_3 del baño de curtido, desde la iniciación del proceso hasta el punto en el que la piel se considera ya curtida.

Las determinaciones analíticas que sirvieron de base para hacer dicha gráfica, se verificaron aplicando los métodos de control explicados en el inciso anterior, a muestras de líquidos -- que fueron sacadas del baño de curtido en tiempos determinados, como lo indica la gráfica.

En la gráfica hay tres ordenadas que representan el valor de la basicidad, del pH y del % de Cr_2O_3 . La abscisa representa tiempo en horas.

Se hace la aclaración que varios datos no se mencionan, debido a que se trata de un Proceso Industrial; lo que nos interesa es observar las variaciones ya dichas.

El licor de cromo usado dió el siguiente análisis: Grados Bé. = 34; pH = 3.3; Prueba de reducción = Correcta; % de Cr_2O_3 = 12.47%; Basicidad 37.4° Sch.

Se emplearon 91.5 l. que corresponden a un determinado porcentaje, calculados sobre el peso de piel de ternera por curtir.

El volumen de agua en el tambor varía entre 700-800 l.

Número de determinaciones analíticas verificadas.-

En el tiempo comprendido de lo 1/2 - 12 1/2 h. el tambor está en continuo movimiento, parándose únicamente para sacar las -

muestras.

Al agregar las cargas, para uniformizarlas dentro del baño, se tamborea de 10 - 12 vueltas e inmediatamente se saca la muestra (Estos puntos, para los valores del % de Cr_2O_3 y pH, están marcados en la gráfica 4 minutos después de la determinación que antecede).

1) A las 10 1/4 h.- Muestra del baño de pickleado.

pH ----- 2.18

2) A las 10 1/2 h.- Muestra después de agregar la primera carga de licor de cromo. (Se agregó junto con una cantidad determinada de un curtiente sintético)

pH ----- 2.40

Cr_2O_3 ----- 0.532 %

Basic. ----- 18.42 %

3) A las 11 h.- Antes de agregar la 2a. carga de licor de cromo

pH ----- 2.5

Cr_2O_3 ----- 0.430%

Basic. ----- 16.97 %

4) A las 11 h. 4 min.- Después de agregar la 2a. carga de licor de cromo.

pH ----- 2.58

Cr_2O_3 ----- 0.658 %

Basic. ----- 26.29 %

5) A las 11 1/2 h.- Antes de agregar la 3a. carga de licor de cromo.

pH ----- 2.62

Cr_2O_3 ----- 0.608 %

Basic. ----- 22.36 %

6) A las 11 h. 34 min.- Después de agregar la 3a. carga de licor de cromo.

pH ----- 2.72

Cr_2O_3 ----- 1.102 %

Basic. ----- 27.58 %

7) A las 12 h.- Antes de agregar 7 kg. de bicarbonato de sodio.

pH ----- 2.78

Cr_2O_3 ----- 0.975 %

Basic. ----- 28.00 %

8) A las 12 h. 4 min.- Después de agregar el bicarbonato.

pH ----- 4.02

Cr_2O_3 ----- 0.895 %

Basic. ----- 47.49 %

9) A las 12 1/2 h.

pH ----- 3.85

Cr_2O_3 ----- 0.798 %

Basic. ----- 40.85 %

10) A las 2 1/2 h.

pH ----- 3.75

Cr_2O_3 ----- 0.747 %

Basic. ----- 42.70%

11) A las 3 1/2 h.

pH ----- 3.58

Cr_2O_3 ----- 0.684 %

Basic. ----- 36.54 %

12) Al otro día: 7 1/2 h.- Esta última muestra se sacó, después -

de haber tamboreado 1 hora. A esta hora el proceso de curtido - se da por terminado.

pH -----	3.45
Cr ₂ O ₃ -----	0.380 %
Basic. -----	36.31 %

Al terminar el tiempo activo del proceso, queda a criterio del curtidor, poner en movimiento el tambor, periódicamente a du raciones de tiempo determinadas.

A la muestra Núm. 12 corresponde el análisis de lo que se denomina LICOR RESIDUAL y es la MATERIA PRIMA para el PROCESO DE RECUPERACION.

Considerando que se trabajó a un volumen de 700 l. aproximadamente, el % de Cr₂O₃ del baño de curtido tomado por las pieles será:

% Cr ₂ O ₃ en el baño original -----	1.60 %
% Cr ₂ O ₃ en el licor residual -----	<u>0.38 %</u>
% Cr ₂ O ₃ tomado por las pieles -----	1.22 %

Es decir, queda un 23.75% de Cr₂O₃ del licor de cromo del - baño original, disponible para la recuperación.

PRUEBA DE HERVIDO.- Como se dijo ya, las fibras de colágeno se - contraen en agua a una temperatura de 60-65°C; así que al sobrevenir la fijación del cromo y como consecuencia el curtido de la piel, se incrementa la temperatura de contracción del mismo a un cierto valor característico.

A la determinación de la temperatura de contracción de piel curtida al cromo se le conoce prácticamente con el nombre de --- "prueba de hervido".

La "prueba de hervido" es un índice del grado de curtimiento, al cual un cuero dado ha sido sujetado.

Un cuero incompletamente curtido se contraerá en agua caliente a una temperatura inferior a aquella de contracción fijada para un determinado tipo de curtido.

Hay que hacer notar que la interpretación de esta prueba no puede ser aplicada como una regla inflexible e invariable. Por ejemplo, un cuero al cromo considerado ya curtido tiene una temperatura de contracción en las cercanías de 100°C . Según Stiasny, algunas de las mejores pieles de cromo han mostrado una temperatura de contracción de 92°C y otras hasta de 85°C ; estos últimos datos corresponden a tipos de pieles curtidas por el Proceso a Dos Baños.

En conclusión, los resultados de la "prueba de hervido" solamente pueden ser interpretados propiamente, cuando las condiciones y fases del proceso de curtido con el que la piel curtida ha sido obtenida, son tomadas en consideración. La apariencia física del cuero después de haber sido sujetado a la "prueba de hervido", es un índice también de la calidad en lo que se refiere al curtido.

Determinación práctica de la "prueba de hervido".- La temperatura de contracción de la piel curtida al cromo puede variar de 77 a 100°C según el tipo del proceso de curtido aplicado.

La piel curtida resultante del proceso de curtido a un baño, explicado en líneas anteriores, debe tener una temperatura de contracción de cerca de 100°C ; por esta causa, al tratarla con agua en ebullición por un lapso de tiempo determinado no sufrirá

contracción.

La prueba se verifica como sigue: Al finalizar la operación de curtido, inmediatamente cortar una pequeña pieza de cuero de 13-15 cm². de área. Colocarla sobre un pedazo de papel con la flor hacia abajo y cuidadosamente con un lápiz pintar su contorno; a continuación se pone el cuero dentro del agua en ebullición y se continúa ésta exactamente por un minuto. (Algunos técnicos curtidores prolongan la ebullición hasta 3 y 5 minutos). Finalmente se saca el cuero y por comparación con el croquis del contorno observar si ha habido contracción.

Esta prueba es tal vez un poco drástica, y no sería supuesto que un cuero que se encoge un poco es inapropiado para usarse.

El sujetar el cuero a la ebullición, de cualquier modo, es una guía útil para observar el curso del curtido al cromo.

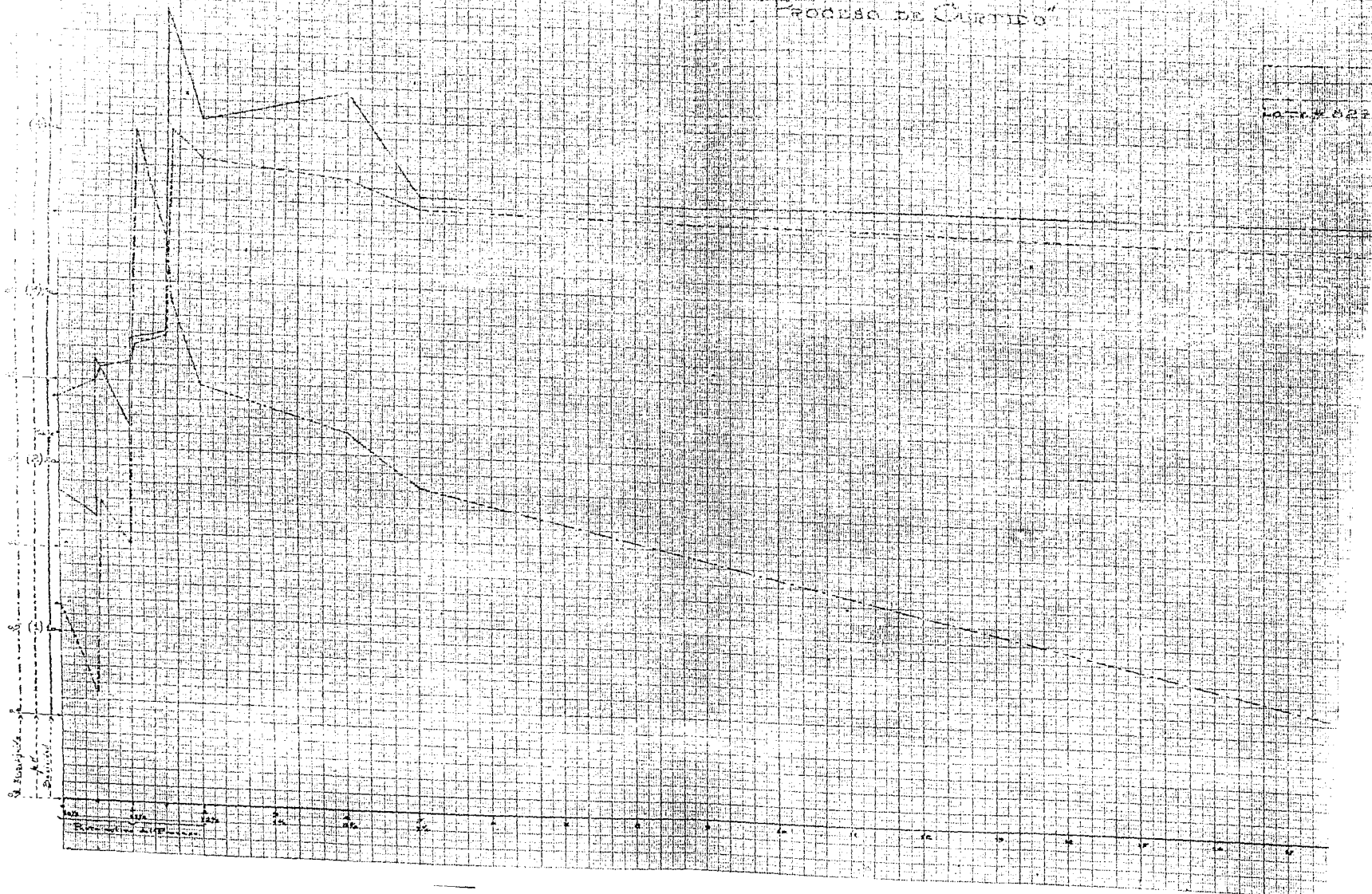
Además de la prueba anterior, existen tres más, que juntas sirven de base para establecer un criterio sobre el curtido. Estas pruebas son:

- 1).- Resistencia de la piel curtida, cuando húmeda, al ataque por los enzimos de microorganismos.
- 2).- Estabilidad química.
- 3).- Propiedades físicas, las cuales son un resultado de la estructura fibrilar de la piel.

En vista de la extensa variedad de clases de cuero, no debe suponerse, que las pruebas anteriores deban ser aplicadas rigurosamente. En realidad, encontraremos que algunas clases de cuero pueden ser clasificadas como "no curtidas", por algunas de estas pruebas y como "curtidas" por otras. Por otra parte, ciertos ma

teriales que son técnicamente descritos como "cuero crudo" resistían algunas de las pruebas anteriores.

GRAFICA QUE MUESTRA LA VARIACION DE BASICIDAD - pH y CaCO_3 EN EL BANO DE CURTIDO AL CRO
 "PROCESO DE CURTIDO"



CONCENTRACION DE BASICIDAD pH y NO_3^- EN EL BAÑO DE CURTIDO AL CROMO DURANTE EL
"PROCESO DE CURTIDO"

EXPERIMENTO
pH
 NO_3^-
LOTE 622 TAMBORES 3 (O) - Eula, J. 1988

[Handwritten signature]
EIRAPOL, S.A.

(IV)

PROCESO DE RECUPERACION.

El Proceso de Recuperación, como su nombre lo indica, tiene como fin, de los licores residuales o de desperdicio, recuperar el cromo en forma de una solución de sulfato básico de cromo que tenga propiedades análogas a la solución original del mismo compuesto en el valor del pH, porcentaje de Cr_2O_3 y valor de la Basicidad.

Entonces, la materia prima fundamental e indispensable para efectuar el Proceso de Recuperación es el licor residual y consta de los siguiente pasos básicos:

- a).- Filtración del licor residual, para eliminar los pedazos de cuero.
- b).- Determinación del porcentaje de Cr_2O_3 disponible en el licor residual y del volumen del mismo, del cual se va a partir.
- c).- Precipitación de todo el cromo como hidróxido con AMONIACO previamente calculado. En esta operación se usa como indicador la FENOLFTALEINA.
- d).- Calentar hasta eliminación del exceso de amoníaco.
- e).- Filtración del hidróxido de cromo.
- f).- Desecar el hidróxido hasta un grado determinado de humedad.
- g).- Atacar el hidróxido total obtenido (el cual se conoce por el análisis verificado en "b") con la cantidad necesaria, según a la basicidad que se desee llegar, de ACIDO SULFURICO de una determinada concentración.

h).- Análisis de la solución obtenida de sulfato básico de cromo.

DETERMINACION PRACTICA DEL PROCESO DE RECUPERACION.- Después de efectuar varias pruebas de laboratorio se hizo la confirmación del método anteriormente descrito. Como una aplicación práctica de este Método de Recuperación, se desarrollarán dos ejemplos de obtención de soluciones de sulfato básico de cromo de diferente basicidad y aproximadamente la misma concentración en Cr_2O_3 , con lo que se comprueba la efectividad del método.

Partiremos de las siguientes bases:

Licor de Cromo Recuperando Núm. (1)	}	% en Cr_2O_3 = De 11.50-12.50% (según el volumen final obtenido)
		Basicidad = 33.33%
Licor de Cromo Recuperando Núm. (2)	}	% en Cr_2O_3 = De 11.50-12.50% (según el volumen final obtenido)
		Basicidad = 45.00%

Se tomó como materia prima, uno de tantos licores residuales considerados como agotados y que son tirados a las cañerías del drenaje. En seguida se procedió a manipular en el orden descrito.

- Filtración para eliminar los pedazos de cuero.
- La determinación del porcentaje de Cr_2O_3 se hizo aplicando el método general dicho en el capítulo anterior para licores de cromo originales, con la única diferencia de que en este caso, en vez de tomar 1 c.c. como muestra se tomaron 10 c.c.

El número de c.c. empleados en la titulación fué de 2.2, de una solución 0.1012 N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Cálculo para encontrar el porcentaje de Cr_2O_3 :

$$[(2.2 \times 0.1012 \times 0.02534)10]10 = 0.563\% \text{ de } \text{Cr}_2\text{O}_3$$

(NOTA: La efectividad de este método para licores residuales se comprobó comparándolo con otros dos métodos, prefiriéndose éste por emplearse menos tiempo en la determinación.)

Conocida la cantidad de Cr_2O_3 disponible, y considerando -- que la concentración final del licor de cromo recuperado debe -- ser de 12.50% en Cr_2O_3 aproximadamente, se procedió a calcular -- un volumen de licor residual tal, que contuviera el Cr_2O_3 neces^ario para llegar a un volumen de 10 c.c. de licor de cromo recupe^arado conteniendo exactamente el 12.50 % de Cr_2O_3 .

$$10 \text{ c.c.} \times 12.50\% = X \text{ c.c.} \times 0.563 \%$$

$X = 222.02$ c.c. de licor residual que se utilizará para la recuperación y el que contiene 1.25 g. de Cr_2O_3 .

Se tomaron dos volúmenes, igual a 222.02 c.c. cada uno, para las recuperaciones Núm. (1) y Núm. (2).

Las operaciones (c), (d), (e) y (f) se efectúan igualmente para los dos volúmenes:

c) Con el fin de precipitar el cromo como hidróxido, al licor de cromo residual se agregan unas veinte gotas de fenolftaleína al 0.5%, y se vacía agitando el amoníaco industrial (186.7 g./l.) -- contenido en una bureta hasta la aparición del color rojo de la fenolftaleína.

La cantidad necesaria de amoníaco industrial fué de: 5.55 -- c.c.

d) El volumen se lleva a la ebullición hasta la eliminación del exceso de amoníaco; esto queda indicado por la desaparición del color rojo de la fenolftaleína y además, por no percibirse ya el olor característico del amoníaco en los vapores que se despren--

den.

Este paso es necesario porque el hidróxido de cromo es ligeramente soluble en exceso de amoníaco por la formación de un complejo. Este se descompone con facilidad por ebullición reprecipitando el hidróxido, evitándose así pérdidas de cromo.

e) Filtrar cuantitativamente, es decir, tomando las precauciones necesarias para que no haya pérdida de hidróxido de cromo. Esto se logró satisfactoriamente filtrando a través de papel filtro - # 615.

f) La desecación del hidróxido verde gelatinoso obtenido es un - paso de máxima importancia, debido a que el volumen del mismo es muy superior al volumen final del licor de cromo recuperado que se desea obtener.

Para resolver el problema anterior, el hidróxido de cromo - se llevó a una desecación parcial en estufa a una temperatura de 96°C durante dos horas. Al final de este tiempo el hidróxido só lo contenía un 15.96 % de agua, (el contenido de humedad puede - ser un valor aproximado a éste) ocupando un volumen inferior a - 10 c.c. por lo que, se siguió el proceso de recuperación.

g) Obtenidas las dos porciones de hidróxido desecado se procedió al ataque con ácido sulfúrico 5.2708 N o sea que cada centímetro cúbico de solución contiene 0.258 g. de ácido.

Cálculo del ácido sulfúrico necesario para preparar el Li-
cor de Cromo Recuperado Núm. (1)..- Para este cálculo se hace uso del Nomograma adjunto teniendo presente los datos siguientes:

A).- Basicidad a que se desea llegar: 33.33%

B).- Cantidad de cromo que va a ser atacada: 1.25 g. de Cr_2O_3 --

que equivalen a 1.687 g. de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y a 0.855 g. de Cr.

Según el Nomograma, para lograr una basicidad de 33.33%, -- 100 g. de cromo requieren una cantidad equivalente de ácido a -- 204 g. de carbonato de sodio; así que la cantidad de ácido necesaria para atacar 0.855 g. de cromo y llegar a la basicidad antes dicha estará dada por los dos siguientes cálculos:

$$(I) \quad 100 \text{ g. Cr} : 204 \text{ g. Na}_2\text{CO}_3 :: 0.855 \text{ g. Cr} : X$$

$$X = 1.744 \text{ g. de Na}_2\text{CO}_3$$

La cantidad equivalente en ácido sulfúrico será:

$$(II) \quad 106 \text{ g. Na}_2\text{CO}_3 : 98.07 \text{ g. H}_2\text{SO}_4 :: 1.744 \text{ g. Na}_2\text{CO}_3 : X$$

$$X = \underline{1.613} \text{ g. de H}_2\text{SO}_4 \text{ contenidos en } \underline{6.25} \text{ c.c. de}$$

la solución 5.2708 N.

Los 6.25 c.c. de ácido fueron agregados sobre el hidróxido de manera lenta y agitando continuamente; de este modo al agotar el ácido la disolución fué perfecta.

En seguida se midió el volumen.

Volumen final del Licor de Cromo Recuperado Núm. (1) = ---- 10.7 c.c., solución que equivale al 11.68% en Cr_2O_3 considerando que no hubo pérdida de cromo.

Cálculo del ácido sulfúrico necesario para preparar el Licor de Cromo Recuperado Núm. (2). - También se hace uso del Nomograma teniendo ahora presente los datos siguientes:

C) Basicidad a que se desea llegar: 45.00 %

D) Cantidad de cromo que va a ser atacada: la misma que en el -- ejemplo anterior.

De acuerdo con el Nomograma, para lograr una basicidad de - 45.00 %, 100 g. de cromo requieren una cantidad equivalente de

ácido a 168.5 g. de carbonato de sodio; por lo que, la cantidad de ácido necesaria para atacar 0.855 g. de cromo y llegar a la basicidad propuesta, estará dada por los dos siguientes cálculos:

$$(I) 100 \text{ g. Cr} : 168.5 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 :: 0.855 \text{ g. Cr} : X$$

$$X = 1.440 \text{ g. Na}_2\text{CO}_3$$

La cantidad equivalente en ácido sulfúrico será:

$$(II) 106 \text{ g. Na}_2\text{CO}_3 : 98.07 \text{ g. H}_2\text{SO}_4 :: 1.44 \text{ g. Na}_2\text{CO}_3 : X$$

$X = \underline{1.332}$ g. de H_2SO_4 contenidos en 5.16 c.c. de la solución 5.2708N.

El ataque con los 5.16 c.c. de ácido se verificó en idéntica forma que en el caso anterior.

Volumen final del Licor de Cromo Recuperado Núm. (2) = ~~---~~ 9.83 c.c., solución que equivale al 12.71 % en Cr_2O_3 considerando que no hubo pérdida de cromo.

h) Las muestras para los análisis de los licores recuperados, fueron tomadas de los volúmenes finales correspondientes:

Los métodos analíticos aplicados y cálculos para obtener los resultados, fueron los mismos que se aplicaron para licores de cromo originales, descritos en el capítulo anterior, inciso "b".

Análisis del Licor Recuperado Núm. (1)

$$\text{pH} = \underline{2.9}$$

Para este licor, teóricamente se obtienen los siguientes resultados:

Porcentaje en Cr_2O_3 de acuerdo con el volumen final obtenido = 11.68 %.

Basicidad = 33.33%

Determinación práctica del % de Cr_2O_3 :

Se usó una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1012 N; de acuerdo -- con esta normalidad, el "factor" correspondiente que multiplicado por el número de centímetros cúbicos usados en la titulación da el % de Cr_2O_3 es 2.564.

Núm. de c.c. usados en la titulación: 4.55 c.c.

$$\therefore 2.564 \times 4.55 = \underline{11.66} \% \text{Cr}_2\text{O}_3$$

Determinación práctica de la Basicidad:

$$\text{Porcentaje de Basicidad} = \frac{(A - B) 100}{A} \text{ ----- (1)}$$

$$A = 11.66$$

Para determinar B se usó una solución de NaOH 0.1135 N; según esta normalidad, el "factor" correspondiente que multiplicado por el número de centímetros cúbicos usados en la titulación da el valor de B es 2.874.

Núm. de c.c. usados en la titulación: 2.7 c.c.

$$\therefore 2.874 \times 2.7 = 7.759 = \underline{B}$$

Sustituyendo valores en (1)

$$\text{Basicidad} = \frac{(11.66 - 7.759)100}{11.66} = \underline{33.45} \%$$

Análisis del Licor Recuperado Núm. (2)

$$\underline{\text{pH}} = \underline{3.25}$$

Para este licor teóricamente se obtienen los siguientes resultados:

Porcentaje en Cr_2O_3 de acuerdo con el volumen final obtenido = 12.71 %

Basicidad = 45.00 %

Determinación práctica del % de Cr_2O_3 :

Núm. de c.c. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1012 N, usados en la titulación: 4.95 c.c.

$$\therefore 2.564 \times 4.95 = \underline{12.69} \% \text{Cr}_2\text{O}_3$$

Determinación práctica de la Basicidad:

Núm. de c.c. de NaOH 0.1135 N usados en la titulación para determinar B: 2.45 c.c.

$$\therefore 2.874 \times 2.45 = 7.041 = \underline{B}$$

Sustituyendo valores en (1).

$$A = 12.69$$

$$\text{Basicidad} = \frac{(12.69 - 7.041)100}{12.69} = \underline{44.51} \%$$

Como prueba final, se efectuaron dos pruebas curtientes. -- Una, empleando licor de cromo original y otra, licor de cromo recuperado. Se utilizaron para estas pruebas dos pedazos de piel de ternera pickleada aproximadamente iguales, de 285 g.

Los licores de cromo, tanto el original como el recuperado satisfacían las condiciones que son exigidas para iniciar el proceso de curtido (en este caso. pH = 2.9 - 3.1; % Cr_2O_3 = 12.5 % aproximadamente; Basicidad = 33.33 % aproximadamente).

El método de curtido aplicado en estas pruebas fué idéntico al proceso industrial explicado en el Cap. III, inciso "c", con la diferencia de que éstas se hicieron en un tambor pequeño de laboratorio.

De acuerdo con el Proceso de Curtido seguido en estas pruebas, la piel curtida no debe experimentar ninguna contracción al someterla en agua a ebullición, por lo que se procedió a efectuar la "prueba de hervido".

La piel curtida con licor de cromo recuperado no sufrió ninguna contracción, por lo tanto, se consideró curtida; igual resultado dió la piel curtida con licor de cromo original.

Considerando que el proceso de curtido se da por terminado cuando una cantidad suficiente de cromo ha sido fijada por la piel, se hicieron los análisis para determinar el contenido de cromo dado en Cr_2O_3 , en las pieles curtidas obtenidas.

El método seguido fué el siguiente:

De 3-5 g. de piel curtida, finamente cortada es convertida a cenizas. Para esto los pedazos de piel son colocados en un crisol de porcelana, el cual se introduce en la mufla y es calentado hasta el rojo pálido; la temperatura se aumenta después hasta el rojo vivo cuando toda la materia volátil ha sido eliminada.

Las cenizas obtenidas en la determinación anterior son perfectamente mezcladas con no menos de 3 y no más de 10 veces su peso de oxilita. La mezcla es fundida gradualmente y calentada a un rojo moderado cinco minutos. Después de enfriado el crisol con la mezcla fundida, es puesto en un vaso grande tapado y agua caliente es vaciada, la que disuelve enérgicamente la materia soluble.

La solución es transferida a un vaso Pyrex de 600 c.c., y después de remover y lavar el crisol, un pedazo de fierro acabado de limpiar (de 3 cm. x 1 cm.) es agregado y la solución es hervida por 10 minutos. La solución es enfriada, filtrada y aforada con agua destilada en un matraz de 250 c.c. Con pipeta volumétrica se toman 25 c.c., se vacían en un matraz Erlenmeyer, se diluyen con agua destilada, se agregan 10 c.c. de ácido clorhí-

drico dil. y 15 c.c. de solución de yoduro de potasio; finalmente se titula con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1N de manera usual.

Conocida la cantidad en gramos de Cr_2O_3 en la muestra de piel curtida, se lleva a por ciento.

Resultados prácticos obtenidos (sobre base seca).- Para piel curtida con licor de cromo original.

Muestra de piel curtida ----- 2.0784 g.

CENIZAS ----- 4.69 %

Núm. de c.c. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1012 N usados en la titulación = 3.4 c.c.

$(3.4 \times 0.1012 \times 0.0253)10 = 0.087052$ g. de Cr_2O_3 en la muestra.

Llevar a %

PORCENTAJE DE Cr_2O_3 - - - - - 4.18 %

Para piel curtida con licor de cromo recuperado:

Muestra de piel curtida ----- 2.0766 g.

CENIZAS ----- 5.35 %

Núm. de c.c. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1012 N usados en la titulación = 3.7 c.c.

$(3.7 \times 0.1012 \times 0.0253)10 = 0.094723$ g. de Cr_2O_3 en la muestra.

Llevar a %

PORCENTAJE DE Cr_2O_3 - - - - - 4.56 %

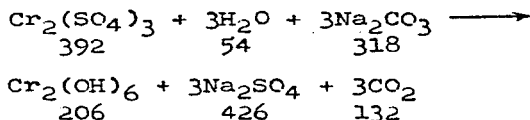
Los datos obtenidos, están de acuerdo con la cantidad de cromo que una piel curtida resultante del Proceso Industrial de Curtido mencionado, debe fijar.

El Proceso de Recuperación efectuado en laboratorio, industrialmente se considera incosteable debido al elevado precio del amoniaco. El compuesto que puede substituir al amoniaco con ventaja para fines industriales es el carbonato de sodio anhidro.

Entonces, calcularemos teóricamente las materias primas necesarias para preparar 100 l. de licor de cromo recuperado al -- 12.5 % de Cr_2O_3

Cálculo de la cantidad de carbonato de sodio anhidro, necesaria para precipitar 12.5 kg. de Cr_2O_3 en forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, contenidos en un cierto volumen de licor residual, y que son necesarios para que al obtener un volumen de 100 l. de licor de cromo recuperado, esté a la concentración de 12.50 % en Cr_2O_3 .

Base del cálculo.- Según el Nomograma adjunto, para llegar al -- compuesto $\text{Cr}_8(\text{OH})_{24}$ por cada 100 g. de cromo se necesitan 306 g. de Na_2CO_3 . Este cálculo tiene su fundamento en la siguiente reacción química:



Como 12.5 kg. de Cr_2O_3 equivalen a 8.55 kg. de Cr, la cantidad de carbonato de sodio anhidro estará dada por la siguiente proporción:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ g. Cr} : 306 \text{ g. Na}_2\text{CO}_3 :: 8,550 \text{ g. Cr} : X \text{ g. Na}_2\text{CO}_3 \\ X = 26.163 \text{ kg. de Na}_2\text{CO}_3 \end{array}$$

Considerando que el carbonato de sodio anhidro que se va a emplear es de una pureza de 95 %, la cantidad equivalente será de 27.540 kg.

Cálculo de la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para -- atacar el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtenido, considerándose sin impureza de Na_2CO_3 y deseando llegar a una basicidad de 33.33 %.

El cálculo se hace con la siguiente proporción que se funda, en el cálculo hecho en líneas anteriores del ácido sulfúrico necesario para preparar el Licor de Cromo Recuperado Núm. (1).

$$1.25 \text{ g. Cr}_2\text{O}_3 : 1.613 \text{ g. H}_2\text{SO}_4 :: 12,500 \text{ g. Cr}_2\text{O}_3 : X \text{ g. H}_2\text{SO}_4$$

$$X = 16.13 \text{ kg. de H}_2\text{SO}_4$$

Considerando que el ácido sulfúrico que se va a emplear es de 66° Bé., la cantidad equivalente será de: 16.628 kg.

El costo por litro de licor de cromo recuperado atendiendo sólo a las materias primas que entran en su fabricación será: --
Materias Primas para 100 l. de licor de cromo recuperado.--

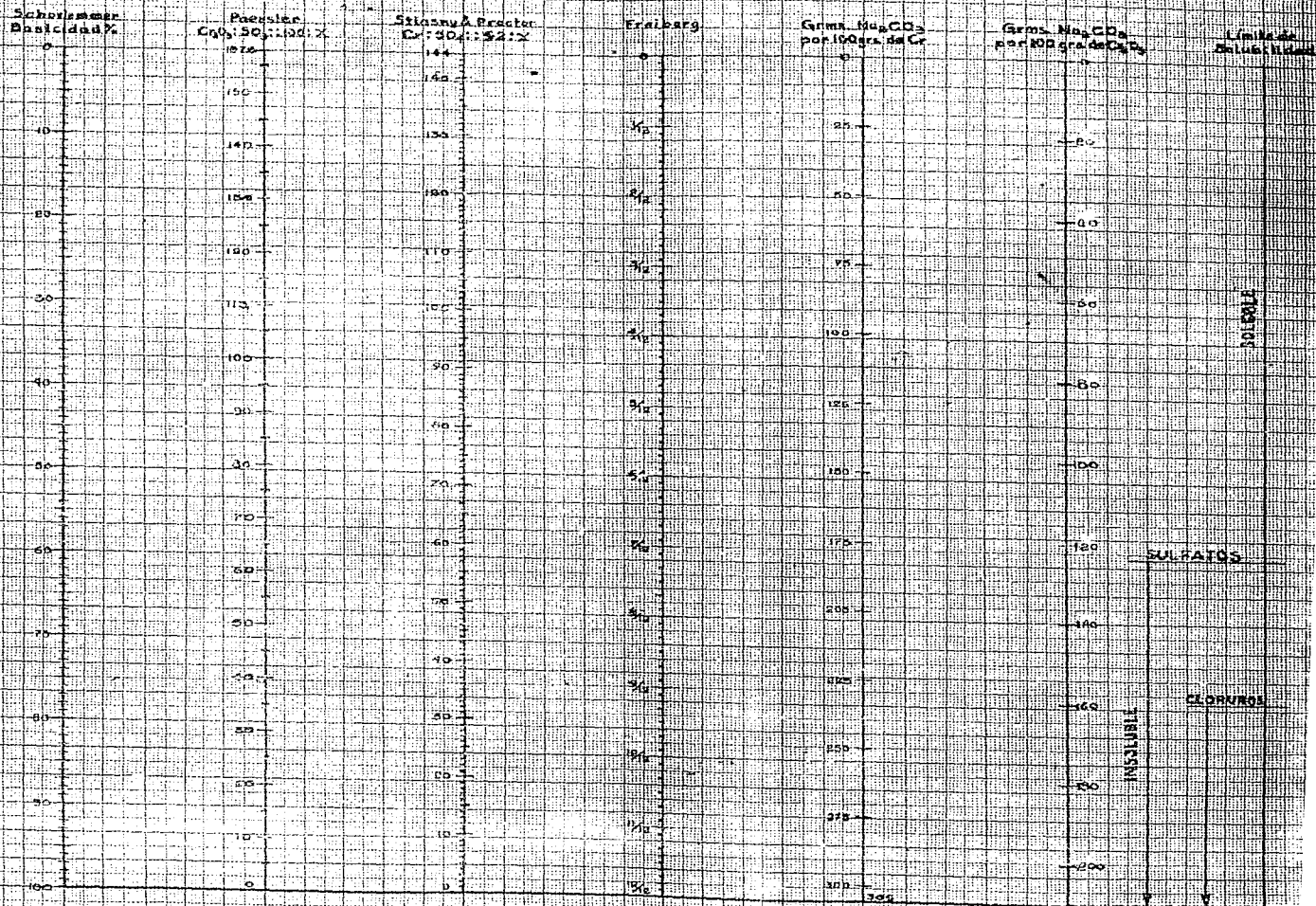
Cromo (12.5 kg. Cr_2O_3) - - - - -	Sin costo.
Carbonato de sodio anhidro (27.54 Kg.) \$0.85 kg.	\$ 23.409
Acido sulfúrico (16.628 kg.) \$ 0.231 - - - - -	<u>\$ 3.84</u>
	\$ 27.249

Precio por litro = \$ 0.272

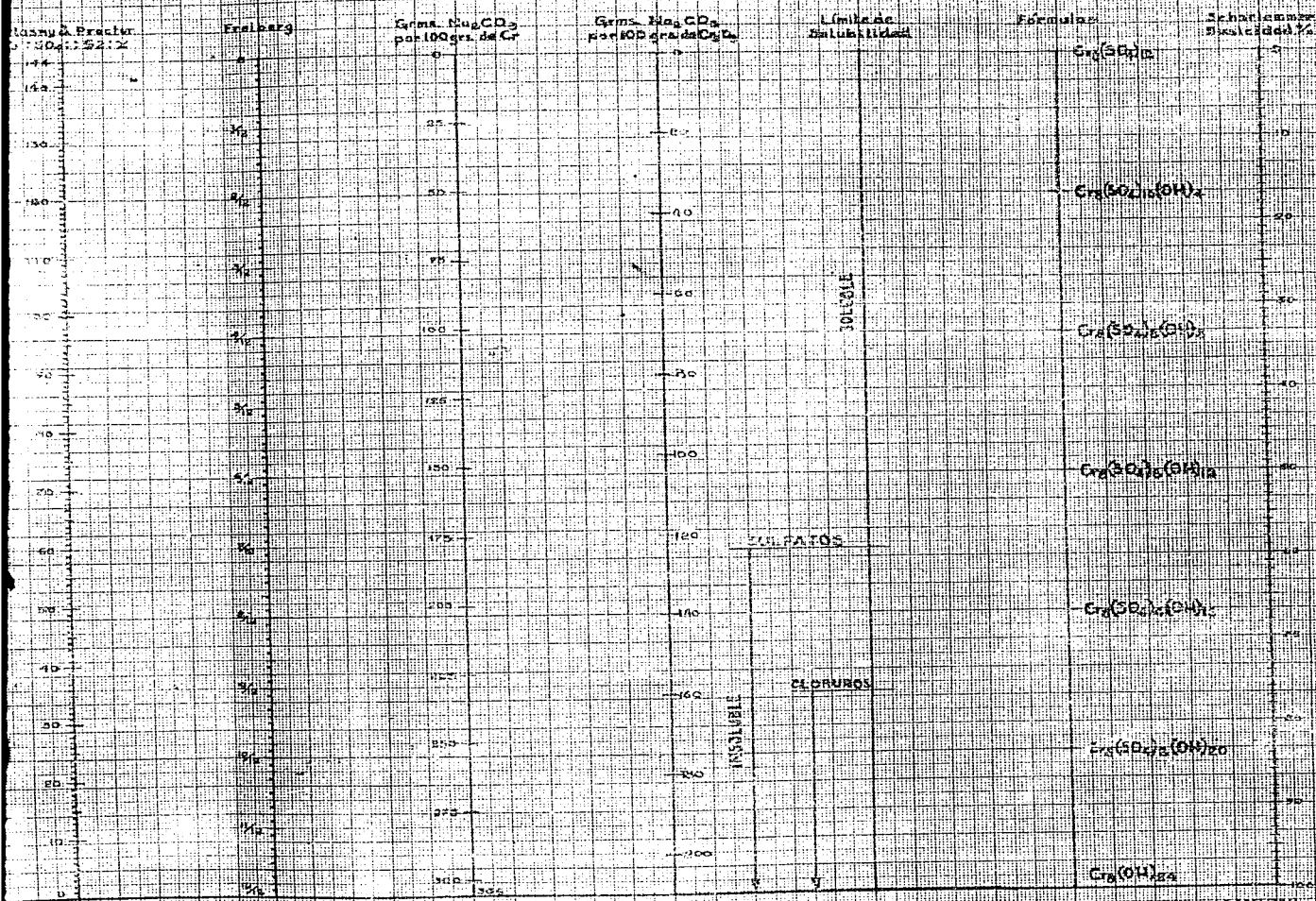
El precio por litro de Licor de Cromo Original tomando en cuenta las materias primas que entran en su fabricación es de -- \$ 0.847 y el del licor de cromo recuperado usando el amoniaco, de \$ 0.54.

=====

NOMOGRAMA DE TRANSFORMACION



MOGRAMA DE TRANSFORMACION



SANTO DOMINGO

(V)

CONCLUSIONES

- I.- Para lograr un curtido aceptable de la piel es indispensable el control químico del licor curtiente y del proceso de curtido aplicado.
- II.- El cromo de los licores residuales puede recuperarse en forma de una solución curtiente de sulfato básico de cromo, evitando así que dichos licores se tiren al drenaje.
- III.- El licor de cromo recuperado está libre de sustancias "masking", por lo que, queda a criterio del técnico curtidor las que debe agregar en calidad y cantidad para obtener un tipo determinado de piel curtida. Desde el punto de vista del control práctico de los licores de cromo, se prefieren aquéllos que están libres de sustancias "masking".
- IV.- Los resultados satisfactorios del Proceso de Recuperación obtenidos en laboratorio, hacen ver la importancia de verificar estudios más amplios sobre la recuperación del cromo desde el punto de vista industrial.

=====

B I B L I O G R A F I A

- (1) McLaughlin, George D. and Theis, Edwin R.- "The Chemistry of Leather Manufacture".- Reinhold Publishing Corporation, N. York.- (1945).
- (2) Wilson, John Arthur.- "The Chemistry of Leather Manufacture" tomo II, 2a. ed.- Reinhold Publishing Corporation, N. York. (1928).
- (3) García Junco, M.- "Tratado de Química Orgánica", tomo I, 3a. ed.- Edit. Porrúa Hnos. y Cía., México, D.F.- (1941).
- (4) Karrer, Pablo.- "Tratado de Química Orgánica", 2a. ed.- -- Edit. Manuel Marín, Barcelona, Esp. (1946).
- (5) Ullman, Fritz.- "Enciclopedia de Química Industrial", tomo XIII.- Edit. Gustavo Gili, Barcelona, Esp.- (1935),
- (6) Merry, E.W.- "The Chrome Tanning Process", 1a. ed.- Harvey, publisher, London.- (1936).
- (7) Orthmann, August C.- "Tanning Processes".- Hide and Leather Publishing Co.- (1945).
- (8) "The Journal of the American Leather Chemists Association". Los siguientes números: junio y agosto de 1934, abril de -- 1937, marzo de 1940, marzo de 1944, marzo de 1946, septiembre de 1947.
- (9) Perry, John H.- "Chemical Engineers' Handbook", 2a. ed.- - McGraw Hill Book Company, Inc., N. York and London. (1941).
- (10) Orozco D. Fernando.- "Análisis Químico Cuantitativo".- Imprenta Universitaria, México, D.F. (1944).
- (11) Villavecchia, Víctor.- "Tratado de Química Analítica Aplicada", tomo II.- Editorial Gustavo Gili, S.A., Barcelona, Esp. (1944).
- (12) Puig, Ignacio.- "Curso General de Química", 4a. ed.- Editorial Marín, Barcelona, Esp.- (1938).
- (13) Kordatzki, W.- "Manual para la Medida Práctica del pH".- - Manuel Marín, Editor, Barcelona, Esp.- (1942).
- (14) Herschkowitz O'Brien, Enrique.- Tesis: "Modernos Métodos de Análisis Químico Cualitativo", Tacuba, D.F., (1947).
- (15) "Tanner's Note Book".- American Cyanamid & Chemical Corporation, New York.
- (16) Atkin, W.R. and Thompson, F.C.- "Procter's Leather Chemists' Pocket-Book", 3a. ed.- E. & F.N. SPON, Ltd., London.- (1937).

- (17) Wilson, John Arthur and Merrill, Henry Baldwin.- "Analysis of Leather", 1a. ed.- McGraw Hill Book Company, Inc. (1931).
- (18) Partington, J.R.- "A Text-Book of Inorganic Chemistry", 5a. ed.- MACMILLAN AND Co. Ltd., London.- (1937).