



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**"ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES
CURTIENTES DE LOS LIGNOSULFONATOS
DE SODIO Y EL CASCALOTE"**

**T E S I S
QUE PRESENTAN:**

CELSO LUIS GARCIA RENTERIA y

CECILIO H. JUAREZ HERNANDEZ

INGENIERIA QUIMICA

1 9 7 8



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

TESIS 1978
N.E. ~~191~~ 184



CELSO LUIS BARRIO RENTRÍA Y
CECILIO H. HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

INFORME A QUIMICA

JURADO:

PRESIDENTE	Q. ALICIA BENITEZ R. DE ALTAMIRANO.
VOCAL	I. Q. ALBERTO SOLANO SALAZAR.
SECRETARIO	Q. CRISTINA ROCK FERNANDEZ.
1er. SUPLENTE	I. Q. ALBERTO DE LA FUENTE ZUNO.
2o. SUPLENTE	I. Q. ANTONIO FCO. DIAZ GARCIA.

Esta tesis fué desarrollada en la Facultad de Química de la -
Universidad Nacional Autónoma de México.

SUSTENTANTES	GARCIA RENTERIA CELSO LUIS.
	JUAREZ HERNANDEZ CECILIO H.

ASESOR	Q. ALICIA BENITEZ R. DE ALTAMIRANO.
---------------	--------------------------------------------

A MIS PADRES POR SUS CONSEJOS OPORTUNOS QUE ME
ORIENTARON EN LOS MOMENTOS MAS DIFICILES DE MI
VIDA ESTUDIANTIL.

C. L. G. R.

CON CARINO A MIS MAESTROS
POR SUS SIEMPRE RECORDADAS CATEDRAS.

C. L. G. R.

A MI MADRE: ESTELA HERNANDEZ PALACIOS,
QUIEN CON INMENSO CARIÑO ME HA ESTIMULADO Y APOYADO SIEMPRE.

C. J. H.

A NUESTROS AMIGOS, QUE HAN SABIDO SERLO EN TODO MOMENTO Y
SIEMPRE NOS HAN ALENTADO.

A NUESTROS MAESTROS, ESPECIALMENTE NUESTRA ASESORA,
Q. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO, POR SU INESTIMABLE AYUDA.

INDICE

INTRODUCCION	1
I.- HISTOLOGIA Y COMPOSICION QUIMICA DE LA PIEL. PROTEINAS.	5
II.- LA LIGNINA Y LOS LIGNOSULFONATOS.	34
III.- OPERACIONES DE PREPARACION PARA EL CURTIDO.	45
IV.- EL CURTIDO AL CROMO; CARACTERISTI <u>CAS.</u>	52
V.- EL CURTIDO VEGETAL, CARACTERISTI <u>CAS</u> Y MATERIALES. EL CASCALOTE.	94
VI.- DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO: RE <u>SULTADOS</u> , ANALISIS Y DISCUSION.	130
VII.- SITUACION DE LA INDUSTRIA CURTID <u>ORA</u> EN AMERICA LATINA.	149
VIII.- CONCLUSIONES.	163
BIBLIOGRAFIA.	164

INTRODUCCION.

El cuero, algo muy conocido en la vida diaria, es el producto obtenido al curtir las pieles mediante uno cualquiera de diversos métodos. El origen del cuero se remonta casi al origen de la humanidad y la civilización, y se ha dicho que el progreso de ésta coincide con el desarrollo del cuero. Puede suponerse que el hombre prehistórico usaba como abrigo las pieles de los animales quemataba para su sustento, y empíricamente pudo conocer la manera de conservarlas. En los siglos posteriores se ha venido desarrollando el arte del curtido, el cual continúa siendo hasta nuestros días precisamente éso, un arte, a pesar de que, a partir del siglo pasado, la investigación en Química, Biología y otras ciencias ha proporcionado gran cantidad de información y conocimientos, los cuales han redundado en métodos y procesos para la obtención del cuero.

La mayor estabilidad química y biológica del cuero respecto a las pieles frescas, se obtiene gracias a una operación llamada curtido o curtición. Esta curtición puede hacerse mediante materias curtientes vegetales, en lo que se ha denominado curtición vegetal, o bien mediante sales básicas de cromo, conocida en este caso como curtición al cromo. Desde luego, nada impide la combinación de estos dos procesos, y en tal caso se habla de curtición por combinación o mixta, y en la cual se acostumbra primero curtir al cromo y posteriormente recurtir con vegetales.

Si bien los métodos mencionados son los más comunes, hay otros que emplean materiales tales como alumbre, hierro, formaldehído y curtientes orgánicos sintéticos (sintanos). En este trabajo, se hará una comparación de la calidad del cuero obtenido al emplear un material curtiente que puede considerarse sintético, en vez de un curtiente vegetal, específicamente cascalote, y siguiendo un

proceso de curtición mixta tal y como se está efectuando actualmente en una tenería en que se obtienen cueros de cabra, en escala — comercial; este material curtiente está constituido por lignosulfonatos, de los cuales se darán algunas características importantes. También se consideró conveniente efectuar pruebas experimentales, — porque no se tenían datos para efectuar comparaciones.

En la obtención de pulpas celulósicas, la lignina tiene que ser removida de las fibras de celulosa sin afectarlas, y una forma de — hacerlo es mediante el tratamiento de la madera con un bisulfito a — presión; pero a la vez se producen enormes cantidades de un resi— due constituido por compuestos lignosulfónicos y otras materias no celulósicas. El dar salida a un residuo de este tipo ha sido un importante problema industrial, y ha motivado el estudio de sus pro— piedades a fin de encontrarle una aplicación. De tal suerte, los — licores, tal como se obtienen de un tratamiento con bisulfito amó— nico, o purificados químicamente para eliminar el hierro, calcio, — y la mayor cantidad posible de compuestos no activos, se ofrecen a la venta como lignosulfonatos tras haber sido desecados o concen— trados. En el primer caso, se presentan como un polvo cuyo color — va de amarillo pálido a pardo, y que se humedece fácilmente; en el último caso se presentan como un jarabe pardo oscuro de fácil diso— lución.

La presencia de taninos en el licor sulfítico residual no se ha podido comprobar nunca, pues es muy probable que los taninos originalmente presentes en la madera sean descompuestos por la alta temperatura empleada en la digestión. Sin embargo, el licor sulfítico precipita la gelatina y reacciona con soluciones de hierro; ambas — reacciones son típicas de los taninos, pero en este caso también — pueden deberse sólo a los ácidos lignosulfónicos, semejantes a aque— llos en que ambos compuestos contienen sustancias aromáticas que — tienen grupos oxihídricos y carboxilos.

Los ácidos lignosulfónicos y los lignosulfonatos contienen muy pocos grupos fenólicos, en contraste con los taninos vegetales naturales. La mayor parte de los grupos fenólicos están metilados, - por eso es que el número de metoxilos es una característica importante que se emplea para estimar la cantidad de compuestos de lignina fijados por el colágeno en la piel. Dada la importancia de -- los oxhidrilos libres en el poder curtiente de los compuestos aromáticos, la desventaja de los lignosulfonatos desde el punto de -- vista estructural es la presencia de numerosos grupos metoxilos en los anillos bencénicos. El poder curtiente de los compuestos de -- lignina se mejora por desmetilación.

Realmente, hay controversias respecto al poder curtiente de -- los lignosulfonatos y ácidos lignosulfónicos, y aunque la mayoría - de los autores mencionan que es reducido y solamente ayudan a la -- solubilización de otros curtientes, hay algunos que los consideran muy adecuados para la curtición ya que disminuyen notablemente la - acidez, principalmente los lignosulfonatos sódicos. Así por ejem-- plo, Smith (63) dice que los fracasos observados al curtir con lig-- nosulfonatos, se deben principalmente a negligencia en la regula-- ción del pH después de agregar el lignosulfonato. Indica por otra - parte que el uso de lignosulfonatos requiere un manejo mucho más -- cuidadoso, especialmente si se trata de lignosulfonatos sódicos, -- pero que con éstos se obtienen cueros mejores y más firmes, reco-- mendándolos para la industria de los cueros livianos.

El grado de curtido obtenido con extractos de lignina, es mucho menor que con curtientes vegetales puros. Esto no implica de ningún modo malas propiedades curtientes de tales extractos, sino más bien que se necesita menor cantidad de lignosulfonatos que de extracto - vegetal, para curtir una determinada cantidad de piel. Si se consi-- dera al curtido como algún tipo de combinación entre las moléculas - de la piel y las moléculas del curtiente, el bajo grado de curtido - puede explicarse por una poca combinación de la piel con el mate--

rial curtiente. Es posible que también influyan los pesos moleculares ya que, por ejemplo, los ácidos lignosulfónicos purificados por diálisis tienen un peso molecular de 1 136, en tanto que el peso molecular de los curtientes vegetales es de 10 000 a 12 000, y sólo a bajas concentraciones se tienen valores de 3 000 a 4 000.

La experimentación en este trabajo, se hará empleando un lignosulfonato de sodio para la obtención de cuero de cabra. El objetivo es, fundamentalmente, averiguar la posibilidad de substituir con este material al cascalote, desde el punto de vista de la calidad del cuero obtenido. Hubiera sido conveniente efectuar el análisis comparativo económico entre ambos procesos, pero las casas que venden el lignosulfonato no estuvieron en disposición de proporcionar los precios de su venta.

Se ha dedicado el primer capítulo a la histología de la piel y las proteínas que las constituyen; el segundo capítulo a la lignina y los lignosulfonatos; la descripción de las operaciones preliminares al curtido en sí (depilado, descarnado, etc.), se hará en el capítulo III. Los capítulos IV y V tratarán de las características del curtido al cromo y vegetal, respectivamente, mientras que los capítulos posteriores describirán el método experimental seguido y la presentación y análisis de resultados; la situación de la industria curtidora en América Latina, y las conclusiones que se puedan extraer de este trabajo.

Cap. I

HISTOLOGIA Y COMPOSICION QUIMICA DE LA PIEL. PROTEINAS.

La superficie del cuerpo animal está recubierta por la piel, - una estructura que protege al organismo de los ataques del exterior. La piel tiene también otras funciones, por ejemplo recibir estímulos sensoriales del exterior, así como algunas de secreción y excreción. La mayor parte de la función protectora la realiza la capa más externa o epidermis; además, los animales en su mayoría están protegidos por el pelo, las plumas o las escamas.

Independientemente de las funciones protectoras y de relación - que cumple la piel, es interesante conocer un poco de su estructura y composición química, ya que ambas darán una mejor comprensión de lo que es el cuero y cómo se obtiene.

Histológicamente, la piel se divide en dos capas principales; - la más externa y delgada se llama epidermis, y otra capa de tejido conectivo subyacente es llamada dermis, corión o derma, indistintamente. Debajo de la dermis hay otra capa de tejido conectivo más flojo, que en muchas partes del cuerpo se entremezcla con el tejido adiposo subcutáneo; esta capa se llama hipodermis o simplemente carne, y no forma parte de la piel propiamente dicha. Entre la dermis y la hipodermis hay prolongaciones de haces colágenos, los cuales proporcionan medios de fijación a la piel. En la figura 1, se muestra un corte de piel en el que pueden apreciarse las capas mencionadas.

El espacio que abarca desde la epidermis hasta el principio - del corión (sección E en la fig. 1), se conoce como el área granular, y es igual a toda la longitud del folículo piloso, mientras - que la superficie del corión sobre la que se apoya la epidermis se -

denomina superficie granular. El tejido entre la epidermis y la carne (sección C en la fig. 1), es el corión, el cual constituye propiamente el cuero, una vez curtida la piel. El tejido flojo de la superficie inferior de la piel, o sea la carne, se remueve en el proceso preparatorio al curtido.



fig. 1. Corte de piel.

A nivel microscópico, la epidermis es un epitelio estratificado, por estar formado por 4 o 5 capas o estratos, dependiendo de que se incluya o no el estrato lúcido (que sólo puede apreciarse en la piel gruesa). Tales capas son, de fuera hacia dentro:

- ESTRATO CORNEO.
- ESTRATO LUCIDO.
- ESTRATO GRANULOSO.
- ESTRATO ESPINOSO.
- ESTRATO GERMINATIVO.

Las figuras 2 y 3, muestran cortes de piel en los que pueden apreciarse estos estratos.

La capa más profunda de la epidermis (estrato germinativo), ---

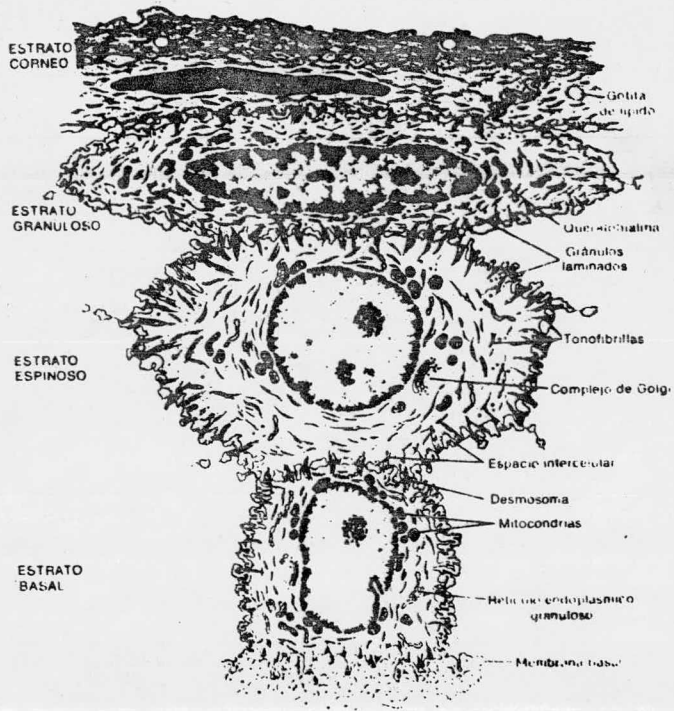


fig. 2.

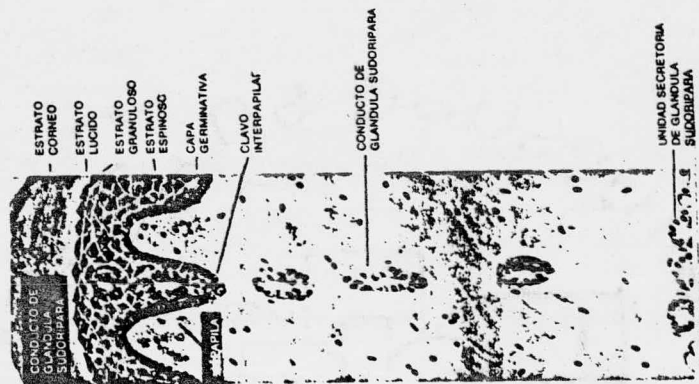


fig. 3.

está en contacto directo con la dermis, conectándose con ésta a través de pequeños capilares y separada de la misma por una membrana basal o capa hialina de la dermis. Las células del estrato germinativo son de forma cilíndrica o esférica, y se reproducen continuamente; conforme se reproducen van siendo empujadas hacia la superficie y sufriendo cambios metabólicos cada vez mayores por la falta de nutrientes, y así aparece una capa en que los cambios degenerativos hacen que el material fibrilar de las células se condense en haces llamados tonofibrillas. Estas tonofibrillas son pequeñas proyecciones del citoplasma que se extienden entre células adyacentes, y por eso las células presentan un aspecto espinoso, por lo que esta capa se denomina estrato espinoso.

Cuando las células del estrato espinoso son empujadas hacia la superficie, se van aplanando y toman una forma romboidal, al tiempo que se acumulan en el citoplasma gránulos de queratohialina, dando origen al estrato granuloso, que consta de 2 a 3 capas celulares. Nuevamente, al ser empujadas las células del estrato granuloso, van desapareciendo sus núcleos y demás elementos citoplásmicos, y a la vez los gránulos se hacen transparentes debido a la transformación de la queratohialina en eleidina, apareciendo una capa delgada en forma de una línea clara, brillante y homogénea, que recibe el nombre de estrato lúcido. Como ya se había apuntado, este estrato no siempre es apreciable.

Finalmente, la eleidina del estrato lúcido se transforma en escamas córneas de queratina, constituyendo el estrato córneo. Las escamas están estrechamente unidas entre sí, excepto en la parte más superficial de la piel, donde son eliminadas continuamente.

El corión o dermis, consiste esencialmente de tejido conectivo y fibras elásticas; está bien irrigado por la sangre y presenta abundancia de vasos linfáticos y nervios. Contiene también las glándulas cutáneas (sudoríparas y sebáceas), los folículos pilosos y te

tejo muscular liso.

La dermis está formada por dos capas de tejido conectivo que se fusionan. La más externa es la más delgada y se denomina capa papilar, porque presenta prominencias cónicas conocidas como papilas, - las cuales se extienden hacia arriba penetrando en la epidermis, según se puede ver en las figuras 4 y 5.

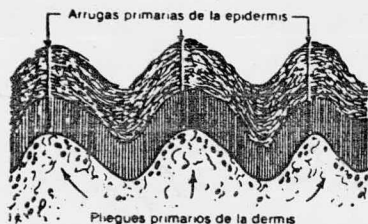


fig. 4.

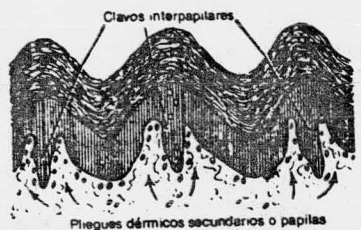


fig. 5.

La capa papilar sólo se extiende ligeramente debajo de las bases de las papilas, donde se funde gradualmente con la capa reticular, más gruesa y que comprende el resto de la dermis. La capa reticular consiste en haces de fibras colágenas que se entrelazan unos con otros a manera de red. Aunque ambas partes de la dermis están formadas por tejido fibroso dispuesto desordenadamente, el de la capa papilar es de textura más fina y suave, pareciéndose más al tejido conectivo suave que al denso.

Una diferencia muy importante entre ambas capas se refiere a su contenido en capilares. El riego sanguíneo capilar de la capa papilar es rico; un grupo de vasos se extiende en asas subiendo y penetrando en las papilas, proporcionan alimento a la epidermis y también intervienen en la regulación de la temperatura del cuerpo; otro grupo forma una red plana por debajo de las bases de las papi-

las. Los capilares son escasos en la capa reticular, y numerosos sólo en relación a las faneras epidérmicas.

Anteriormente se mencionó una capa hialina de la dermis, que corresponde a la membrana basal de la epidermis. Si bien esta capa puede entonces considerarse como perteneciente a la epidermis, es menester aclarar que permanece en la piel curtida, formando junto con la capa papilar de la dermis la superficie granulosa del cuero, conocida más comunmente como "grano" o "flor" de la piel.

Ya se mencionó la función protectora del pelo, por lo que ahora se describirá histológicamente. Los pelos son filamentos cilíndricos, córneos, que brotan de la epidermis. Cada pelo emerge de un folículo piloso cuyas paredes están compuestas por dermis y epidermis; la base del folículo esta directamente unida al tejido vascular de las papilas. Los folículos, por lo general, tienen unidos a ellos pequeñas fibras musculares estriadas conocidas como músculos pilo-erectores. La raíz o bulbo del pelo se desarrolla y forma el filamento del pelo, el cual está recubierto por una membrana llamada cutícula, que consiste de células epiteliales transparentes cornificadas; la corteza del pelo está compuesta por células ahusadas. Finalmente, la médula es un núcleo central de células más suaves, y contiene algo de pigmento y espacios de aire. Hay que hacer notar que la formación y crecimiento del pelo se debe a la proliferación de las células de la epidermis que forman la pared del folículo piloso, las cuales se van transformando en queratina a medida que son desplazadas hacia la parte superior del folículo.

Las figuras 6, 7 y 8, muestran el desarrollo de un folículo piloso y una glándula sebácea, un corte longitudinal de un folículo totalmente desarrollado, y la estructura de una fibra de lana no medulada, respectivamente.

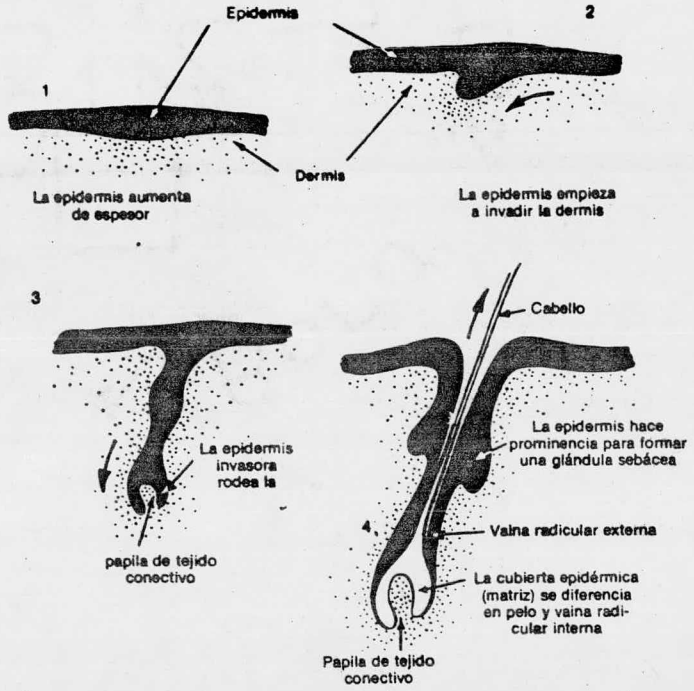


fig. 6.

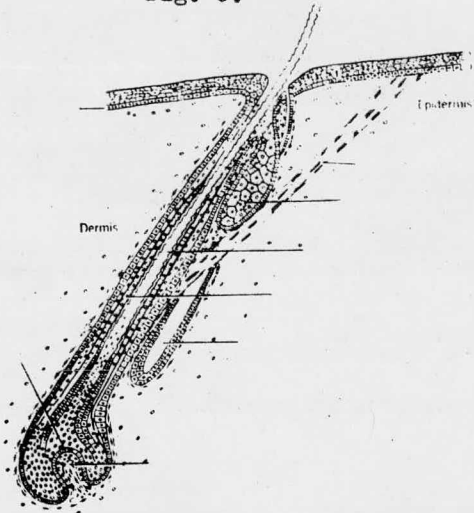


fig. 7.



fig. 8.

Las glándulas sudoríparas son simples tubos glandulares cuya parte secretora inferior se localiza en la profundidad de la dermis formando un ovillo redondo u ovalado; el ducto excretor pasa casi recto a través del corión y se abre en un folículo piloso o bien termina en un poro en la superficie de la piel.

Las glándulas sebáceas por su parte, están íntimamente relacionadas con el pelo, ya que generalmente se abren en los folículos pilosos. Son de forma lobular y producen continuamente una secreción llamada sebo, cuyas principales funciones son: lubricar el pelo en crecimiento y dar suavidad y elasticidad a la piel, así como evitar la penetración de sustancias dañinas.

Con esto se dá por terminada la descripción histológica de la piel, y se pasa a considerar su composición química.

Químicamente, la piel está constituida principalmente por proteínas, pero también contiene lípidos, carbohidratos, sales inorgánicas y agua.

Los lípidos de la piel son principalmente triglicéridos locali-

zados en las células de gras, y pequeñas cantidades de ácidos grasos, fosfolípidos, y trazas de ceras en el área granular.

Los carbohidratos son de poca importancia en la curtición, y se limitan a muy pequeñas fracciones asociadas con el colágeno.

Las sales son principalmente las usuales sales fisiológicas, constituyendo menos del 1% de la piel. En el espacio intracelular de la piel, que comprende las células epidérmicas y del tejido conectivo cutáneo, predominan como cationes el potasio y el magnesio y como aniones, el fosfato y la proteína. En el espacio extracelular (que abarca el resto de la piel), el catión principal es el sodio, predominando como aniones el cloruro y el bicarbonato. La presencia de estos iones y otros que puedan estar presentes, influyen en gran medida sobre el contenido de humedad de la piel, y sobre el engrosamiento de las fibras de colágeno.

Ampliando un poco más lo relativo al contenido de minerales en la piel, así como a su localización y función fisiológica, en la tabla 1 se muestran valores típicos, aunque hay que aclarar que disminuyen en gran medida después del remojo a que se someten las pieles como primer paso del proceso del curtido.

TABLA 1.

	mg (%)
Potasio	322-558
Sodio	122-247
Calcio	15-65
Magnesio	18-34
Fósforo	351
Cobre	0.56
Zinc	2.4
Hierro	1.0
Arsénico	26

Por lo que toca al origen y función de estos minerales, puede decirse lo siguiente:

El fósforo está presente en la capa epidérmica a resultas del alto contenido en fosfolípidos de esta capa, aunque también aparece como iones fosfato. El hierro se encuentra en la hemoglobina de la sangre, en los núcleos y en la cromatina celular, así como del pelo. El cobre, está relacionado con los pigmentos de la piel y actúa como catalizador de la pigmentación de los mamíferos y de la queratinización. El arsénico se encuentra en gran cantidad, por lo que se cree que el organismo se vale de la epidermis como medio de excreción de este mineral tóxico. En las capas basales de la epidermis se encuentra el silicio, el magnesio y el calcio; éste último da estabilidad y adhesividad a las superficies celulares.

El agua en la piel fresca constituye hasta un 80%, en la piel curada se reduce a un 40%, y en el cuero acabado está presente en un 10-15%. Hay dos lugares principales relacionados con el contenido y la dinámica acuosa de la piel; ambos corresponden al espacio celular y son: a) el tejido conectivo del cutis, y b) la base del estrato córneo.

En el corión el agua es retenida por fuerzas de diferente índole e intensidad. Aproximadamente el 40% del agua es retenida firmemente por los tejidos y se denomina "agua fijada". La mitad de esta agua fijada se mantiene con la máxima tenacidad y está en unión química, mientras que la otra mitad tiene menor adherencia y se considera que está atrapada en pequeños capilares, por lo que se le llama "agua ocluida". El resto del contenido acuoso (60%), se halla en forma libre y es de la mayor importancia desde los puntos de vista fisiológico y fisiopatológico; ningún otro depósito de agua del organismo aparte de la piel, puede llenarse o vaciarse con tanta rapidez sin causar trastornos generales.

Los constituyentes más importantes de la piel desde el punto de vista de la curtición son las proteínas, básicamente del tipo simple tanto fibrosas como globulares. Antes de estudiar más en detalle — las proteínas de la piel y sus propiedades, se tratarán las propiedades de las proteínas en una forma muy general.

Las proteínas se encuentran constituidas principalmente por; — carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, y también casi todas contienen azufre. Hay proteínas que contienen elementos adicionales — como fósforo, zinc, hierro y cobre.

Los pesos moleculares de las proteínas son muy elevados, pero — por hidrólisis ácida las moléculas protéicas dan una serie de compuestos orgánicos sencillos de bajo peso molecular, que difieren entre sí en la estructura de sus grupos R o cadenas laterales. Estos compuestos más sencillos son los aminoácidos; todas las proteínas — según su función y origen, se forman a partir de un conjunto básico de 20 aminoácidos cuya estructura presenta la característica común — de tener el grupo NH_2 situado sobre el carbono contiguo al radical — carboxilo ($-\text{COOH}$), es decir, se trata de α -aminoácidos y su estructura se representa en la figura 9.

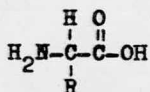


fig. 9.

Una característica importante de las proteínas, es que no son — simplemente una secuencia de aminoácidos polimerizados, sino cadenas esencialmente lineales unidas por enlaces cruzados, que en este caso son puentes disulfíticos. En las moléculas protéicas, los sucesivos restos aminoácidos están unidos covalentemente entre sí, formando grandes polímeros no ramificados. Están unidos en una ordenación de cabeza a cola mediante uniones tipo amida substituida, lla-

madras enlaces peptídicos, producidos por la eliminación de agua entre el grupo carboxilo de un aminoácido y el grupo amino del siguiente. Tales polímeros reciben el nombre de cadenas polipeptídicas, y pueden contener cientos de unidades de aminoácidos, amén de que puede haber varias cadenas en una molécula protéica. La figura 10 representa una cadena polipeptídica.

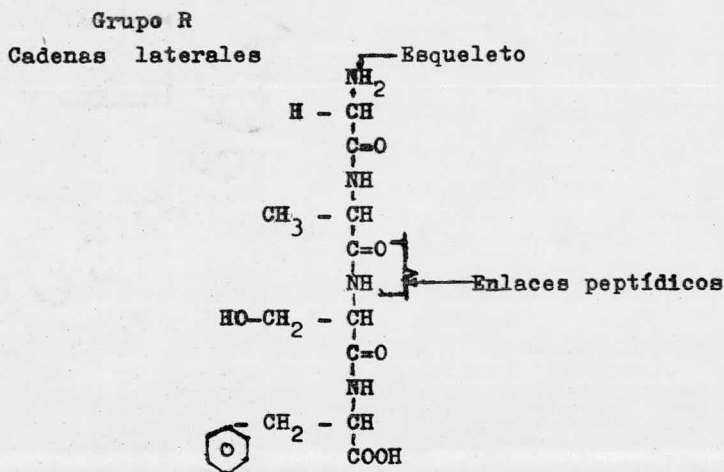


fig. 10, GLICIL-ALANIL-SERIL-FENILALANINA. TETRAPEPTIDO.

Las proteínas se dividen en: proteínas simples, que producen por hidrólisis solamente α -aminoácidos; y proteínas conjugadas, que producen por hidrólisis no solamente aminoácidos sino también otros componentes orgánicos o inorgánicos.

La porción no aminoácida de una proteína conjugada se llama grupo prostético. Las proteínas conjugadas se clasifican de acuerdo con la naturaleza química de los grupos prostéticos, y así existen nucleoproteínas, lipoproteínas, fosfoproteínas, cromoproteínas y glucoproteínas, conteniendo ácidos nucleicos, lípidos, ácido fosfó-

rice, sustancias coloreadas e hidratos de carbono, respectivamente.

Los pesos moleculares de las proteínas van desde 6 000, que es el valor más bajo y fijado arbitrariamente, hasta 1 000 000 o más. - Por ejemplo, las enzimas poseen pesos moleculares que varían en un amplio intervalo desde alrededor de 12 000 hasta más de 1 000 000. Se puede calcular el número aproximado de aminoácidos que constituyen una proteína simple, dividiendo su peso molecular entre 120; el peso molecular medio de los 20 aminoácidos diferentes en las proteínas es de 138, pero al crearse un enlace peptídico se pierde una molécula de agua (peso molecular = 18), por lo que el peso medio de cada resto aminoácido es de 120. La tabla 2 muestra los pesos moleculares de algunas proteínas.

TABLA 2.

	Peso Molecular	Nº. de restos	Nº. de cadenas
Insulina (bovina)	5733	51	2
Ribonucleasa (páncreas bovino)	12640	124	1
Lisozima (clara de huevo)	13930	129	1
Mioglobina (corazón de caballo)	16890	153	1
Quimotripsina	22600	241	3
Hemoglobina (humana)	645000	574	4
Seroalbúmina (humana)	68500	550	1
Hexoquinasa (levadura)	96000	800	4
Globulina (caballo)	117000	975	4

Dado que las proteínas constan principalmente de residuos de aminoácidos, sus propiedades químicas son muy semejantes a las de éstos, es decir, presentan puntos isoeléctricos; reaccionan con ácidos y bases para formar sales (a través del grupo amino o del grupo carboxilo, respectivamente); pueden ser aciladas o alquiladas, y desaminarse con HNO_2 . Los grupos α -amino libres en las proteínas, reaccionan con fluoro-dinitro-benceno, dando un producto insoluble en agua.

Otras reacciones de las proteínas en las que se obtienen soluciones coloridas, se aprovechan en la identificación de las mismas y en la cuantificación de aminoácidos libres. Tales reacciones son; la prueba de Millón (rojo); la prueba de Hopkins-Cole (violeta); la prueba de azufre no oxidado (negro); la reacción con ninhidrina (azul); la prueba del biuret (violeta a azul).

Una característica muy importante de las proteínas es su desnaturalización. Este término define cualquier modificación de la estructura de una proteína (que casi rompa los enlaces peptídicos) que produzca un cambio en las propiedades físicas, químicas y/o biológicas. Las proteínas son muy sensibles a muchos agentes externos y, aún en condiciones moderadas, son desnaturalizadas por ellos; los principales agentes desnaturalizantes son: calor, luz, ondas ultrasónicas, y productos químicos tales como urea, acetona, alcohol y detergentes sintéticos.

Las proteínas, cuando son hidrólizadas dan los aminoácidos constitutivos. Los agentes que efectúan la hidrólisis de las proteínas son, principalmente, los iones H^+ y OH^- y las enzimas hidrolíticas. Los productos intermedios liberados son, en orden decreciente de complejidad y creciente de solubilidad:

Proteína desnaturalizada.
Metaproteína.

Proteosas.
Peptonas.
Polipéptidos.
Dipéptidos.
Aminoácidos.

Los tre primeros productos en la lista, son insilubles en soluciones saturadas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Los aminoácidos que constituyen la cadena polipeptídica, cuando se encuentran libres, no forman una molécula neutra, como en la figura 9, sino más bien se encuentran como iones dipolares o ZWITTE-ROIONES, fig. 11.

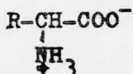


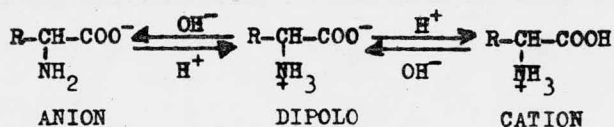
fig. 11.

Esta conclusión ha sido alcanzada a través de estudios espectroscópicos y de los datos de solubilidad en diferentes tipos de disolventes, y de los puntos de fusión. Además, las consideraciones teóricas respecto a las constantes de acidez y de basicidad refuerzan esta conclusión y más aún, establecen las condiciones en que existe la forma dipolar y el comportamiento del aminoácido frente a ácidos y bases.

De esta manera, la forma dipolar existirá siempre que el grupo amino sea más básico que la base conjugada del ácido ($K_b \text{NH}_2 > > K_b \text{RCOO}^-$), donde R es alquilo pero no aromático. En el caso de los ácidos sulfónicos, R sí puede ser aromático.

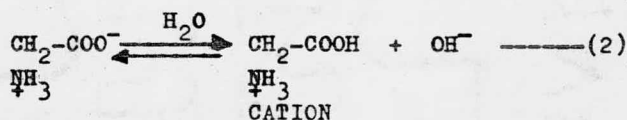
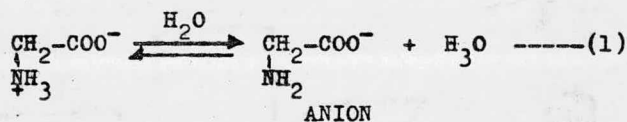
Una vez aceptada la forma dipolar del aminoácido, su comportamiento frente a ácidos y bases puede explicarse así: si se añade un

ácido, el ión carboxilato reacciona con el protón; si se añade una base, el ión amonio cede un protón a la misma. Esto se ilustra en el esquema:



De este esquema se puede observar que la forma en que existe el aminoácido en solución depende del pH de la misma, esto es, en pH ácido habrá un catión, y a pH básico se tendrá un anión.

Cuando se disuelve en agua un cristal de aminoácido, la solución formada no es neutra, ya que el ión amonio puede ceder un protón al agua y el ión carboxilato puede aceptar un protón de la misma; es decir; se producen los siguientes equilibrios:



Si se favorece la reacción (1), la solución es ácida; en el caso contrario, la solución es básica. Los aminoácidos monoaminomonocarboxílicos dan lugar a soluciones ácidas, las cuales dan origen al anión; la formación del anión puede disminuirse mediante la adición de iones hidrógeno, con lo que disminuye el pH hasta que alcanza un valor en el cual el aminoácido existe como ión dipolar cuya carga neta es cero, y por lo tanto no habrá migración de iones bajo la in-

fluencia de un campo eléctrico. Este valor del pH es llamado el punto isoelectrico del aminoácido, y para el caso que se menciona se encuentra del lado ácido de la escala (<7). Parece obvio que el pH de la reacción (1) quedará entre el punto isoelectrico y 7.

Por su parte, los aminoácidos con carácter predominantemente básico originan soluciones básicas reacción (2); el equilibrio, en este caso, puede ser desplazado hacia la izquierda por la adición de una base; el punto isoelectrico será mayor de 7, y el pH inicial quedará entre 7 y el punto isoelectrico.

Las propiedades de las proteínas que se han mencionado, se consideran las más importantes para el tema que se está desarrollando, por lo que ahora se discutirán las de las proteínas de la piel específicamente.

Entre las proteínas de la piel, las más importantes son: queratinas, colágeno, elastina, reticulina, albúminas y globulinas.

Las proteínas pueden dividirse en dos clases principales en base a su estructura y solubilidad:

I.- PROTEINAS FIBROSAS.

II.- PROTEINAS GLOBULARES.

Las proteínas fibrosas son por lo general del tipo simple. Son muy insolubles en los disolventes comunes como agua, soluciones salinas diluidas, disolventes orgánicos y ácidos y álcalis diluidos. A esta clase pertenecen las proteínas más importantes para la curtiduría.

Las proteínas globulares, pueden ser del tipo simple o conjugado: desde el punto de vista del curtido, las de interés son del

tipo simple; pero en general, las proteínas globulares son solubles en uno o más de los disolventes mencionados. Las proteínas globulares simples, pueden clasificarse como:

- 1.- SOLUBLES EN AGUA DESTILADA (albúminas, seudoglobulinas, histonas, protaminas).
- 2.- INSOLUBLES EN AGUA DESTILADA (globulinas, prolaminas, glutelinas).

En la curtición, las de mayor importancia son: albúminas, seudoglobulinas y globulinas, cuyas propiedades se tratarán a continuación.

Las albúminas son muy solubles; pueden precipitarse de una solución acuosa si ésta se satura con una sal ácida, p. ej. sulfato de amonio, o con una sal neutra (Na_2SO_4) en solución ligeramente ácida. Son desnaturalizadas por calentamiento, produciéndose su coagulación.

Las seudoglobulinas pueden precipitarse de una solución acuosa por saturación con una sal ácida tal como $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$. También son coaguladas por calentamiento.

Las globulinas son insolubles en agua destilada, pero muy solubles en soluciones diluidas de NaCl (5%); pueden ser precipitadas de una solución salina diluida por semisaturación con sulfato de amonio, o por saturación con sulfato de sodio en solución neutra.

Estas propiedades de solubilidad y precipitación, sugieren que estas proteínas podrían ser recuperadas de las corrientes líquidas que se producen en gran cantidad en las tenerías durante las operaciones previas al curtido, y que normalmente son desechadas y pue-

den causar problemas de contaminación ambiental. Tales proteínas — recuperadas podrían utilizarse como complemento alimenticio para — ganado.

En cuanto a la configuración de las proteínas globulares, se ha encontrado que es principalmente una α -hélice, la cual puede desenrrollarse para formar una cadena al azar, como la de la figura 12, dependiendo del pH. En una cadena al azar, la unidad que se repite (C-CO-NH-C) está en un sólo plano, igual que en la α -hélice, — pero la cadena gira libremente alrededor de los átomos de carbono — a los que se unen los grupos laterales. La transición de α -hélice — a la configuración de cadena al azar ocurre en un estrecho rango de pH a medida que éste aumenta en la solución, ya que los enlaces de hidrógeno involucrados tienen igual energía de unión en la hélice. —

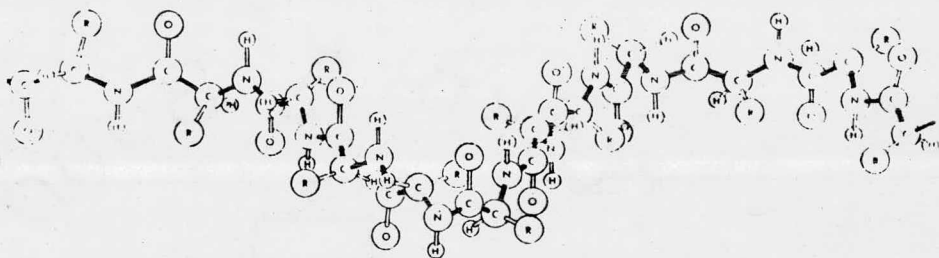


fig. 12. Configuración en cadena al azar.

Hasta aquí las propiedades más importantes de las proteínas — globulares de la piel, y a continuación se estudiarán las proteí— nas fibrosas; este estudio permitirá ampliar un poco más lo relativo a las configuraciones de las cadenas polipeptídicas.

Las proteínas fibrosas de la piel, que además son las más impor— tantes para la curtiembre, son: queratinas, colágeno, elastina y reti— culina.

Las queratinas se encuentran principalmente en la epidermis y las faneras. Hay dos tipos de queratinas, suaves y rígidas, la diferencia entre ambas debida principalmente al contenido de azufre que resulta de la presencia de cistina en las queratinas duras; la queratina suave contiene muy poca cantidad de este aminoácido. La tabla 3 muestra la composición de una queratina suave y de una dura. Otra diferencia parece deberse a la configuración de la cadena polipeptídica; los diagramas de difracción de rayos X para las proteínas fibrosas, muestran tres configuraciones distintas según se trate de colágeno, queratinas y elastina, o fibroína. En el caso de las queratinas y la elastina, la cadena polipeptídica se enrolla como una hélice, llamada α -hélice, en la cual cada grupo amino está unido al oxígeno carbonílico del tercer residuo aminoácido siguiente mediante un puente de hidrógeno, como se ve en las figuras 13 y 14.

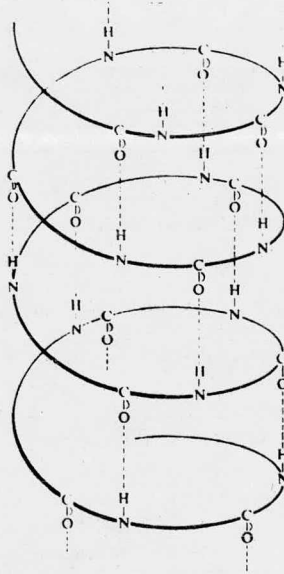


fig. 13. Cadena polipeptídica α -hélice.

TABLA 3.
COMPOSICION AMINOACIDA DE QUERATINA (%).

AMINOACIDO	QUERATINA SUAVE	QUERATINA DURA
Glicina	25.9	6.5
Alanina	9.1	4.1
Valina	3.3	5.5
Leucina	---	9.7
Isoleucina	5.4	---
Prolina	14.6	7.2
Fenilalanina	4.0	1.6
Ac. aspártico	3.4	7.3
Ac. glutámico	5.9	16.0
Hidroxilisina	1.9	0.1
Lisina	5.9	2.5
Arginina	8.1	8.6
Histidina	0.9	0.7
Serina	3.1	9.5
Treonina	2.3	6.6
Tirosina	---	6.1
Cistina	---	11.8
Metionina	---	0.4
Triptofano	---	0.7

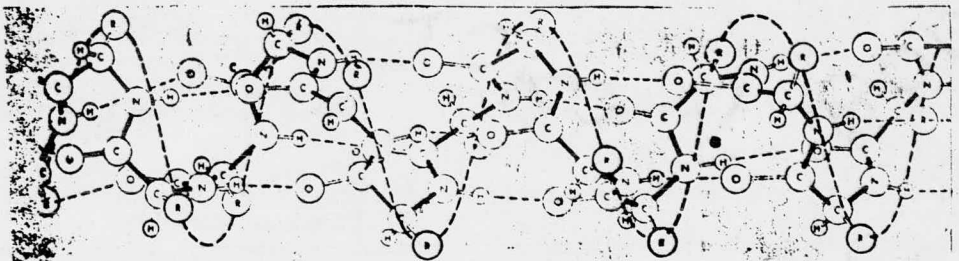


fig. 14. Diagrama del α -hélice.

Esta configuración helicoidal es característica de las queratinas duras presentes en la lana y el pelo, cuernos y uñas, y por lo mismo las queratinas duras son llamadas α -queratinas. Cuando se ponen en agua, las α -queratinas cambian a una configuración en la que dos o más cadenas polipeptídicas completamente extendidas, se unen a través del hidrógeno de una cadena y el oxígeno de la otra, como lo muestran las figuras 15 y 16. Esto se debe a la ruptura de los puentes de hidrógeno entre los grupos carbonilo y amino, para reformarse entre el agua y estos grupos. La configuración mostrada en las figuras 15 y 16 es la correspondiente a la β -queratina así como a la fibroína.

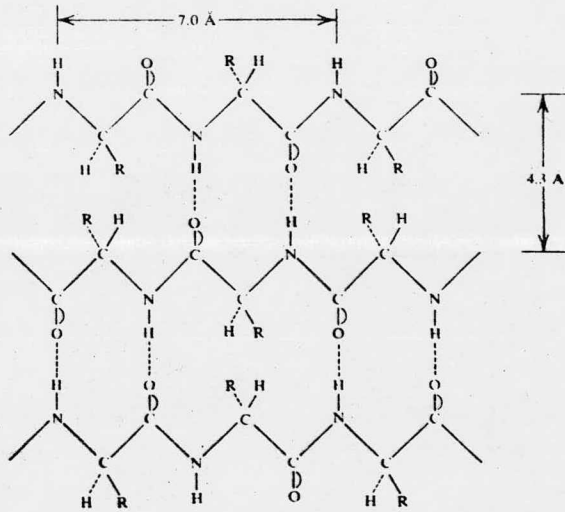


fig. 15. β -queratina.

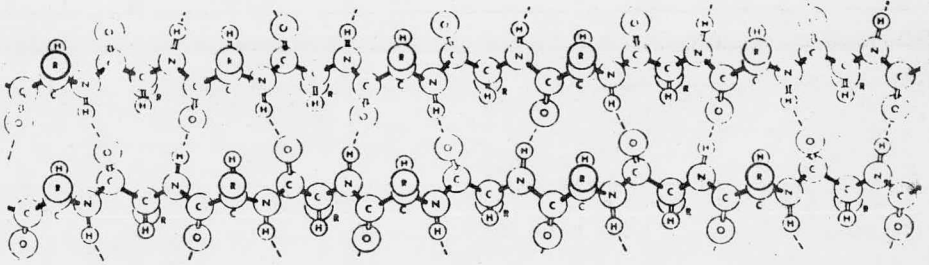
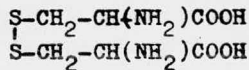


fig. 16. Configuración β .(Cadena extendida)

Las queratinas son insolubles en ácidos y álcalis diluidos, — agua y disolventes orgánicos, pero son solubles en soluciones alcalinas concentradas, principalmente las queratinas suaves; resisten la acción de la pepsina y la tripsina. La presencia de cistina aumenta la insolubilidad debido a que tiene enlaces S-S, como puede observarse en su fórmula desarrollada:



La reducción del enlace S-S a grupos S-H, origina dos moléculas de cisteína, un aminoácido muy soluble, lo que se aprovecha para depilar la piel. También la oxidación de los enlaces S-S aumenta la solubilidad de las queratinas.

Sin lugar a duda, la proteína más importante de la piel es el colágeno, el cual constituye alrededor del 80-90% del derma y por lo tanto vendrá a ser el principal constituyente del cuero. El colágeno se compone principalmente de tres aminoácidos que son: glicina, prolina e hidroxiprolina.

En el colágeno se presenta una configuración de la cadena polipeptídica en la que 3 hélices se entretrejen y forman un trenzado de tres cordones. Este modelo se atribuye a la presencia de glicina en cada tercera posición de la cadena, lo que permite que la prolina y la hidroxiprolina, más voluminosas, puedan encajar en el trenzado de tres hélices y que se forme un puente de hidrógeno en las unidades de glicina. El triple trenzado se refuerza aún más por la formación de puentes de hidrógeno entre unidades de hidroxiprolina, y el mayor contenido en hidroxiprolina hace al colágeno más resistente a la descomposición térmica.

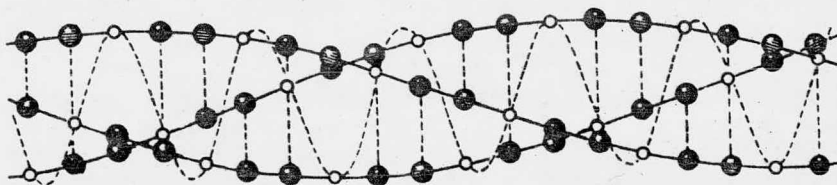


fig. 17. Molécula del colágeno. Hélice de triple trenzado.

Entre las propiedades del colágeno, se citarán las siguientes: es insoluble en agua fría y en ácidos y bases diluidos, pero es atacado por agua caliente a 60°C , observándose un encogimiento de las fibras y una mayor elasticidad de las mismas (temperatura de contracción). Prolongando el calentamiento o aumentando la temperatura, el colágeno se disuelve y al dejarse enfriar la solución, solidifica y se obtiene la cola.

La disolución del colágeno también depende del pH en que se encuentre, según concluyeron Veis y Cohen (71), quienes encontraron que en el rango de pH de 5.75 (punto isoeléctrico) a 4, el colágeno no se hincha y no había diferencia en la rapidez de solubilización, pero a pH de 3, el hinchamiento era evidente y la solubilización aumentaba. Esta relación entre el pH, el hinchamiento y la solubi-

lidad, ha sido discutida por otros investigadores; por ejemplo, --- Highberger (25) encontró que, a 25°C y pH de 2, se disolvía alrededor del 3% del colágeno en la piel, en 48 h, pero a pH de 6 se disolvía menos del 0.5% en el mismo lapso de tiempo.

La capacidad de combinación del colágeno con grupos aniónicos o catiónicos, parece deberse a su degradación. Veis y cohen (72) --- mencionan que, a un pH de 2.2, un colorante aniónico (Naranja-G) se combina cuantitativamente con los grupos catiónicos libres de la --- proteína si la concentración del colorante es suficientemente alta; sin embargo, a bajas concentraciones de colorante, el grado de combinación depende únicamente de éstas, siendo mayor la afinidad tanto mayor se la degradación del colágeno. Asimismo, otro colorante, --- de naturaleza catiónica (Safranina-O), y a pH de 11.5, se combina --- con el colágeno en proporciones cada vez mayores según aumenta la --- degradación del colágeno.

En este capítulo se hizo mención al contenido de minerales y de agua en la piel y también se discutió la formación de aniones y cationes proteínicos según el pH de la solución; estos tres factores están interrelacionados en los fenómenos de hidratación e hinchamiento del colágeno, como se explica a continuación:

Una variación del pH desde el punto isoelectrico, aumenta la hidratación del colágeno porque las moléculas de agua dipolares son atraídas y orientadas por la molécula de colágeno según la carga e intensidad del campo eléctrico que las rodea; la atracción de moléculas de agua produce el hinchamiento del colágeno. En general, se produce un mayor hinchamiento con los ácidos y bases monobásicos (HCl, NaOH) que con los divalentes (H₂SO₄, Ca(OH)₂); también, a un pH determinado, los ácidos débiles producen mayor hinchamiento que los fuertes. El hinchamiento puede producirse también por la formación de sales de la base o el ácido con las moléculas protéicas.

Los anteriores son efectos puramente ácido-básicos, pero la hidratación e hinchamiento del colágeno también pueden modificarse mediante diversas sales neutras; de este modo, se ha establecido una serie para indicar la capacidad de algunos iones de producir el hinchamiento del colágeno. Dicha serie, denominada "serie liotrópica de Hofmeister", comienza con los iones que producen máxima hidratación y termina por los que causan deshidratación, y es la siguiente para un pH casi neutro o ligeramente ácido:

ANIONES $SCN^- > I^- > Br^- > NO_3^- > Cl^- > CH_3COO^- > HPO_4^{=} > SO_4^{=} > Tartrato > Citrato$

CATIONES $Li^+ > Na^+ > K^+$

Mayor hidratación.

Cuando se tiene un medio alcalino, o concentraciones muy altas o muy bajas de electrolitos, la sucesión de iones se invierte, es decir, los iones antes hidratantes, ahora serán deshidratantes. También hay que hacer notar que, en un medio ácido, la hidratación se debe principalmente a los aniones mientras que, en medio alcalino, la hidratación es atribuible a los cationes.

Un cuadro más completo respecto a la hidratación del colágeno puede obtenerse atendiendo a los siguientes puntos:

1.- Cuando prevalecen grupos polares electropositivos, como generalmente ocurre en los medios acuosos neutros o ligeramente ácidos, los aniones son atraídos del medio; de aquí su papel preponderante en relación a los diversos efectos de las sales a estos valores de pH.

2.- Para iones de igual valencia, entre menor sea el ión más intenso será su campo eléctrico; un campo eléctrico más intenso origina que los iones menores retengan una mayor cubierta de agua.

3.- Cuanto más delgada sea la cubierta de agua alrededor de un ión atraído por la proteína, más intensa será la adsorción entre uno y otra, y el ión tendrá más eficacia para causar el hinchamiento. Dado que, por un lado, a pH's cercanos a la neutralidad el efecto salino del colágeno se debe a los aniones, y por otro lado, los aniones más voluminosos tienen un menor campo eléctrico y consecuentemente los rodea una capa de agua más delgada, se deduce que los aniones de mayor tamaño son los principales causantes del hinchamiento del colágeno a este pH.

4.- Por otra parte, los cationes pequeños retienen una gran cantidad de agua como combinación de sal y agua (acuócido), en donde el catión es rodeado por una densa capa de agua, con los hidrógenos del dipolo acuoso orientados hacia el exterior. Esto significa que son los cationes los que llevan virtualmente toda el agua que se mueve junto con la sal, y pueden causar un elevado grado de hidratación.

5.- Cuando en la fase acuosa hay un electrólito que retiene mucha agua, la proteína, en vez de ser hidratada, puede sufrir deshidratación.

La importancia de los puntos mencionados reside en la combinación de los efectos indicados en los puntos 3 y 4, es decir, el efecto de la sal como un todo, o la combinación de iones en un "par iónico", sobre la hidratación e hinchamiento del colágeno. Por ejemplo, si se emplea yoduro de litio, se producirá una gran hidratación porque el catión litio se rodea de una gran cantidad de agua debido a su pequeñez, mientras que el anión yoduro apenas está rodeado de agua y transporta la sal y el agua hacia la proteína.

La reticulina es otra proteína de la piel, y se asemeja mucho al colágeno, compartiendo con éste gran número de reacciones coloridas,

pero algunas tinciones específicas diferencian una proteína de la otra, particularmente la tinción con sales de plata; el colágeno no se combina, mientras que la reticulina las reduce, apareciendo una coloración característica entre café oscuro y negro.

Las fibras reticulares aparecen en casi todos los tejidos conectivos como una tramazón de finas fibrillas; el nombre reticulina, aplicado a una proteína específica de la cual se supone que consisten las fibras reticulares, se deriva de esta característica. A través del tiempo, se ha supuesto que las fibras reticulares representan una etapa preliminar en el desarrollo de las fibras colágenas porque la proporción de reticulina a colágeno va disminuyendo con la edad del individuo.

Estudios histológicos de la corteza renal de humanos jóvenes muestran que ésta consiste casi totalmente de reticulina, la cual tiene una estructura membranosa consistente en una tramazón de finas fibrillas sumergidas en una matriz amorfa y dispuestas al azar. Los estudios de difracción de rayos X de dicho material, producen modelos semejantes a los del colágeno, con pequeñas diferencias atribuibles al material amorfo que acompaña a la reticulina.

La composición aminoácida general de la reticulina es similar a la del colágeno con algunas diferencias, por ejemplo, un menor contenido de alanina, glicina y prolina. Es de esperar que las propiedades de la reticulina sean semejantes, aunque no iguales, a las del colágeno; de hecho, las fibrillas se descomponen en el agua hirviendo, aunque la matriz amorfa es estable a este tratamiento y a los ácidos en ebullición; sin embargo, la matriz se disuelve al hervirla en NaOH 1 N. Por otra parte, las soluciones obtenidas por ebullición en agua, no producen un gel al enfriar.

En suma, las investigaciones efectuadas hasta el momento sugieren que las fibras reticulares son esencialmente similares a las fi

bras colágenas, y que las diferencias observadas tanto en su composición química como en su comportamiento físico y químico se deben primordialmente a la asociación del material reticular con el material rico en carbohidratos de la substancia basal; todavía se desconoce la manera en que se efectúa tal asociación.

La elastina constituye las fibras elásticas amarillas del tejido conectivo. Sus principales constituyentes son: glicina, alanina, prolina, y valina. Se presenta en pequeña cantidad en la piel, principalmente en la capa granular. Las propiedades de la elastina son muy diferentes a las del colágeno, por ejemplo, tiene gran elasticidad (de ahí su nombre); es muy resistente al agua y puede ser hervida sin transformarse en gelatina; es mucho más resistente que el colágeno a los ácidos, álcalis y enzimas proteolíticas. Sin embargo la elastina es soluble en ciertos fermentos tales como los jugos pancreáticos, que contienen una enzima que la ataca específicamente a un pH óptimo entre 8.7 y 9.2; tal enzima es llamada elastasa. La elastina es destruida rápidamente por todos los gérmenes de fermentación y putrefacción, lo que se aprovecha en una operación de preparación para el curtido que es el "rendido", y cuyo efecto es suavizar el cuero al destruir las fibras amarillas precisamente.

Aquí se cierra el primer capítulo de este trabajo, no sin antes hacer la aclaración de que todos los puntos del mismo fueron vistos de una manera muy generalizada, ya que es evidente, por ejemplo, que hay diferencias histológicas más o menos marcadas entre las distintas especies animales y entre individuos de una misma especie, de acuerdo al sexo, edad e incluso su medio ambiente y estado de salud.

Cap. II

LA LIGNINA Y LOS LIGNOSULFONATOS.

La lignina es, después de la celulosa, el principal componente de la madera. El término lignina se empleaba ya a principios del siglo XIX, si bien designaba a la sustancia de la madera en sí, y posteriormente se aplicó a toda la porción no celulósica. Posteriores investigaciones llevaron a la identificación de diversas sustancias en esta porción no celulósica, tales como carbohidratos, taninos, resinas y otros compuestos orgánicos, y el residuo siguió denominándose lignina, hasta que los investigadores reconocieron que tal residuo contenía un grupo de sustancias íntimamente relacionadas, tal vez un polímero de una molécula definida de lignina. Aún actualmente lignina es un término que se aplica a un residuo y en los análisis de pulpa celulósica todo el material insoluble en ácido sulfúrico al 72% recibe tal nombre.

Por otra parte, muchos productos derivados de la madera se designan como lignina, acostumbrándose añadir a tal nombre términos auxiliares indicativos del origen o método empleado para su preparación.

Existen dos métodos generales de laboratorio para el aislamiento de la lignina: el de Klason, que disuelve la celulosa con disolventes tales como ácido sulfúrico al 72% o ácido clorhídrico sobre saturado (42%), dejando la lignina como un residuo insoluble; el otro método es tratar la madera con disolventes que ataquen la lignina, tales como sosa alcohólica o acuosa a temperaturas entre 170 y 180 °C, para así extraer la lignina que se precipita posteriormente con un ácido. Ninguno de estos métodos aísla la lignina en su forma original en la madera. Se han empleado también disolventes orgánicos, principalmente alcoholes como metanol, butanol y --

dietilén glicol en presencia de HCl anhidro; al parecer esto produce menos cambios en la molécula de lignina, por lo que se ha denominado al material aislado "lignina nativa" o "protolignina".

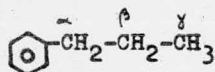
La lignina nativa pertenece definitivamente a la clase de los polímeros de alto peso molecular. Se desconoce la forma de la molécula, pero se sabe que no es lineal. Está compuesta por varias --- fracciones disímiles que difieren en tamaño molecular, estructura química y color. También se desconoce su peso molecular, pero en la industria papelera se toma un valor de 840 como base para hacer cálculos, y la mayoría de los valores reportados para ligninas nativas y alcalinas varían entre 800 y 10 000, si bien se tienen valores mucho más altos para los lignosulfonatos.

Un típico análisis elemental de la lignina en las dos principales clases de madera se muestra en la tabla 1.

TABLA 1.

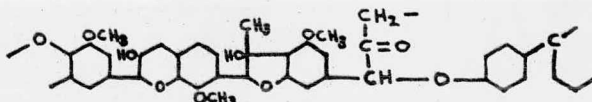
ESPECIE	C%	H%	O%	-OCH ₃
CONIFERAS (MADERAS SUAVES)	63.8	6.3	29.9	15.8
ANGIOSPERMAS (MADERAS DURAS)	59.8	6.4	33.7	21.4

La mayoría de los investigadores piensan que la molécula de -- lignina contiene un núcleo aromático ya que, al ser degradada por fusión alcalina, destilación destructiva, reducción catalítica, -- etc., se obtienen derivados del benceno tales como catecol, vainillina, siringaldehído, etc.. La presencia de un núcleo bencénico -- es apoyada también por experimentos sobre hidrogenación de la lignina, en los que se han obtenido 1 propil-4 ciclohexanol, 1 propil 3,4 ciclohexanodiol, y 3-(4- hidroxil- ciclohexil)-1 propanol. La -- unidad fundamental de la lignina parece ser pues, n- propil bence-- no,

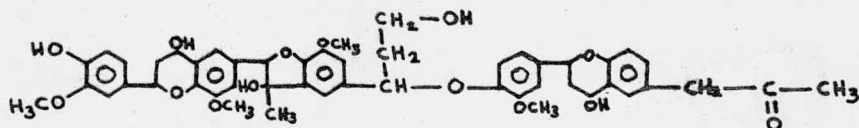


y los grupos y uniones predominantes en la molécula de lignina se suponen ser uniones aril-propil-éter en el carbono β de la cadena lateral.

Hay evidencias de que la lignina es un polímero muy ramificado o de encadenamiento cruzado, y aunque la información disponible al presente no permite establecer una estructura definida, se han sugerido algunas que han permitido entender algunas de sus propiedades. Así, Freudenberg propuso la siguiente:



en tanto que Brauns propuso esta otra, un poco diferente:



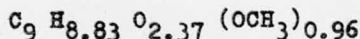
De esta última se ve que la lignina tiene varios grupos reactivos, ya que cada una de las unidades básicas estructurales de 840-

está compuesta por cinco bases de fenil propano y contiene 4 grupos oxhidrilo (3 alifáticos y 1 fenólico), 4 grupos metoxilo y 1 grupo carbonilo. Las unidades de fenil propano de la lignina, están ligadas por uniones entre carbonos tanto alifáticas como aromáticas, y por uniones éter.

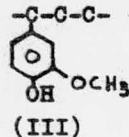
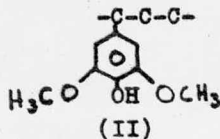
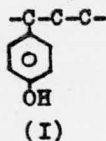
La reactividad de la lignina se debe principalmente a los grupos oxhidrilo, ya que todos ellos pueden ser acetilados o alquilados, y además el oxhidrilo fenólico puede reaccionar con álcalis.

Se cree generalmente que no existen grupos carboxílicos ni aceto en la molécula de lignina, pero se ha establecido definitivamente la presencia de grupos metoxilo ($-O-CH_3$).

Del análisis elemental y del contenido de metoxilos, la fórmula empírica para la lignina de coníferas, basada en una unidad de fenil propano (C_6-C_3), es:

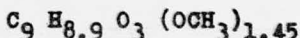


con un peso molecular de 184 para el monómero. Se supone, aunque no se ha comprobado, que la lignina de coníferas contiene alrededor de 14% de unidades p-hidroxi-fenil propano, 7% de unidades siringilpropano, y 79% de unidades guayacil propano (estructuras I, II y III, respectivamente).



Esto explicaría la presencia de un grupo metoxilo por cada unidad de fenil propano en el polímero; el peso molecular promedio se cree que es superior a 10 000.

La fórmula empírica de una unidad de fenil propano en lignina de maderas duras, se supone que es:



con un peso molecular de 210 para el monómero. Parece que hay 3 -- unidades siringil propano por cada 2 de guayacil propano en el polímero, y que el peso molecular promedio de la lignina de maderas duras no pasa de 5 000. En todo caso, se ha concluido que deben -- unirse cuando menos 20 unidades distintas de guayacil propano para representar una molécula típica de lignina.

En cuanto a sus propiedades químicas, las ligninas son esencialmente insolubles en agua, disolventes orgánicos, y aun en ácido sulfúrico. Pueden oxidarse para producir alrededor del 25% de -- aldehidos aromáticos, y reaccionan con bisulfito de sodio, hidrosulfuro de sodio y ácido tioglicólico (HS-CH₂-COOH).

Se ha mencionado que, debido a la gran variedad de fuentes y -- métodos de extracción, existen muchas ligninas; pero comercialmente se obtienen principalmente como subproductos de los procesos -- para la obtención de pulpa celulósica, y por tanto se clasifican -- en:

Ligninas de sulfito o sulfíticas.

Ligninas alcalinas.

Las ligninas alcalinas se dividen a su vez, en:

Ligninas al sulfato.

Ligninas a la sosa.

De esta clasificación, las que interesan en este trabajo son las ligninas sulfíticas, provenientes del licor sulfítico de desecho y constituidas por ácidos lignosulfónicos y lignosulfonatos.

Sin entrar en detalles del proceso de la pulpa celulósica al sulfito, será descrito mencionando que en él se trata la madera con una solución bisulfítica de calcio, sodio, magnesio o amonio, y un exceso de SO_2 acuoso; a presión y alta temperatura. La lignina presente en la madera se sulfona y se solubiliza.

Durante la digestión de la madera, únicamente una parte de las unidades de la lignina puede reaccionar con el sulfito-bisulfito, apareciendo en los licores residuales fracciones de ácidos lignosulfónicos con diferentes contenidos de azufre. Las fracciones de bajo peso molecular contienen alrededor de 8 a 10% de azufre en la molécula orgánica, en tanto que las de alto peso molecular no tienen más que 5 a 6% de azufre. El peso molecular varía grandemente desde 200 hasta varios miles. Hay aproximadamente un grupo solubilizante $-\text{SO}_3\text{H}$ por cada dos núcleos aromáticos, como puede observarse en los datos de la tabla 2.

TABLA 2.

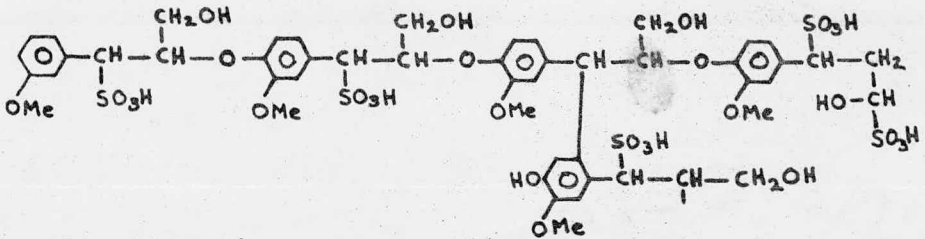
PROPIEDADES DE LOS LIGNOSULFONATOS DISUELTOS Y RESIDUALES EN LA PULPA DE MADERA.

	S/OMe	OH fenólico.		Peso molecular
		total	condensado	
LSA [‡] disuelto	0.4-0.55	0.17-0.37	0.0-0.03	4 000-40 000
LSA residual	0.25-0.40	0.15-0.18	0.12-0.15	60 000-110 000

[‡] LSA = ácido lignosulfónico.

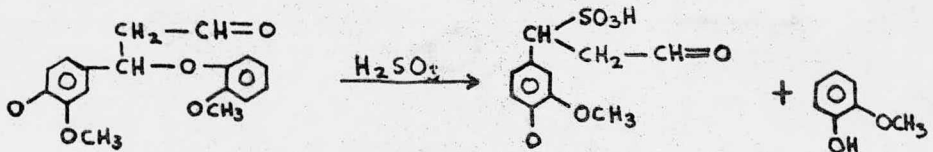
La molécula de ácido lignosulfónico puede considerarse como una cadena de anillos bencénicos unidos por enlaces tipo éter y

por cadenas lineales de tres carbonos alifáticos, formando unidades de 10 carbonos, del tipo fenil propano, unidas entre sí por los enlaces tipo éter. El núcleo aromático puede o no soportar grupos metoxilo, como se ve en la figura:



La sulfonación es una reacción en la que sólo unas pocas de las uniones originales en la lignina son hidrolizadas, y el grado de reacciones secundarias formadoras de uniones es bajo. Los pesos moleculares de los lignosulfonatos aislados varían entre 10^4 y 4×10^4 , y se han obtenido fracciones de alto peso molecular con valores hasta de 10^5 .

En los ácidos lignosulfónicos, el grupo sulfónico no está unido directamente al anillo aromático, sino que se encuentra en las cadenas laterales, posiblemente sobre el grupo metileno adyacente al núcleo que forma la vainillina; el siguiente esquema representa la adición de sulfito a la molécula de lignina:



La presencia del grupo sulfónico es determinante en las propiedades de solubilidad y en el comportamiento frente al colágeno ya que la alta polaridad de dicho grupo hace a la macromolécula soluble, y los grupos fenólicos que caracterizan a los taninos y les confieren sus propiedades curtientes, se encuentran en muy poca

cantidad en los ácidos lignosulfónicos; se considera que existe -- aproximadamente una función fenólica por cada 5 a 10 unidades de - lignina (grupos de 10 carbonos).

Los ácidos lignosulfónicos y lignosulfonatos, no poseen real-- mente propiedades curtientes, pero se fijan bien sobre el colágeno y pueden emplearse como curtientes auxiliares de la curtición vege-- tal, debido a su carácter de macromolécula aniónica de gran solubi-- lidad; se emplean como retardantes de la fijación del tanino en -- las primeras etapas de la curtición, y como agentes acidificantes, o simplemente se emplean como carga en las mezclas de recurtido. A pesar de no tener poder curtiente, han reemplazado a los taninos - vegetales en proporciones hasta del 30% sin que disminuya la cali-- dad de la piel obtenida, y en casos de escasez se han empleado ma-- yores proporciones debido a su bajo costo.

Un estudio efectuado por Baum (3), produjo interesantes resul-- tados respecto a las propiedades curtientes de los lignosulfonatos. Sus conclusiones fueron las siguientes:

" Los lignosulfonatos pueden emplearse en combinación con ---- otros curtientes para substituir a curtientes vegetales más caros, y si se les emplea en un precurtido, para después recurtir con ve-- getales, pueden usarse mayores cantidades de lignosulfonatos, ade-- más de poderse eliminar el despiclado y obtener un curtido rápido- y parejo. Por otra parte, las pieles curtidas al cromo pueden ser- recurtidas ya sea con puro lignosulfonato o con una mezcla de lig- nosulfonato y curtientes vegetales, dependiendo del grado de curti- do que se desee; en cualquier caso, el engrasado procede normalmen- te siempre que se emplee un lignosulfonato monovalente."

La fijación de los ácidos lignosulfónicos y lignosulfonatos so-- bre el colágeno, depende de la función sulfónica principalmente. - Los grupos sulfónicos se combinan estequiométricamente con los gru

pos básicos de la proteína en la piel, la máxima combinación dependiendo de la cantidad de grupos catiónicos libres del colágeno, es decir, la combinación será función del pH. De este modo, el colágeno no desaminado tiene una menor capacidad de combinación, y si los grupos básicos de la piel se han saturado previamente con curtientes del tipo de los sintanos auxiliares (sulfoácidos aromáticos), no se combinará con los lignosulfonatos.

La fijación de los lignosulfonatos sigue un mecanismo iónico, y no depende del grado de peptización del colágeno ni de la actividad de las uniones peptídicas. La piel fija más lignosulfonato entre menor sea el grado de sulfonación; sin embargo, esto no explica totalmente la combinación entre la piel y el lignosulfonato, ya que los lignosulfonatos de más alto peso molecular se fijan incluso mejor que los curtientes o taninos vegetales. Según Freudenberg, las propiedades curtientes de los lignosulfonatos se deben a los siguientes hechos:

1.- Los grupos oxhidrilo fenólicos están repartidos en la molécula o partícula, a grandes distancias; además de la presencia del grupo $-SO_3H$, los ácidos lignosulfónicos se distinguen de los curtientes naturales por la escasez de oxhidrilos fenólicos.

2.- La solubilidad de los ácidos lignosulfónicos es una solubilidad coloidal y se debe solamente a los grupos sulfónicos, los que tienen de por sí un poder curtiente que se ve aumentado por el alto peso molecular del resto de la molécula.

3.- Los oxhidrilos secundarios y terciarios contribuyen a la solubilidad y posiblemente también a la penetración del material en la piel, si bien pueden ser causantes del comportamiento hidrofílico de las pieles obtenidas al curtir con lignosulfonatos únicamente.

4.- El poder de penetración también se debe a la alta polaridad del grupo sulfónico, así como al hecho de que se encuentran -- distintos tamaños de partícula. Las partículas pequeñas penetran en la piel con mayor rapidez y facilitan la penetración de las partículas mayores.

5.- Al igual que los curtientes vegetales, el ácido lignosulfónico puede sufrir condensaciones y es muy probable que posteriormente se efectúe sobre la fibra un agrandamiento de la partícula y una mejor combinación con la piel.

Todo parece indicar que se obtiene un mejor material curtiente si se separa el lignosulfonato de mayor peso molecular y menos sulfonado, del resto de los constituyentes del licor sulfítico de desecho. El grado de curtido obtenible con lignosulfonatos está de terminado por el pH a que se efectúa la curtición y por el grado de sulfonación. En las condiciones normales de curtido (pH entre 3 y 4.5), se puede tener un grado de curtido de 25 a 30 con los lignosulfonatos fraccionados, mientras que los lignosulfonatos de un licor sulfítico no tratado, es decir, tal como se obtiene de la digestión de la madera, sólo producen un grado de curtido entre 12 y 17, lo que se debe a su mayor grado de sulfonación que, en consecuencia, disminuye el peso de combinación del material. Se ha establecido que los lignosulfonatos en los licores sulfíticos son polímeros constituidos por unidades propil-guayacilo, las cuales varían en el grado de polimerización y sulfonación, en forma de sal de calcio generalmente. Estos lignosulfonatos de calcio no son muy adecuados para emplearse en curtición; pueden ocasionar problemas en la operación de engrasado posterior al curtido en sí, debido a que rompen las emulsiones engrasantes. Por eso es aconsejable ---- transformarlos en lignosulfonatos monovalentes, generalmente de ---sodio, mediante el tratamiento con cal, que precipita los lignosulfonatos de calcio; tratando este precipitado con ácido sulfúrico, -precipita el calcio y queda libre el ácido lignosulfónico, el cual

puede hacerse reaccionar con sosa y formar los lignosulfonatos correspondientes. Este tratamiento con bases alcalinas produce además la desulfonación del producto.

Cap. III

OPERACIONES DE PREPARACION PARA EL CURTIDO.

Las operaciones que se efectúan en los procesos de curtido, -- pueden dividirse como operaciones de precurtido o preparación para el curtido y operaciones curtientes propiamente dichas.

La primera clasificación comprende las operaciones de: selección y recorte de las pieles, remojo, encalado, depilado, descarnado, rendido y pielado. Una vez llevadas a cabo todas estas operaciones, las pieles pueden pasar a ser curtidas mediante cualquiera de los dos tipos principales de proceso, es decir, curtido al romo o curtido vegetal, o bien por curtido mixto.

Antes de proceder a describir cada una de las operaciones de preparación, así como las características de los curtidos al romo, vegetal y mixto (que se estudiarán en otros capítulos), es necesario hacer mención aparte de la primera operación que se debe realizar con objeto de preparar las pieles y evitar su descomposición. -- Tal operación responde al nombre de curado de la piel, que consiste en la reducción de la humedad de la misma.

Existen dos maneras de curar la piel:

- A).- Salamiento en verde o verde salado.
- B).- Curado en salmuera.

En el salamiento en verde se esparce sobre la piel, por el lado de la carne, una cantidad de sal aproximadamente igual al peso de la piel húmeda. La sal absorbe la humedad, y se forma una salmuera que es reabsorbida por la piel hasta quedar saturada de ella.

En el curado en salmuera, las pieles frescas se ponen directamente en contacto con una salmuera saturada, en un gran recipiente. En las horas iniciales de proceso, se proporciona agitación mecánica durante períodos de unos pocos minutos y posteriormente se dejan reposar las pieles en la salmuera hasta completar 20-22 horas en total, ya que para entonces la salmuera ha penetrado completamente y se considera que las pieles están totalmente curadas. Las pieles curadas de este modo, tienen una distribución de sal más uniforme y quedan más húmedas que las verde saladas; también tienen la ventaja de estar más limpias y no presentar manchas, así como ser más durables en condiciones adversas.

El curado no es absolutamente necesario para el curtido de las pieles. En algunas partes se emplean pieles frescas, siempre y cuando éstas se hayan tratado durante un corto tiempo con una solución de NaCl al 5% para remover algunas de las proteínas no fibrosas, albúminas, globulinas y mucoides.

Una vez curadas las pieles, se acostumbra adicionarles polvos-insecticidas por el lado del pelo, a fin de evitar el ataque de insectos, y posteriormente son dobladas con el pelo hacia adentro de modo que puedan hacerse bultos en los cuales la carne de una piel está en contacto con la carne de otra piel, favoreciendo la acción de la sal. Estos bultos pueden ser almacenados por períodos relativamente largos; las pieles verde saladas se almacenan durante un mes, generalmente; almacenándolas a temperaturas entre -1 y -2 °C, las pieles curadas pueden preservarse durante años, con el único inconveniente de la aparición de algunas manchas.

Ya en la tenería, las pieles se someten a la primera operación preparatoria para el curtido, que es el remojo.

La operación de remojo bien puede denominarse lavado, ya que lo que se pretende con ella es eliminar la suciedad y otros mate--

riales extraños (p. ej. insecticidas) y algo de sal que traigan -- las pieles; además, al humedecerse, las pieles recobran la elasticidad perdida en el curado, quedando listas para el procesamiento posterior.

El remojo se hace primero en un tambor con ranuras y girando lentamente, al cual se le alimenta agua por una boquilla, y el --- agua sucia sale por las ranuras del tambor. Este remojo se efectúa a baja velocidad porque, como las pieles por lo general están secas y tiesas, un movimiento excesivo ocasiona que se rompan las fibras y el cuero queda flojo y con poca resistencia. Aquí se remueve una parte de la sal de curado hasta una proporción que no interfiere con el depilado posterior; la sal no se elimina completamente para que el remanente forme una solución salina, la cual disuelve las proteínas globulares entre las fibras, permitiendo su separación y mejorando las características físicas del cuero.

Después de remojarlas en el tambor ranurado, las pieles se pasan a otro tambor completamente cerrado, o a un tanque de reposo o provisto de agitación (paletos), donde se humedecen totalmente. En este remojo se acostumbra añadir agentes suavizadores alcalinos -- tales como Na_2S , Na_2S_2 , Na_2CO_3 , que también son agentes depiladores, por lo que empieza algo de ataque al pelo, así como desinfectantes para destruir las bacterias que pueda llevar la piel. La relación de baño (peso de agua a peso de piel) en esta operación, es de 4 partes de agua por una de piel, para pieles verde saladas; si se manejan pieles secas, como las de cabra y borrego, es preferible una relación de 8 a 1.

En cuanto se ha completado la operación de remojo, las pieles se pasan a un baño de agua de cal. Esta es la operación llamada -- "pelambrado" o encalado, y tiene por objeto aflojar el pelo y la carne, así como hinchar las fibras y separar las fibrillas. Esta operación también acondiciona las pieles para las operaciones pos-

teriores de rendido, piclado y curtido.

En el encalado, la piel toma agua y la fija (liga), con lo que se hincha y engrosa, pudiendo reaccionar con los álcalis empleados, dando origen a diferentes proteínatos; el álcali en exceso reacciona con el pelo y lo degrada. La denominación de encalado se debe a que usualmente las pieles se ponen en contacto con cal hidratada - (10 a 12% del peso de la piel). Si se emplea esta proporción de cal, el pelo tarda aproximadamente una semana en aflojarse, por lo que se adicionan sulfuros, aminas o cianuros, con el fin de reducir el tiempo de depilación.

Un factor importante en esta operación es la temperatura: se aconseja un rango de 20 a 25 °C, pero pueden emplearse temperaturas inferiores (10-15 °C); de ninguna manera debe trabajarse a temperaturas mayores de 27 °C, porque puede ocurrir la desnaturalización (destrucción) del colágeno.

Ya que el pelo se ha aflojado lo suficiente, se sacan las pieles del tambor y se procede a su depilación. El depilado puede hacerse manual, química o mecánicamente.

Cuando se depila químicamente, se ponen las pieles en paletos-agitándose, conteniendo soluciones fuertes de Na_2S ; en este caso, el pelo se destruye parcial o totalmente y no puede recuperarse como subproducto.

En el depilado mecánico, las pieles se hacen pasar por máquinas depiladoras especiales, donde se remueve la mayor parte del pelo; el pelo restante se quita a mano en los bancos de ribera.

Después de quitar el pelo a las pieles, se procede al descarnado de las mismas. Esta operación es una de las más importantes.

El descarnado también puede ser mecánico o a mano. En el primer caso, las pieles se pasan por una máquina con cuchillas en espiral; cuando se efectúa a mano, se realiza en los bancos de ribera por personal muy especializado. El objeto de la operación de descarnado es remover el tejido adiposo y cualquier porción de carne o músculo que todavía tenga la piel, para obtener una superficie uniforme y limpia. Los desperdicios obtenidos se venden como materia prima para la fabricación de cola. Algunos curtidores, hacen un descarne después del ramojo y antes del encalado, con el fin de lograr una penetración más uniforme de la cal.

Después de haber sido depiladas y descarnadas, las pieles se lavan con agua y se les somete a la operación de rendido. Esta operación cumple varias funciones, tales como disminuir la hinchazón de las fibras; suavizar el grano de la piel; y dispersar las proteínas interfibrilares; pero la más importante, sin duda, es modificar el colágeno de tal forma que lo hace apto para el curtido. Tal modificación consiste básicamente en la peptidización del colágeno, la cual se refleja en las características del cuero terminado, tales como: cuerpo, tersura, elasticidad, etc.

El rendido consiste en neutralizar la alcalinidad de las pieles empleando sales amortiguantes tales como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o NH_4Cl , en combinación con la acción de la tripsina, que es una enzima proteolítica. La enzima actúa removiendo algunas de las proteínas desnaturalizadas que unían las fibras de la piel, mientras que la sal de amonio neutraliza la cal y disminuye el hinchamiento producido por el encalado, dejando las pieles suaves y flexibles.

Antiguamente, antes de reconocerse la acción enzimática, el rendido de las pieles se hacía con excremento animal; ahora se dispone de productos químicos compuestos por una enzima (obtenida del páncreas, de bacterias proteolíticas u hongos), y cloruro o sulfato de amonio. La elección de uno de estos sistemas de rendido de-

pende de las operaciones previas al mismo, y del curtido y engrase posteriores. Debe tenerse mucho cuidado al desintegrar las fibras de elastina, con objeto de evitar cualquier endurecimiento de los nódulos fibrosos del cuero; ésto se logra haciendo el rendido con enzimas, las que tienen un efecto desintegrador sobre la elastina.

Al desencalar, lo que normalmente se efectúa al mismo tiempo que el rendido, se deben tomar medidas para eliminar la cal completamente. Por lo tanto, es esencial que los cueros se laven perfectamente y se escurran cuidadosamente después del encalado y del --rendido.

Cuando ya se terminó de rendir, las pieles se lavan con agua y si se van a curtir al cromo se les somete a la operación de piclado.

En la operación de piclado, se tratan las pieles con una solución de ácido sulfúrico y sal, agitándose en tambores. Las concentraciones de sal y ácido varían según la piel de que se trate; como término medio se emplean cantidades del 12.5% de sal, y 1.5% de ácido en pieles de cabra y borrego, basadas en el peso de la piel, y la relación de solución a peso de piel es de 2 : 1 y de 1 : 1, - en cada caso.

Theis y Goetz (68) establecieron los rangos de las variables - de esta operación empleando pieles con un 65% de agua, necesarios- para lograr un piclado satisfactorio, y reportan los siguientes --valores:

H_2SO_4 (basado en el peso) : 1.25 - 1.75%.

NaCl (en el equilibrio) : 2.5 - 3.5%.

Tiempo necesario : 8 - 24 h

Otro estudio, hecho por Stubbings (29), comparando los diferentes métodos de piclado practicados por los curtidores, demostró -- que en realidad, esta operación no tiene influencia directa sobre las propiedades del cuero, es decir, no afecta la apariencia ni la fuerza del grano; la tersura; uniformidad; calidad de la fibra, -- etc. No obstante, el piclado ayuda a la conservación temporal, y -- las pieles pueden mantenerse en este estado por largo tiempo. Parece ser que la verdadera razón de esta operación, es preparar las -- pieles para el curtido al cromo, ya que la carga negativa existente en el colágeno de la piel rendida, es reemplazada por una carga positiva capaz de ligar su equivalente de iones sulfato.

Cap. IV

EL CURTIDO AL CROMO; CARACTERISTICAS.

El descubrimiento del curtido al cromo, se debe a Knapp en --- 1858, quien observó que podía obtenerse el cuero mediante el trata miento de las fibras con sulfato de cromo básico. Sin embargo, el primero en aplicar los compuestos de cromo a la obtención en esca la comercial del cuero, fué Schultz, quien en 1884 patentó el pro- ceso de curtido en dos baños. Posteriormente, en 1893, Martin De-- nnis patentó el proceso a un baño, que es el método más comúnmente empleado en la actualidad para el curtido al cromo.

Como en casi todos los procesos de curtición, el curtido al -- cromo se desarrolló antes de llegar al conocimiento de los princi pios químicos en que se basa, es decir, la aplicación práctica ha- ido delante de la teoría. En este capítulo se estudiará la química del cromo, particularmente en lo que concierne a la formación de - o complejos, como se presentan en el proceso a un baño; se estudia-- rán también las características del cuero curtido al cromo; la ma- nera en que se efectúa en la práctica y el equipo utilizado; final mente, se revisarán las teorías concernientes al mecanismo de la - curtición al cromo.

El cromo, químicamente hablando, está situado en el grupo VIa- de la tabla periódica; tiene un número atómico de 24, y una confi- guración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$.

El cromo puede perder dos electrones para formar compuestos -- cromosos; puede perder tres electrones para formar compuestos cró- micos; y también puede perder seis electrones para formar los cro- matos. Los compuestos cromosos, se oxidan muy fácilmente, y por -- esto no son útiles en los procesos de curtición. Los compuestos --

crómicos, incluyen las sales básicas de cromo, que son las más empleadas en el proceso de curtido a un baño. Los cromatos se emplean en el proceso a dos baños, pero también pueden emplearse en la preparación de licores para el proceso a un baño.

La química de los compuestos crómicos, se basa en su tendencia a formar uniones covalentes coordinadas. Una covalencia coordinada se forma por el compartimiento de un par electrónico entre dos átomos, siendo uno sólo de ellos el que aporta dicho par electrónico. Este tipo de unión, no involucra una ionización o un desplazamiento de electrones, como ocurre en la electrovalencia o en la covalencia.

El cromo, siendo un elemento de transición, tiende a aceptar electrones para llegar a una configuración electrónica de gas inerte y por lo tanto, un átomo central de cromo puede fijar otros grupos mediante una covalencia coordinada, dando origen a gran variedad de iones complejos. Normalmente, el número de grupos unidos al átomo central es de 6, y se denomina el número de coordinación, el cual está relacionado con la localización de los electrones en los orbitales atómicos, y con el espacio disponible alrededor del átomo central. Hay una relación entre el número atómico, el número de oxidación y el número de coordinación, cuya interpretación se debe a Sidgwick, quien observó que, para coordinarse con un átomo metálico, otro ión o molécula debían tener cuando menos un par de electrones disponibles; el átomo metálico actúa entonces como receptor del par electrónico cedido por el grupo que se coordina. Así, en la formación del ión complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, cada molécula de agua cede dos electrones (12 en total) y forma 6 uniones coordinadas. El cromo, por su parte, pierde 3 electrones por ionización y toma 12 electrones por coordinación. Entonces, el número de electrones presentes en el complejo será:

Número atómico - electrones perdidos + electrones ganados =
por ionización (No. por coordinación.
de oxidación).

$$24 \quad - \quad 3 \quad + \quad 12 \quad = \quad 33$$

La configuración electrónica de gas inerte más cercana es la del Kriptón, con 36 electrones, o sea que el complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ podría coordinar otros grupos; sin embargo, hay impedimentos estéricos que no permiten una mayor coordinación.

Algunos compuestos, tales como los ácidos dicarboxílicos, aminoácidos y los hidroxiaácidos orgánicos, pueden ceder más de un par electrónico, de diferentes átomos en la misma molécula. Esto resulta en la formación de una estructura anillada estable (quelatos), o bien de cadenas de complejos inorgánicos.

Ciertas sustancias pueden reaccionar en mayor o menor grado con el cromo, para formar complejos. Así, el ión oxhidrilo tiende a penetrar en el complejo de cromo; tal penetración es bastante rápida y puede provocar la formación de puentes "ol" (olación), o de puentes de oxígeno (oxolación). Otras sustancias también pueden reaccionar con el cromo y convertirse en parte integrante del ión complejo, como por ejemplo el ión sulfato. Si se disuelve en agua una sal de cromo de 33% de basicidad, hasta una concentración de 1% de Cr_2O_3 , aproximadamente la mitad del sulfato estará en la solución, y la otra mitad estará coordinada en el complejo de cromo; si en esta solución se introduce otra sustancia con fuerte poder acomplejante, ésta reemplazaría con el tiempo al ión sulfato y contribuiría a la estabilidad del complejo de cromo evitando, o al menos demorando, la precipitación del hidróxido de cromo al subir el pH. Este fenómeno se explica diciendo que el ión coordinante enmascara la solución de cromo y retarda su reactividad. En lo que concierne al curtido, los complejos de cromo altamente enmascara-

dos tienen un poder curtiante bastante bajo.

La adición de un álcali a una solución acuosa de cromo trivalente, precipita el hidróxido de cromo u óxido de cromo hidratado. Esto también sucede con otros metales de transición, como el hierro y el aluminio; sin embargo, el cromo difiere de estos últimos en su comportamiento hacia el grupo oxhidrilo, en que el primer grupo OH^- entrará en combinación con el átomo de cromo trivalente a valores de pH comparativamente bajos, y el segundo y tercer oxhidrilos reaccionan con el átomo de cromo a pH's más altos.

Antes de analizar en detalle los fenómenos citados anteriormente, se definirán los términos "basicidad" y "acidez", como se aplican a una solución de sales de cromo.

En un complejo de cromo, la basicidad puede definirse como el porcentaje de las valencias primordiales totales de los átomos de cromo, que están ocupadas por grupos oxhidrilos. Según esta definición, si cada átomo de cromo contiene un grupo oxhidrilo, la basicidad será de 33.3%; si contiene dos oxhidrilos, el complejo tiene 66.7% de basicidad, etc. El hidróxido de cromo precipitado tiene una basicidad de 100%. En el rango normal del curtido al cromo, esencialmente todos los oxhidrilos presentes en la solución están combinados con el cromo, y por lo tanto la basicidad del complejo es idéntica a la basicidad de la solución.

Se ha dicho que el hidróxido de cromo precipitado tiene un 100% de basicidad; pero el hidróxido de cromo puede representarse indistintamente como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ o $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (básico), y entonces las diferentes sales básicas de cromo tienen una cierta basicidad según sea la cantidad de Cr_2O_3 básico que contengan. Por ejemplo, un cloruro básico de cromo $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ puede representarse como sigue:



donde el primer miembro de la derecha representa el óxido de cromo completamente básico, y el segundo puede considerarse el producto de la reacción entre el HCl y el óxido de cromo ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{ HCl} \text{ ---} \rightarrow 2 \text{ CrCl}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$), y por tanto corresponde al óxido de cromo -- combinado.

Entonces, el índice de basicidad es la relación entre el óxido de cromo completamente básico y el óxido total (que es la suma de óxido básico y óxido combinado), multiplicado por 100; esto es:

$$\text{Índice de basicidad} = \frac{\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ básico}}{\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ total}} \times 100$$

Por su parte, el índice de acidez es la relación entre el óxido combinado y el óxido total:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ combinado}}{\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ total}} \times 100$$

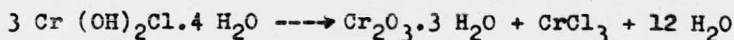
En el caso considerado, de la ecuación (I) se tiene:

1 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ corresponde a 1 equivalente de Cr_2O_3 básico.

4 CrCl_3 corresponde a 2 equivalentes de Cr_2O_3 combinado.
 en total, 3 equivalentes de Cr_2O_3 ,

y el índice de basicidad es $1/3 \times 100 = 33\%$, o 33 °Schorlemmer, en honor del químico que ideó esta definición de basicidad.

Como otro ejemplo considérese el cloruro básico $\text{Cr(OH)}_2\text{Cl} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$



entonces,

1 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ corresponde a 1 equivalente de Cr_2O_3 básico.

1 CrCl_3 corresponde a 0.5 eq. de Cr_2O_3 combinado.

en total, 1.5 eq. de Cr_2O_3 .

Índice de basicidad = $1/1.5 \times 100 = 66\%$, o 66° Schorlemmer.

Otros sistemas para indicar la basicidad son:

El sistema Freiberg, en que se expresa la relación de radicales ácidos coordinados al cromo trivalente que han sido substituidos, al número de los mismos radicales que pueden ser substituidos. Por ejemplo, para el sulfato de cromo, generalmente se escribe su fórmula como $\text{Cr}_8(\text{SO}_4)_{12}$, y hay 12 radicales ácidos substituíbles; si se substituyera la tercera parte de estos radicales, la fórmula del compuesto obtenido es: $\text{Cr}_8(\text{SO}_4)_8(\text{OH})_8$, y el índice de basicidad es $4/12$.

El mayor índice de basicidad Freiberg será $12/12$, correspondiente al hidróxido de cromo expresado como $\text{Cr}_8(\text{OH})_{24}$, y el sulfato de cromo neutro $\text{Cr}_8(\text{SO}_4)_{12}$ tendrá una basicidad de $0/12$.

El sistema Procter, tiene como base la relación entre el cromo y el radical sulfato y se expresa como el producto del número de radicales sulfato presentes en el complejo, multiplicado por 12. Así, el sulfato de cromo neutro tiene una basicidad Procter igual a $12 \times 12 = 144$; el sulfato básico de cromo de basicidad Freiberg $4/12$ del ejemplo anterior, tendrá un índice de basicidad Procter de 96.

Mientras mayor sea la basicidad de una sal de cromo, mayor será su capacidad curtiente. Se considera que una basicidad de 33% es suficiente para obtener un buen curtido, y que la máxima basi-

cidad para el sulfato básico de cromo es de 50%, ya que basicidades mayores flocculan con facilidad.

La acidez de un complejo de cromo, no debe confundirse con la acidez de los licores curtientes de cromo. Considerando un cloruro de cromo con una basicidad de 33%, y suponiendo que con cada átomo de cromo está unido un átomo de cloro para formar el complejo $[\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, esta solución tiene una basicidad de 33.3% y una acidez de 66.7%; el complejo como tal, tiene una basicidad 33.3% básico y una acidez 33.3% de cloruro. Otros ejemplos se consideran en la tabla 1.

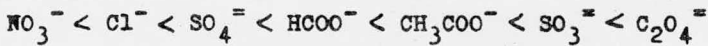
La carga del complejo de cromo es la suma de las cargas de todos sus componentes. Examinando los ejemplos de la tabla 1, se ve que la carga del átomo de cromo es +3; cada OH^- que entra al complejo tiene una carga -1, y las cargas resultantes para el complejo son:

COMPLEJO	BASICIDAD (%)	Cr	OH	CARGA
Cr^{+++}	0	+3	—	3 catiónico.
$[\text{Cr}-\text{OH}]^{++}$	33.3	+3	-1	2 catiónico.
$[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$	66.7	+3	-2	1 catiónico.
$[\text{Cr}(\text{OH})_3]$	100	+3	-3	0 no iónico.

La entrada de cualquier otro grupo cargado negativamente, añadirá cargas negativas, pudiendo dar por resultado la formación de un complejo no iónico o aniónico; por ejemplo:

COMPLEJO	BASICIDAD (%)	Cr	Cl	OH	CARGA
$[\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}]^+$	33.3	+3	-1	-1	1 catiónico.
$[\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2]$	33.3	+3	-2	-1	0 no iónico.
$[\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$	33.3	+3	-3	-1	-1 aniónico.

Si en el licor de cromo está presente una substancia aniónica con gran tendencia a formar complejos con el cromo, se formarán -- complejos no iónicos y aniónicos; esto sucede por lo general en -- los licores de curtición. Los complejos aniónicos se forman por la coordinación de aniones con el cromo, y tienen una gran estabili-- dad a las variaciones del pH, no porque sean aniónicos sino por la fuerte tendencia acomplejante de los aniones. Stiasny (65) ordenó una serie de aniones en orden de su mayor poder de penetración en el complejo, como sigue:



----->
MAYOR TENDENCIA A FORMAR COMPLEJOS CON EL CROMO

En esta serie, cualquier anión desplaza a los que estén a su izquierda.

Un ión que se coordina fuertemente disminuye el grado de ola-- ción de los complejos de cromo, porque la presencia de tal ión en la solución dará lugar a la formación de complejos estables, resul-- tando en una menor penetración de los iones oxhidrilo cuando se -- agrega una base y en una elevación del valor del pH en el que ocurre la precipitación, así como una mayor cantidad necesaria de ál-- cali para precipitar.

Aparte del relativo poder acomplejante de los distintos anio-- nes, deben considerarse los efectos de la concentración. Si ésta -- se incrementa, la penetración hacia el complejo también aumenta y se forma una mayor cantidad de iones complejos aniónicos y no ióni-- cos; esto es válido no sólo en el caso de la adición de un ión muy acomplejante, sino también para el licor en sí. Por ejemplo, en un licor concentrado como se encuentran comúnmente en las tenerías, -- habrá una mayor proporción de complejos aniónicos y no iónicos de los que hay en soluciones más diluidas. Supóngase un licor de sul--

fato de cromo; la proporción de cromo a sulfato es la misma para todas las concentraciones, pero a concentraciones más altas hay una mayor penetración del sulfato y un carácter más electronegativo en el complejo. Conforme se diluye, se establecen nuevos equilibrios y se forman mayores cantidades de complejos catiónicos.

Aunque hay una relación entre la carga del complejo y la estabilidad del mismo, estos dos fenómenos no dependen uno del otro. - Gustavson opina que "es de mayor importancia la composición, grado de estabilidad y estructura del complejo; y su estado electroquímico, incluyendo su grado de ionización, es secundario".

Ahora se discutirá el comportamiento del ión oxhidrilo frente al cromo.

La penetración del grupo oxhidrilo en los complejos de cromo, depende de factores tales como el pH, la presencia de otros grupos en el complejo y la concentración. Comparando una curva de titulación del sulfato de cromo con otra para el sulfato de hierro, puede observarse que la primera adición de álcali aumenta el pH desde un valor inicial de ≈ 1.5 hasta alrededor de 3.0. En este punto, - la curva se nivela y el pH se mantiene a aproximadamente 3 - 3.5 - mientras se agrega el álcali suficiente para combinar un grupo oxhidrilo con cada átomo de cromo. Después, el pH sube con cada adición de álcali, hasta que se han adicionado los suficientes oxhidrilos para la completa formación del hidróxido de cromo. En el caso del sulfato férrico, la curva no se nivela en el rango de pH entre 3 y 3.5, sino que precipita el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a un pH ≈ 2.5 , y el precipitado se forma inmediatamente aun con la mínima adición de álcali.

La combinación del átomo de cromo con iones oxhidrilo reviste gran importancia, ya que es a través de los grupos oxhidrilo que se forman los llamados complejos polinucleares. Un grupo oxhidrilo

ya presente en un complejo de cromo, puede formar una unión coordinada adicional con otro átomo de cromo; el resultado es la unión de los dos átomos de cromo mediante una unión "ol", en un fenómeno conocido como "olación".

En la olación, se forman grandes complejos de cromo solubles - en condiciones de pH en que hay un buen número de grupos carboxilo proteínicos ionizados, lo que parece dar origen a las características curtientes de las sales de cromo. Según Stiasny (45), el paso inicial de la olación es la aparición de las formas mono-ol o ---- di-ol, figs. (1) y (2), ninguna de las cuales puede ser titulada - inmediatamente con un ácido mineral.

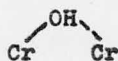


fig. (1)

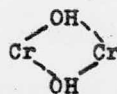


fig. (2)

Por su parte, Küntzel y Riess (45) opinan que estos compuestos olados se forman inmediatamente y pueden titularse con ácido, pero la forma di-ol cede una molécula de agua para dar puentes de oxígeno estables (oxolación); Küntzel ha sugerido además, que la agregación inicial de los licores de cromo, con la obtención de grandes-partículas, se debe a la rápida formación de compuestos mono-olados, los cuales son titulados rápidamente con ácido. La ebullición y el tiempo favorecen la formación de compuestos di-ol, más estables y resistentes al ácido.

Las soluciones de cloruro crómico, de color azul y verde, precipitan hidróxidos con diferente coloración y que se redissuelven - en ácido para dar otra vez sus respectivas soluciones coloridas -- azul y verde. El color verde es característico de la olación, y -- Shuttleworth lo atribuye a una resonancia por la formación de un anillo; sugiere que los compuestos olados estables, se deben a la-

formación de tres tipos principales de anillos, los cuales son:

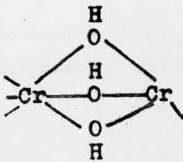


fig. (α)

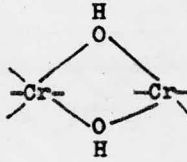


fig. (β)

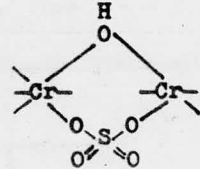


fig. (γ)

De acuerdo a lo cual, la forma mono-olada es inestable, a menos que esté reforzada en una estructura anillada, como en la figura (α).

Es posible que un paso intermedio en la olación, sea la rápida formación de un agregado de puentes de hidrógeno, como el de la figura (δ), el cual sufre un gradual rearrreglo interno en el que se elimina agua. La secuencia de olación, puede ser la siguiente:

- 1) Agregación de puentes de hidrógeno (rápida).
- 2) Formación de mono-ol (lenta).
- 3) Formación de di-ol (rápida).

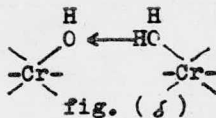
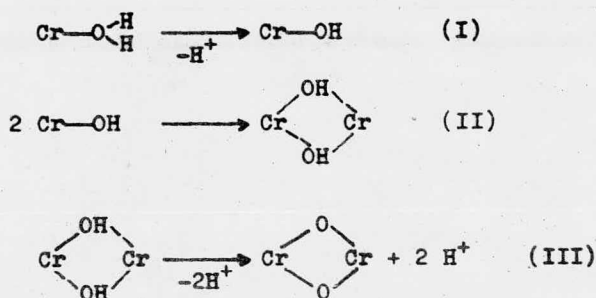


fig. (δ)

Otros efectos del comportamiento del ión oxhidrilo frente al átomo de cromo, se relacionan con la adición de un ácido o una base a un licor de cromo. Tal adición eleva o disminuye el pH; sin embargo, al dejarse reposar, la solución ajusta su pH hacia el va-

lor que tenía antes de la adición de álcali o ácido. Esto puede -- atribuirse a la olación y a la oxolación, según el esquema:



La reacción (I), el cambio de un ión complejo hidratado de cromo en un complejo básico de cromo, es reversible y se efectúa rá--pidamente, particularmente a bajos índices de basicidad. Cuando se deja reposar, 2 o más átomos de cromo pueden ligarse por olación -- (reacción II); esta es una reacción más lenta que la primera y se favorece por las altas temperaturas. La inversa de esta reacción -- también es lenta y causa de que el pH de la solución suba lentamente después de la adición de ácido, al dejarse reposar. La reacción (III), es la transformación de un complejo olado en un complejo --oxolado, mediante la remoción de un protón; esta reacción es muy --lenta y favorecida por un calentamiento prolongado. El complejo --oxolado es muy estable y resistente a la acción de los ácidos.

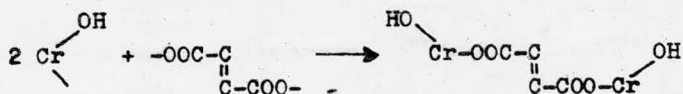
El grado de olación de los complejos de cromo, depende también de la concentración del licor. En una solución que se ha dejado re--posar a una cierta temperatura durante cierto tiempo, la basicidad es función del pH y existe un equilibrio entre la concentración de iones hidrógeno y la basicidad. Si dicha solución se diluye (se diluyen los iones hidrógeno), el pH aumenta y se establece una nueva y mayor basicidad en el complejo, la cual aumenta la tendencia hacia la olación y oxolación. Todo esto resulta en una menor solubi-

lidad de los complejos de cromo al aumentar la dilución.

Por el contrario, a mayores concentraciones de los complejos de cromo, las basicidades y los pH's obtenidos serán menores, y se tendrán menores tamaños de partículas (mayor solubilidad). Sin embargo, a una alta concentración también hay una tendencia a la --- agregación del complejo e, inmediatamente después de diluir un licor de cromo, habrá una reducción inicial del tamaño de los agregados complejos; cuando intervienen los factores relacionados a la - basicidad, habrá un incremento de la misma y el peso molecular del complejo aumentará paulatinamente.

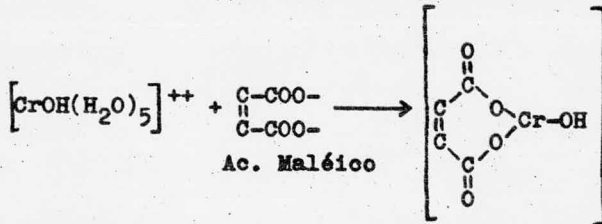
También, a mayores concentraciones hay una mayor tendencia a - la formación de complejos de cromo con los iones sulfato en la solución. Investigando los efectos de la concentración sobre los complejos de las soluciones básicas de sulfato de cromo, Gustavson -- (43) encontró que, a mayor concentración, la acidez de sulfatos -- era más alta, y un mayor porcentaje de cromo se encontraba en forma de complejos no iónicos y aniónicos.

Muchas sustancias pueden coordinarse con el cromo a través de más de una posición en la molécula, dando lugar a polímeros o a estructuras cíclicas, dependiendo de efectos estéricos; entre estas - sustancias las más conocidas son los ácidos orgánicos dicarboxílicos. Por ejemplo, en el caso de ácidos dicarboxílicos en que la -- coordinación con un sólo átomo de cromo es imposible, el ácido pue de coordinarse como un eslabón entre 2 átomos de cromo, formando - complejos de muy alto peso molecular por condensación, tal como lo ilustra el siguiente esquema:



El polímero puede formarse mediante la olación, y la adición de mayor cantidad de ácido al complejo. En el caso de los ácidos - fumárico, succínico, ftálico y otros, se presenta la precipitación de un compuesto de cromo.

Por otro lado, cuando se emplea ácido oxálico, malónico o málico, puede formarse una estructura anillada estable conocida como quelato:



Los quelatos son estables gracias a la formación de anillos y la múltiple unión con el cromo; en general, son de carga aniónica, tienen poco poder curtiante, y son muy estables a los cambios de pH.

La formación de quelatos no sólo ocurre con ácidos dicarboxílicos, sino con cualquier sustancia cuya molécula tenga grupos dispuestos de tal modo que 2 pares de electrones de diferentes átomos de la misma molécula, puedan ser compartidos con un átomo de cromo. Otros grupos que a menudo se encuentran en los quelatos son el amino y el oxhidrilo.

Para finalizar con la química de los complejos de cromo, se apuntará que, la formación de complejos en los lieros de cromo -- obedece las siguientes reglas, según Shuttleworth (57):

la.- "Para coordinarse, en competencia con moléculas de agua - en un medio acuoso, los átomos de oxígeno deben adquirir una mayor

electronegatividad, mediante una carga negativa."

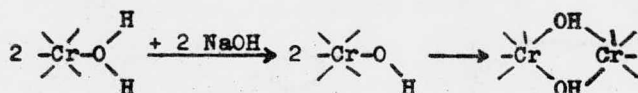
2a.- "La estabilidad de la coordinación de un grupo ácido con el cromo, es inversamente proporcional a la constante de disociación del ácido."

3a.- "Los grupos amino no se coordinan apreciablemente con el cromo en condiciones ácido-acuosas; y aun en condiciones acuosas neutras, su estabilidad de coordinación es mucho menor que la de los grupos carboxilo."

4a.- "La formación de quelatos favorece grandemente la estabilidad de la coordinación."

5a.- "Las constantes de estabilidad de los ligandos coordinados, siguen un patrón escalonado de menor afinidad con respecto a las seis uniones de coordinación del cromo trivalente."

La regla 1, se generaliza y simplifica diciendo que, para coordinarse con el cromo en solución acuosa, los grupos ácidos y oxhidrilo deben estar ionizados ya que, en solución acuosa, la concentración de agua supera con mucho la de los otros ligandos, de modo que éstos necesitan tener una ventaja que les permita competir por las posiciones de coordinación. Se cree que la olación es un ejemplo de esta regla; así, en la reacción:



el agua coordinada ha adquirido una carga negativa antes de la olación, y se comporta como un ácido débil capaz de ceder un electrón al ionizarse.

Por la regla 2, la alta estabilidad de la olación se cree debi
da a que la molécula de agua es débilmente ácida.

La regla 3, se basa en la evidencia de que las aminas no se co
ordinan con el cromo en soluciones acuosas diluídas, sin que antes
haya un refuerzo anular y el pH sea mayor de 7. Esto es porque los
grupos amino, en medio ácido, llevan una carga positiva que reduce
su electronegatividad y, por tanto, su afinidad de coordinación --
con el cromo. Asimismo, una elevación del pH elimina la carga posi
tiva e incrementa dicha afinidad.

La regla 4, se explica porque la formación de puentes di-ol --
proporciona un alto grado de resonancia.

Una vez estudiados estos aspectos de la química del cromo, se
procederá a mencionar algunos aspectos prácticos del curtido al --
cromo.

En la práctica, el curtido al cromo se hace de muchas y muy --
diferentes maneras, dependiendo del tipo de cuero que se desee ob-
tener, el tipo de piel empleada, y otros factores tales como la --
economía del proceso. Sin embargo, los factores más importantes --
que controlan el curtido son:

1.- La condición en que se encuentran las pieles cuando se van
a curtir.

Dado que los materiales curtientes empleados (sales de cromo)-
son inorgánicos, su pureza y composición pueden considerarse inva-
riables, pudiéndose controlar la cantidad a usar y la rapidez con-
que actúan; también pueden regularse el pH y la temperatura duran-
te el curtido. Pero la condición de las pieles después de los tra-
tamientos de preparación para el curtido, está siempre sujeta a --
variaciones. Por lo general, las pieles ligeras (cabra, becerro, -

borrego) son descalcadas y rendidas más completamente que las pieles pesadas, y se piclan antes de pasar a ser curtidas. En el caso de las pieles pesadas, el descalcado y el rendido no son tan completos, y las fibras pueden retener un poco de cal, que estará presente durante el piclado y el curtido. En tales condiciones, el pH de la solución descalcante o de piclado puede no representar la alcalinidad en la piel.

2.- El pH, la acidez y el contenido salino de los licores curtiéntes de cromo.

Las sales básicas de cromo usadas para curtir, generalmente -- son del tipo sulfato básico y, cuando se disuelven en agua, la solución tiene un pH entre 2.5 y 3.5, dependiendo de la basicidad, la concentración y la naturaleza de la sal usada. Los complejos de sulfato básico de cromo se combinarán con la proteína de la piel -- en mayor o menor grado, dependiendo del pH de curtién; dentro de los límites prácticos del pH de curtién al cromo, un mayor pH -- (menor acidez), favorecerá la curtién. El curtido se inicia generalmente a pH's bajos, a menudo en presencia de una parte de la -- solución de piclado. A menos que el pH final de curtién se eleve a un valor entre 3 y 4, el cromo no se fijará adecuadamente y el -- cuero será inestable al envejecer. Por esto, se añade bórax o ---- NaHCO_3 al licor exhausto de cromo para subir su pH y fijar el cromo depositado.

La acidez puede alterar la distribución de las sales de cromo -- y, por lo tanto, las características del cuero obtenido, como lo -- han demostrado ciertos experimentos (32) en los que se observó que los cueros obtenidos mediante un proceso en el cual la solución de piclado se dejaba penetrar completamente antes de añadir las sales de cromo, tenían mayor cantidad de cromo depositado en las capas -- de la carne y el grano que en el centro de la piel; en cambio, los cueros obtenidos por un proceso en el que algunos materiales de --

romo estaban presentes en la solución de piclado, tenían mayor -- cantidad de cromo depositado en el centro que en el grano y la carne. Lo anterior se explica porque, cuando las pieles se introducen en un licor de cromo con un pH \approx 2, no hay una fuerte atracción -- por las sales de cromo en solución, y la alta acidez facilita la penetración de los complejos en la piel, sin que se fijen o depositen excesivamente en la superficie.

Una variación del pH, tendrá un mayor efecto en la fijación de los complejos de cromo que cualquier otro factor. Conforme aumenta el pH y se aproxima hacia el punto de precipitación de las sales, -- el cromo se va agotando con una alta fijación del material curtiente; el cuero obtenido a estos altos pH's, generalmente es suave, -- lleno (grueso). Un pH excesivamente alto, puede producir un cuero flojo y de grano tosco. Los pH's bajos, pueden producir un cuero -- delgado, vacío y compacto. Por lo tanto, debe determinarse el pH -- óptimo para curtir al cromo un determinado tipo de piel.

El curtido al cromo se efectúa en una solución al 5% aproximadamente de NaCl o Na₂SO₄ para disminuir el hinchamiento producido por el ácido; si no se emplea la sal suficiente, el cuero resultará tosco y con un grano defectuoso. El uso de sal en exceso, no -- representa un serio problema.

3.- Los agentes enmascarantes.

Los agentes enmascarantes son sustancias que, cuando se añaden a los licores de cromo, elevan el punto de precipitación, regulan la solución y reducen la afinidad curtiente del cromo; tales -- efectos ya fueron mencionados, así como algunos de los aniones orgánicos e inorgánicos empleados como enmascarantes.

Al reducir el poder curtiente del cromo, los enmascarantes permiten una penetración más uniforme del mismo y así, mediante la --

elección del enmascarante adecuado y en la debida cantidad, el carácter del cuero obtenido puede alterarse de diversas maneras y, - en algunos casos, puede producirse un cuero de buena calidad en -- menos tiempo que cuando se usan licores sin enmascarantes. Por --- ejemplo, un enmascarante moderado como el formiato de sodio, acelera la penetración del cromo y, al elevar el pH, hace posible la obtención de un cuero lleno y uniforme; por esta razón, es muy extendido su uso. El acetato de sodio, causa una menor fijación del cromo que el formiato de sodio, y el oxalato de sodio, todavía menos, al grado de que si se emplea en gran cantidad puede remover el cromo del cuero ya curtido.

La formación de complejos curtientes mediante la reacción de - la sal básica de cromo y el enmascarante no es rápida, y por esto - los curtidores agregan el enmascarante en un licor de cromo que se deja añejar antes de emplearlo. Otros añaden el enmascarante al licor de cromo y calientan la mezcla antes de usarla; algunos, preferen poner el enmascarante directamente en el licor en que se -- está curtiendo.

4.- La temperatura.

El control de la temperatura es primordial, ya que con una mayor temperatura (dentro del rango práctico), hay mayor fijación -- del cromo. En un proceso de curtido al cromo, los factores que gobiernan la velocidad de curtiación, la distribución del cromo y la fijación del mismo, como son las cantidades de ácido, sales de cromo, enmascarantes; y la velocidad de la basificación, están todos- controlados. El control de la temperatura debe ser acorde, ya que- también influye sobre la fijación del cromo y, de no ser adecuado, echaría por tierra el control químico. Si el curtido se hace en un paleta, la temperatura puede ajustarse calentando la solución con- vapor de agua durante el curtido; pero si se está empleando un tambor, el uso del vapor puede dañar las pieles, y es mejor controlar

la temperatura de la solución que entra al tambor así como el flujo de la misma.

Ahora se hablará de los dos tipos de curtido al cromo:

El primer desarrollo práctico del curtido al cromo fué el proceso en dos baños, que todavía hoy se emplea en forma limitada y principalmente con pieles de cabra y cabrito, para obtener cabrito glacé y ciertos cueros para fabricar guantes. En este proceso, las pieles rendidas o picladas se tratan primeramente (primer baño) en una solución de dicromato de sodio, ácido sulfúrico o clorhídrico, y alguna sal, y se produce una completa penetración del dicromato y la distribución del mismo sobre las fibras de la piel. El curtido no se efectúa en el primer baño porque el dicromato debe reducirse antes a una sal básica de cromo, cosa que se logra en el segundo baño, en el que las pieles se tratan con una solución reductora de tiosulfato de sodio.

Las variables que intervienen en el primer baño son, las cantidades de dicromato, de ácido y de sal:

Cantidades excesivas de ácido clorhídrico disminuyen la fijación de ácido crómico; una cantidad insuficiente, también disminuye la fijación de ácido crómico, porque la conversión del dicromato es incompleta. No obstante, no es necesaria una cantidad estequiométrica para tener una fijación óptima, y en la práctica se usa una parte de HCl al 30%, por dos partes de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

El dicromato hidroliza las proteínas de la piel, lo que parece deseable sólo en forma moderada, ya que una fuerte hidrólisis rompe las fibras y produce un cuero quebradizo y frágil.

La reacción de oxidación es catalizada por la luz, y las sales básicas de cromo que se forman tienen un efecto curtiente en aque-

llas partes de la piel expuestas a la luz, produciendo una coloración dispareja en los cueros teñidos.

La sal disminuye la fijación del dicromato y también puede disminuir la temperatura de contracción; por esto es que algunos curtidores no emplean sal en el primer baño.

El paso crítico del proceso es el segundo baño. Las cantidades de tiosulfato y ácido empleadas y la velocidad con que son agregados; el pH; la temperatura y la presencia de sales, son determinantes en la reacción final entre el dicromato y el tiosulfato, de la cual dependerán la formación de sulfatos, azufre, y otros subproductos azufrados que contribuyen al carácter del cuero y le dan un tacto lleno. Los efectos de estas variables fueron investigados -- por Klanfer y Kenedi (30), y sus conclusiones fueron las siguientes:

1.- "La adición inicial de ácido al baño reductor abate el pH; durante la reducción, el pH sube nuevamente, cada vez más lentamente."

2.- "El contenido de Cr_2O_3 aumenta al aumentar el pH final (el pH en el momento de sacar las pieles) del baño reductor."

3.- "Al aumentar el pH del baño, disminuye la cantidad de azufre en el cuero."

4.- "Si las pieles sufren un proceso pre-reductivo (sumergiéndolas en solución de hipo-ácido) anterior al segundo baño, el límite superior del rango de pH necesario para tener una distribución pareja de Cr_2O_3 , sube de 4 a 5. Este mismo límite baja hasta ± 3 cuando en el primer baño no hay solución de piclado presente."

5.- "La adición de enmascarantes moderados como el formiato de

sodio, produce una distribución más uniforme del Cr_2O_3 y el azufre, pero las cantidades de estas substancias presentes en la piel son menores."

6.- "Una variación en la cantidad de hipo-ácido en el baño reductor, mostró que un exceso de hipo-ácido aumenta la cantidad de Cr_2O_3 y uniformiza su distribución en el cuero."

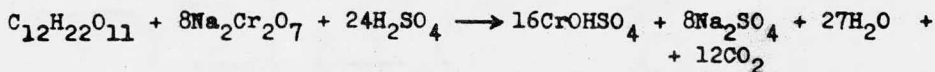
7.- "Un exceso de hipo-ácido en el baño reductor, disminuye la cantidad de azufre en el cuero, pero lo distribuye más uniformemente."

El proceso más empleado en el curtido al cromo es conocido como el método "a un baño". En este proceso, la reducción del cromo a un sulfato básico de cromo se hace en el licor curtiente antes de emplearlo en las pieles, y para esto los materiales más comunes son el dicromato de sodio, ácido sulfúrico y glucosa, aunque pueden emplearse otros compuestos, como el SO_2 .

Cuando el licor de cromo se obtiene por reducción del dicromato con azúcar en solución ácida, sus características curtientes son variables dependiendo de la temperatura y del orden en que se agreguen los reactivos. La reducción del dicromato es una reacción exotérmica, y se controla por la velocidad de adición de uno de los reactivos; es decir, pueden seguirse dos métodos para lograr la reducción, a saber:

- a) Añadir la glucosa a una solución de dicromato y ácido sulfúrico, o
- b) Añadir el ácido sulfúrico a una solución de dicromato y azúcar.

La ecuación de la reacción es:



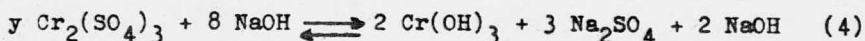
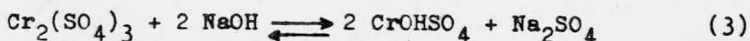
pero la oxidación del azúcar no es cuantitativa, y se forman otros compuestos orgánicos, principalmente ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y formaldehído; ahora, si se sigue el método a), el azúcar entra a una solución fuertemente oxidante y se convertirá casi enteramente en CO_2 y agua durante los inicios de la reacción, pero conforme ésta progresa el poder oxidante de la mezcla disminuye, y algo de azúcar puede no reaccionar. Por otra parte, si se sigue el método b), todo el azúcar está sujeto a las mismas (aunque variables) condiciones de oxidación, y se forman más productos intermedios. En ambos casos, a mayor temperatura la reacción será más rápida y más productos volátiles de oxidación serán eliminados; si se desea tener tales productos como enmascarantes, deben emplearse menores temperaturas y mayores tiempos de reacción.

Con objeto de tener licores con propiedades curtientes más uniformes, se considera adecuado almacenar el licor reducido durante una semana aproximadamente, para permitir la reacción entre los enmascarantes y el licor de cromo, y muchos curtidores incluso añaden enmascarantes tales como formiato de sodio antes de este breve añejamiento.

La reducción del dicromato de sodio con SO_2 , tiene la ventaja de dar un producto uniforme, sin subproductos, y además la reacción no es afectada por la temperatura. Siempre se obtiene un licor de cromo con 33% de basicidad, y mayores basicidades pueden obtenerse agregando un álcali (Na_2CO_3 o NaOH) aunque esta práctica es inconveniente: si se agrega Na_2CO_3 y la adición es rápida, puede precipitarse el $\text{Cr}(\text{OH})_3$; si se agrega NaOH , no se obtiene una basicidad integral (interna). Una mayor basicidad integral, puede obtenerse añadiendo sulfito de sodio en vez de una parte del SO_2 ; las reacciones de reducción con SO_2 y Na_2SO_3 son, respectivamente:



Los productos obtenidos en las reacciones (1) y (2), pueden -- representarse como:



De la ecuación (3), se ve que se obtiene un licor con una basicidad de 33%, ya que se tiene un grupo OH^- por cada átomo de cromo; sin embargo, observando la ecuación (4), se producen 8 grupos- OH^- por 2 átomos de cromo, lo que dá una basicidad de 133%. Entonces, es posible obtener licores cuyas basicidades sean mayores de 33%, dependiendo de la cantidad de sulfito que se use. Hay que hacer notar que esto no es equivalente a la adición de álcali después de la reducción, ya que los complejos presentes en cada caso son diferentes.

La reducción del dicromato también puede hacerse empleando casi cualquier materia orgánica, por ejemplo, taninos vegetales; glicerina; o bien con productos químicos como el tiosulfato o bisulfito de sodio. Cada método de reducción produce su propia basicidad, la cual afecta las características del cuero producido, incluyendo la coloración.

Muchas tenerías, principalmente aquellas sin capacidad económica para invertir en el equipo necesario para la reducción del -- dicromato, compran preparados comerciales obtenidos generalmente -- por reducción con azúcares o con SO_2 . Tales preparados se secan y pulverizan para su venta; contienen relativamente poca materia orgánica, y cubren diferentes basicidades, cuyas combinaciones en --

las proporciones adecuadas, permiten obtener casi cualquier basicidad que se desee. Algunos preparados se presentan como perdigonos que pueden ponerse directamente en el tambor y se disuelven -- sin raspar las pieles y de tal manera que los licores se van concentrando cada vez más.

El ajuste de la basicidad mediante la adición de álcali o de ácido a un licor de cromo, es práctica común, aunque hay autores -- que lo desaprueban aduciendo que el tamaño real de la molécula es -- determinado por la basicidad integral, y que puede obtenerse un -- mejor cuero por el estricto control químico de la preparación del -- licor. Lo mejor es preparar un licor que proporcione un curtido -- parejo y a una velocidad predeterminada, para que produzca un cuero -- lleno y de grano uniforme (alisado), y llevar el licor al pH final -- deseado por neutralización al final de la curtición.

La neutralización del cuero al cromo tiene suma importancia, -- especialmente cuando se pretende recurtir con cromo y luego teñir -- y engrasar en el mismo equipo. La elección de un agente neutralizante tiene mucho que ver con el carácter del cuero resultante, -- dado que los distintos neutralizantes difieren en su astringencia, -- grado de penetración y uniformidad de acción, y por lo tanto tienen -- diferentes efectos sobre la estructura fibrosa de la piel. Así -- por ejemplo, el cuero neutralizado con hiposulfito tiene una trama -- zón muy apretada; el bicarbonato de sodio también produce una trama -- apretada, pero con una ligera apertura del haz fibroso; con el -- bicarbonato de amonio, la trama es similar pero más abierta; el bórax -- produce fibrilas más finas sin causar apertura; el ftalato de -- sodio produce una estructura fibrosa dispereja y muy abierta.

El neutralizante más común es el bicarbonato de sodio, pero -- tiende a producir un cuero delgado. El hiposulfito puede usarse -- dentro de ciertos límites, porque su acción neutralizante produce -- un cuero firme y de grano liso. El bicarbonato de amonio penetra --

más profundamente, produciendo un cuero algo más suave que el bicarbonato de sodio. El bórax es un neutralizante más lento, lo que evita el grano erizado; además neutraliza adecuadamente el grano y la carne y el cuero se siente lleno; como no penetra profundamente, deja un pH más bajo en el interior, algo especialmente ventajoso en cueros para vestimenta, ya que permite que el licor de engrase posterior se distribuya más cerca de la superficie. Tanto el fosfato como el ftalato de sodio, no son neutralizantes satisfactorios por que ejercen una acción dispareja. Puede emplearse sosa cáustica, pero no se recomienda por su astringencia, lo mismo que el carbonato de sodio.

El curtido al cromo se realiza en paletos o tambores, a una temperatura entre 30 y 45°C. Particularmente en el proceso a dos baños, se emplean paletos, ya que las pieles, con dicromato y ácido, son muy sensibles a la agitación. Para el curtido a un baño, el uso de paletos es cada vez menos, toda vez que la integración de las operaciones de rendido, piclado y curtido, efectuadas en un solo tambor, permite economías en la mano de obra y en algunos de los materiales.

Hay distintas ventajas y desventajas en el uso de paletos o tambores: en los paletos, el curtido se efectúa con una solución mucho más diluída que en los tambores, y se puede ahorrar una cantidad considerable de cromo usando el licor agotado de una carga como punto de partida para la siguiente y refortificándolo.

Un procedimiento estandarizado para curtir en paletos de manera continua es el siguiente:

Cuando se empieza a curtir el primer bulto de una carga, se ponen 4550 litros de agua por cada 1680 Kg de pieles rendidas (peso drenado); luego se añaden 320 Kg de NaCl, 15 Kg de H₂SO₄ (66°Bé) y la cantidad suficiente de licor de cromo equivalente a 15 Kg de-



Cr_2O_3 . Después se obtiene el peso exacto del bulto, y se agrega la cantidad proporcional de H_2SO_4 . La solución debe agitarse bien antes de introducir las pieles. Si se usa formiato de sodio como enmascarante en una proporción de 3 moles de formiato por mol de Cr_2O_3 , deben añadirse 0.6 Kg de formiato enseguida del ácido sulfúrico, por cada 0.454 Kg de Cr_2O_3 .

Después de esto, se introducen las pieles y se pone en marcha el equipo durante una hora más o menos, y entonces se agrega el resto del licor de cromo así como el resto del agente enmascarante. El equipo se sigue operando durante otras seis horas, pero al término de las primeras dos horas la solución debe calentarse hasta 24°C y tratar de mantener esta temperatura. Al finalizar las seis horas comienza la neutralización con bicarbonato de sodio disuelto en agua; la cantidad de bicarbonato depende del pH de piclado y el pH final deseado. La solución de bicarbonato se alimenta en intervalos de 1/2 hora, añadiendo cada vez 1/6 parte del total, y después de la última adición se deja operando el equipo durante 18 horas, manteniendo la temperatura entre 24 y 34°C . Transcurrido este tiempo, se sacan las pieles ya curtidas, y el licor agotado del paleta puede completarse con agua hasta 4550 litros y utilizarse para empezar a curtir otro bulto.

La reutilización de los licores residuales no puede hacerse in definidamente, debido a la formación de sulfatos de sodio y de calcio; en ciertas condiciones, el sulfato de sodio produce una especie de empapelamiento. El sulfato de calcio, por su parte, puede crear un lodo insoluble.

Cuando se curte en paletos y se reutilizan los licores agotados, es menester mantener la concentración de varias sales a un nivel que permita la flotación de las pieles cuando el equipo está en operación; esto con el fin de tener un movimiento parejo de las pieles y evitar que se apilen en el fondo del paleta. Por lo tanto,



materiales que normalmente se desechan, son retenidos en el paleta, como muestra la tabla 2, que representa una serie de análisis de licores exhaustos con formiato de sodio como enmascarante, y en la que se observa que se necesita un poco menos de NaCl para mantener la concentración, y el pH final del curtido es más alto.

Por lo que toca al uso de tambores, se recomienda una cuidadosa selección de las pieles antes de ser procesadas, a fin de tener cierta uniformidad que permita un mejor control de las operaciones de rendido, piclado y curtido para obtener un mejor cuero.

Al inicio del curtido en tambores, el pH puede estar entre --- 1.65 y 2, dependiendo del tipo y carácter del cuero deseado. La -- penetración del ácido es suficiente, y el licor curtiente puede -- agregarse a una velocidad de 5.5 Kg de Cr_2O_3 cada 10 minutos; después de agregar todo el cromo, se agita en tambor durante 3 a 3.5- horas, y se inicia la neutralización, misma que puede hacerse con Na_2CO_3 , NaHCO_3 o $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, disuelto y diluido a 0.060 Kg por litro y adicionando a razón de 11.5 litros cada 10 minutos para -- tener una neutralización lenta.

Cuando se termina de agregar el neutralizante, se agita en tam bor durante otras 3 horas a una temperatura entre 46-48°C, y al ca bo de este tiempo el pH final es cercano al valor deseado. Si se - emplea formiato de sodio para enmascarar, la cantidad usada es de 2 moles por mol de Cr_2O_3 ; si hay peligro de contaminación por mo-- hos, se puede añadir un inhibidor en dos partes: una en la sal empleada para piclar, y la otra parte cuando esté por finalizar la - neutralización.

En cuanto a las dimensiones y construcción de los paletos y -- tambores, así como su instalación, puede decirse lo siguiente:

La construcción del paleta debe ser tal que la rueda quede des

TABLA 2.

Corrida	pH inicial	Cr ₂ O ₃ residual	H ₂ SO ₄ total	H ₂ SO ₄ binado	com- H ₂ SO ₄ libre	NaCl	pH final
1	1.65	27.0	32	30	2	670	4.15
2	1.8	29.4	35	33	2	530	4.25
3	1.9	32.4	40	36	4	550	4.3
4	2.05	35.0	43	39	4	520	4.3
5	2.35	36.7	45	41	4	590	4.35
6	2.4	33.1	39	37	2	520	4.35

centrada, ligeramente hacia atrás, y las paletas deben alcanzar -- una profundidad que permita el libre movimiento de las pieles; de lo contrario, o bien si la rueda gira muy lentamente, las pieles -- se quedan en el fondo. El tamaño del paleta debe ser tal que, cuando el agua y los licores hayan sido agregados, se obtenga una dilución de 1.5 Kg de agua por cada 0.5 Kg de piel. En la figura (3) -- se muestra un paleta de dimensiones ideales.

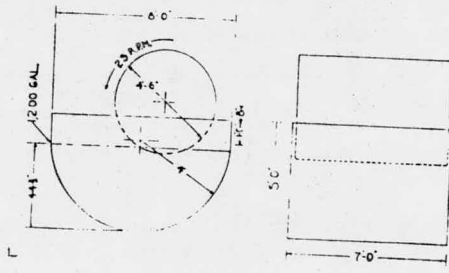


fig. (3)

Los tambores son cilindros huecos de madera, con las siguientes dimensiones aproximadas:

Diámetro.- 2.43 m

Anchura .- 1.83 m

Dentro de los tambores hay una serie de salientes que permiten que las pieles sean levantadas y después caer lentamente, conforme gira el tambor; si dichas salientes no son situadas convenientemente, las pieles únicamente tendrán un movimiento oscilatorio en el fondo del tambor. La velocidad del tambor debe ser entre 19 y 20 r.p.m.

El curtido en tambores produce un cuero más liso, uniforme y de tacto más lleno que en los paletos. En general, el cuero curtido al cromo es más sensible a los cambios en la humedad del ambiente; el contenido de humedad es más variable, y la estabilidad por unidad de área es menor que la del cuero curtido con vegetales. Si se ha secado completamente, el cuero al cromo es más difícil de rehumedecer.

Finalmente, las teorías concernientes al mecanismo del curtido al cromo, son un tanto controvertidas, lo que no es de extrañar si se toma en cuenta que el carácter multifuncional del colágeno favorece una gran variedad de fuerzas de unión, las cuales son, de menor a mayor:

1.- Fuerzas electrovalentes o uniones salinas, que involucran la simple atracción entre iones de carga opuesta.

2.- Adsorción no polar, que involucra el depósito de grandes partículas de cromo básico sobre las fibras colágenas.

3.- Fuerzas de van der Waals, debidas a cargas electrostáticas menores.

4.- Puentes de hidrógeno, creados por la alta densidad de carga sobre el núcleo del átomo de hidrógeno, que no alcanza a ser -- neutralizada por las densidades de carga más bajas de átomos mayores, como el oxígeno, nitrógeno y flúor.

5.- Uniones coordinadas, que podrán presentarse en los grupos-carboxilo, amino, carbonilo y nitrógeno proteínicos, o en los grupos oxhidrilo de la hidroxiprolina, serina, treonina y la tirosina.

6.- Uniones covalentes.

Las primeras teorías del mecanismo del curtido al cromo, suponían la adsorción física; la formación de sales entre la proteína y el cromo; o bien la acción de fuerzas de van der Waals.

Knapp pensaba que todos los curtidos se debían a que el agente curtiente recubría las fibras, y Procter lo rebatió haciendo notar que, si la neutralización del cuero al cromo es excesiva, se produce un decurtimiento, lo que es difícil de explicar en base a la pura adsorción física. Otros investigadores han opinado que el curtido al cromo se debe a la mutua precipitación de coloides cargados- (70), en que la carga negativa pertenece a la forma verde del sulfato de cromo; pero han sido rebatidos por el hecho de que se puede curtir con partículas de cromo con carga positiva. Otros más -- (9, 35), han correlacionado la concentración de material curtiente y la fijación del mismo, encontrando una típica isoterma de adsorción; Gustavson (15), Shuttleworth y Cunningham (62), indican que una reacción química reversible puede originar una curva similar, -- desaprobando la teoría de la adsorción. McLaughlin, Adams y Cameron (36), dicen que el curtido al cromo consiste en la deposición de un compuesto 66.6% básico, gracias a que la piel abstrae ácido de la solución de cromo, y apoyan su argumento presentando isotermas de adsorción. Gustavson (16) los rebate al demostrar los siguientes puntos:

a).- La capacidad del colágeno para fijar ácido no depende de la temperatura, mientras que la fijación en el equilibrio del cromo, es afectada considerablemente por la temperatura.

b).- La acidez del compuesto de cromo fijado, varía ampliamente.

c).- El colágeno saturado con ácido puede seguir fijando cromo.

d).- En cualquier etapa de la operación de curtido, la proteína puede lavarse rápidamente con HCl sin remover el cromo fijado.

e).- En muchos casos, el curtido se hace con complejos enmascarados que no forman precipitados a las condiciones de pH que se emplean normalmente.

Sin embargo, lo anterior no significa que no puedan precipitar sobre las fibras, compuestos básicos de cromo insolubles; sólo --- puede probar que las teorías de la adsorción no explican satisfactoriamente el mecanismo del curtido al cromo.

Las teorías que contemplan la formación de sales, se deben --- principalmente a Wilson (76), quien pensaba que el grupo ácido de una proteína se combinaba siguiendo una secuencia, para formar una mono-, di-, y tri- sal ácida con el cromo, explicando así el factor tiempo durante el curtido al cromo. Sin embargo, la formación de una triamino sal ácida con un sólo átomo de cromo, parece imposible estereoquímicamente. El concepto moderno de la unión salina, es considerarla como un refuerzo, en que un complejo de cromo de carga negativa y ya unido por coordinación a una cadena proteínica adyacente, se une electrovalentemente a un grupo amino de carga -- positiva. Algunos autores explican así la mayor estabilidad térmica obtenida al curtir con sulfato de cromo, comparada con la obtenida con cloruro o nitrato de cromo. Consideran que un ión divalen

ta como el sulfato puede coordinarse con el complejo de cromo, y al mismo tiempo formar una unión salina con un grupo amino. Nuevamente, Gustavson (17) demuestra que esta teoría no es válida dada la mayor estabilidad que proporciona un gran exceso de cloruro de sodio.

Si bien deben existir uniones salinas entre complejos de cromo negativos y grupos amino con carga positiva (particularmente en -- condiciones que favorezcan la existencia de complejos aniónicos), -- es muy improbable que contribuyan significativamente a la estabilidad térmica del cuero, toda vez que en las pieles sin curtir ya -- existen uniones similares entre los grupos amino y carboxilo, y su contribución a la estabilidad térmica es poca.

Otras explicaciones de la influencia de las sales sobre la estabilidad térmica son:

a).- Efecto de las sales sobre la deshidratación de las proteínas, que llevaría grupos activos hacia el complejo de cromo.

b).- Mayor tendencia de los sulfatos de cromo a olarse, estabilizando la unión olada entre los átomos de cromo.

c).- Efecto de las sales de ácidos orgánicos sobre la estabilidad de la coordinación entre el cromo y los grupos carboxilo --- proteínicos.

Por lo que atañe a las teorías que suponen fuerzas de van der Waals, Cobb y Hunt (7) dicen que, la ausencia de fenómenos especiales en la fijación del cromo en el punto isoeléctrico del colágeno, demuestra que la proteína no actúa a través de sus iones, sino que posee fuerzas de valencia residuales que fijan el cromo. Cockbain (8) sugiere la unión del cromo a los grupos oxhidrilo de las cadenas de hidroxiprolina en el colágeno, y supone que la fijación del

romo se debe a puentes de hidrógeno.

La diferencia primordial entre estas teorías y las teorías de la coordinación es que, mientras la coordinación es una unión directa del cromo y la proteína reactiva, las fuerzas de van der Waals sugieren que las principales fuerzas atractivas en el curtido mineral son los oxhidrilos básicos del cromo, atraídos a la proteína por valencias secundarias. Stiasny y Balanyi (48), estudiando la importancia del tamaño del complejo de cromo depositado y -- hasta qué punto las sales básicas de cromo pueden constituir grandes agregados por olación, consideran que un curtiente de cromo -- debe contener grupos oxhidrilo olados, así como no olados; su opinión es combatida por Theis, Serfass y Weidner (69), quienes han -- demostrado que un complejo totalmente olado tiene poder curtiente; Shuttleworth (58) por su parte demostró que aunque la olación disminuye la coordinación al ocupar algunas de las posiciones disponibles, el equilibrio no se altera.

Los hallazgos de Pressley (51), y Bowes, Davies, Pressley y -- Robinson (4), de una fijación cada vez mayor de cromo al variar el contenido salino, la concentración del licor y la basicidad de licores normales de cromo, sugieren que la fijación debida a fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno tiene un papel poco importante. Muchos compuestos distintos a los complejos de cromo, curten a través de fuerzas residuales y puentes de hidrógeno, pero -- ninguno produce la alta estabilidad térmica que proporciona el curtido al cromo normal; es más seguro que, en vez de ser el mecanismo principal en el curtido al cromo, la fijación de los complejos de cromo mediante fuerzas residuales sólo tenga una acción de "relleno".

Las teorías más modernas, que consideran la coordinación y la formación de puentes, incluyen:

- 1.- Coordinación con átomos de nitrógeno únicamente.
- 2.- Formación de puentes entre grupos amino y carboxilo.
- 3.- Coordinación con oxhidrilos proteínicos y grupos peptídicos.
- 4.- Coordinación de grupos carboxilo con el cromo.
- 5.- Formación de puentes entre grupos carboxilo.

1.- En las teorías de coordinación con átomos de nitrógeno, el grupo amino sufre la principal reacción. Wilson (76) opina que la acción predominante del curtido al cromo en un baño, es la coordinación covalente de ciertos átomos de nitrógeno con complejos catiónicos, a pH's entre 2 y 4. Thomas y Kelly (49) concluyeron que, dada la menor fijación de cromo por proteína deaminizada, los nitrógenos de la proteína tienen un papel significativo en el curtido al cromo. Gustavson (18) considera la coordinación del grupo amino como el factor principal en el curtido aniónico, basándose en el examen de las propiedades del cuero obtenido utilizando complejos aniónicos; toda vez que en sus experimentos empleó un complejo totalmente clado (dihidroxo-tetraoxalato-dicromo), que no tiene posiciones de coordinación libres, para poderse coordinar a un grupo amino debería haber un desplazamiento de uno de los grupos, y distintos trabajos indican lo siguiente: incluso las diaminas formadoras de anillos de 5 miembros, no desplazan al oxalato del cromo en soluciones acuosas de pH ácido; el complejo dioxalato-cromo no se coordina con metilamina o urea a pH igual a 5; los diamino cromiatos formadores de anillos se descomponen completamente en solución acuosa a pH igual a 5.

Otras posibles interpretaciones de los resultados de Gustavson pueden ser:

A).- La menor afinidad del colágeno curtido con complejos ani^ónicos por ciertos colorantes, por los taninos vegetales y por los complejos catiónicos de cromo, puede deberse a la protección de -- las posiciones de coordinación del complejo fijado, por anillos de oxalato de 5 miembros, estables.

B).- El que este complejo ani^ónico sea fijado por la piel ya - curtida con complejos catiónicos, puede deberse a que sea retenido por valencias residuales que no se limitan necesariamente a los -- grupos amino.

C).- La posibilidad de que el complejo ani^ónico sea ligado --- parcialmente por fuerzas residuales tales como puentes de hidrógeno, y no por verdaderas valencias de coordinación, se apoya en la observación de Gustavson (18) de que una buena proporción de cromo puede ser removida con urea. Los complejos ani^ónicos de cromo pueden ser ligados mediante puentes de hidrógeno al cromo catiónico, - así como a la proteína; ambas uniones pueden romperse con urea.

En trabajos más recientes, Gustavson (19) ha apuntado que la - proporción de grupos amino no cargados es despreciable en el pH -- normal de curtición, así que los grupos amino de las cadenas laterales no intervienen en el curtido; Sykes (66) y Green (42) han de mostrado que la remoción de varios grupos activos del colágeno por métodos químicos, reduce la fijación de cromo cualquiera que sea - la carga del complejo de cromo.

2.- La teoría de formación de puentes entre grupos amino y carboxilo, es favorecida por muchos autores modernos, por ejemplo: Bowes dice que, las evidencias disponibles se ajustan a una teoría del - curtido mineral que supone la entrada del grupo carboxilo del colágeno hacia el complejo de cromo, seguida de la formación de una -- unión coordinada con el grupo amino.

Gustavson (16) dice haber concebido el curtido al cromo como la formación de una sal compleja interna, en que se unen los grupos amino y carboxilo de cadenas proteínicas adyacentes. Kuntzel y Dröschner (42), comparando espectrofotométricamente la reacción de los complejos de cromo y de cobre con glicina y gelatina, encontraron que, si bien el cromo no es tan reactivo como el cobre a los grupos amino, las reacciones eran similares. De cualquier manera, no pudieron establecer si se coordina el grupo amino, toda vez que los mismos resultados pueden obtenerse si se coordinan solamente los grupos carboxilo; Shuttleworth (58) estableció que a $\text{pH} \approx 5$, sólo se coordina el grupo carboxilo, en tanto que Cooper (40) encontró que el grupo amino y la urea no se coordinan apreciablemente con el cromo en solución acuosa a pH menor de 7.

Sykes (67) estudió la fijación de cromo y la temperatura de contracción de pieles esterificadas y acetiladas, y demostró que la mayor estabilidad térmica depende totalmente de la fijación del cromo por los carboxilos libres, y que la cantidad relativamente pequeña de cromo que es fijada por otros grupos, no contribuye a la estabilidad térmica y por lo tanto está ligada mediante puentes de hidrógeno o fuerzas residuales, y no por coordinación con grupos amino u oxhidrilo.

Otros estudios han sido interpretados en el sentido de que los grupos amino no se coordinan en el curtido al cromo, y que su función es incrementar la proporción de carboxilos ionizados que pueden coordinarse, y fijar el ácido liberado del complejo de cromo. En general, puede considerarse que no hay coordinación de los grupos amino durante el curtido al cromo; un estudio de las estabildades de coordinación de diferentes ligandos (57), determinó que los grupos nitrogenados del tipo que se encuentra en el colágeno, no forman complejos de coordinación con el cromo en competencia con el agua coordinada, en soluciones acuosas a $\text{pH} < 7$. En condiciones de deshidratación, como cuando se seca el cuero, los grupos --

con una carga positiva, tales como el grupo amino, parecen ser menos capaces de coordinarse que los grupos oxhidrilo y carboxilo.

3.- Coordinación de oxhidrilos proteínicos y grupos peptídicos.

Gustavson (19) reconoce que varios hallazgos no concuerdan --- con su teoría de la sal compleja interna, suponiendo que intervienen grupos tanto básicos como ácidos en el curtido al cromo, y con sidera más razonable la participación de residuos hidroxiamino (hi droxiprolina y serina) como centros de coordinación en reacciones secundarias, que la función de grupos proteínicos catiónicos como-coordinados.

Green (42), también ha sugerido la coordinación de los grupos-oxhidrilo y amino para explicar la menor fijación del cromo por el colágeno acetilado, opinión rebatida por Sykes (67). Shuttleworth- (59) estableció que, aun los oxhidrilos ligeramente ácidos del resorcinol y el fluoroglucinol, no se coordinan con el cromo en el - rango de pH del curtido, y sólo lo hacen cuando es factible la for mación de anillos, pero entonces incluso los oxhidrilos alifáticos de los ácidos láctico, tartárico y cítrico, se coordinan al perder un ión hidrógeno. Parece que, en solución acuosa, las moléculas de agua coordinadas son desplazadas sólo si otros átomos de oxígeno - tienen carga negativa, o bien pueden participar en la formación de anillos; como ninguna de estas condiciones se da en los oxhidrilos del colágeno, debe suponerse que si fijan el cromo es a través de puentes de hidrógeno o valencias residuales.

Gustavson y Holm (20) han encontrado que las sales de cromo -- 40% básicas no se combinan con el colágeno esterificado o con poli amidas, pero ciertos complejos no iónicos y aniónicos sí lo hacen, y concluyeron que los complejos se coordinan con los grupos -CO-NH- (enlaces peptídicos) de la proteína. Gustavson divide el curtido - al cromo en dos tipos: el curtido catiónico, que es la coordinación

con grupos carboxilo, y el curtido no catiónico que es la unión -- por puentes de hidrógeno y valencias residuales a otros grupos proteínicos; sin embargo, no explica por qué los complejos no iónicos y aniónicos, capaces de coordinarse con grupos carboxilo en un medio no proteínico, no lo hacen en presencia de una proteína dotada de grupos carboxilo, ni por qué la unión del cromo por fuerzas de valencias residuales debe limitarse a los complejos no catiónicos. Shuttleworth (60), y Sykes (67), han demostrado por diferentes medios que los complejos catiónicos y no catiónicos de cromo se coordinan con los carboxilos proteínicos aumentando la estabilidad térmica, y también se unen a través de puentes de hidrógeno y valencias residuales, con poco efecto sobre la estabilidad térmica.

4.- Coordinación de grupos carboxilo con el cromo.

De los primeros en llamar la atención sobre la coordinación de grupos proteínicos activos con el cromo, fué Freudenberg (41), aunque no hizo distinción entre tales grupos. Gustavson (41) ha insistido en este punto, específicamente en la coordinación de grupos carboxilo proteínicos con el cromo.

Empleando técnicas conductométricas y espectrofotométricas --- respectivamente, Shuttleworth (61), y Serfass, Wilson y Theis (56), han establecido que muchos grupos carboxilo orgánicos pueden formar complejos de coordinación estables con los iones de cromo trivalente, a las condiciones del curtido al cromo, con una mayor tendencia a la coordinación al subir la temperatura. No parece haber casos de grupos carboxilo que no se coordinen en condiciones similares a las del curtido normal, por lo que, cuando menos una parte del cromo fijado por el colágeno, es por coordinación de los carboxilos proteínicos con el cromo.

Gustavson (41), Bowes y Kenton (5) y Sykes (67), han demostrado que la eliminación de grupos carboxilo por la esterificación --

del colágeno, reduce notablemente la fijación de cromo; Sykes ha concluido además, que esto sucede con complejos tanto catiónicos como aniónicos.

Estudios cinéticos de la fijación de cromo por polvo de piel y acetato de sodio, empleando sulfato de cromo en condiciones semejantes a las del curtido (pH, conc., temp.), hechos por Shuttleworth (58), han establecido claramente que la coordinación del grupo carboxilo y el cromo es la reacción principal del curtido. Otros experimentos del mismo autor (60) demuestran que la alta estabilidad térmica se debe a la coordinación de los carboxilos proteínicos, y que la carga del complejo de cromo no evita dicha coordinación.

En general, parece ser que la coordinación de los carboxilos proteínicos con el cromo, es la reacción principal en el curtido al cromo; debe hacerse notar, además, que a diferencia de otras formas posibles de coordinación, ésta es mayor al aumentar la temperatura, lo que explicaría la alta estabilidad térmica de los cueros al cromo.

5.- Formación de puentes entre grupos carboxilo.

Jordan Lloyd y Garrod (44), han demostrado que el colágeno contiene uniones salinas y puentes de hidrógeno, y que al romperse cualquiera de ellas, se disminuye la estabilidad térmica. Según esto, la alta estabilidad térmica del cuero al cromo requiere la formación de puentes entre cadenas proteínicas adyacentes. Esta teoría depende, en su mayor parte, de la estereoquímica de las fibras colágenas, y hasta que no se logre establecer ésta con certeza, no podrá aceptarse como el mecanismo del curtido al cromo.

En resumen, las evidencias experimentales indican que el mecanismo principal en el curtido al cromo, es la coordinación del

romo con los grupos carboxílicos de la proteína; una parte de estas coordinaciones dá lugar a puentes entre las cadenas proteínicas, aumentando así la estabilidad térmica. Tal mecanismo es válido para todos los complejos de cromo, cualquiera que sea su carga, y no hay evidencias de la coordinación de otros grupos proteínicos. Un poco del cromo, se fija mediante puentes de hidrógeno o fuerzas de valencias residuales; este mecanismo actúa en pequeña proporción en las condiciones prácticas usuales, pero se favorece con ciertos enmascarantes y una alta basicidad.

Cap. V

EL CURTIDO VEGETAL; CARACTERISTICAS Y
MATERIALES. EL CASCALOTE.

El curtido con vegetales fué uno de los primeros procesos químicos conocidos por el hombre, pero todavía no se comprende cabalmente el mecanismo por el cual procede, lo que es natural si se toma en cuenta que ha sido hasta muy recientemente, mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y microscopía electrónica, que se ha logrado cierto avance en el conocimiento de la estructura química del colágeno y de los taninos. En este capítulo se expondrán algunos argumentos concernientes a las características del curtido vegetal con el fin de establecer un mecanismo para el mismo; se estudiarán los materiales que se emplean y sus características físicas y químicas, con mención especial al cascalote; finalmente, se hará una breve descripción de la práctica del curtido vegetal, es decir, de la forma en que se utilizan los materiales curtientes vegetales y el equipo en que se efectúa la curtición vegetal. También se mencionará algo sobre el acabado de las pieles.

El curtido vegetal se caracteriza porque se adiciona (adhiera) una gran cantidad de material curtiente a las fibras colágenas, -- por lo que es común obtener grados de curtido del 70 a 80%; el grado de curtido significa la cantidad de curtiente que se ha combinado, tomando como base el peso de la piel. Este material combinado no se fija muy firmemente, por lo que otra característica del curtido vegetal es la posibilidad de un decurtido bastante apreciable si se emplea agua o soluciones acuosas de disolventes orgánicos.

Para tratar de dar una explicación a lo anterior, se han enun-

ciado diversas teorías y se han hecho experimentos empleando distintas técnicas. Entre las teorías más antiguas concernientes al curtido vegetal, Knapp (31) sugiere que los taninos vegetales solamente recubren la superficie externa de las fibras (adsorción física); esta teoría es rebatida por el hecho de que el cuero obtenido por curtido vegetal tiene una más alta temperatura de contracción ($\pm 80^{\circ}\text{C}$), y una mayor resistencia al ataque microbiano y enzimático, por lo que se debe pensar en una interacción más profunda que la simple adsorción, al menos entre una porción de los taninos y el colágeno.

Page (50) supone que el tanino se combina primeramente con los grupos básicos del colágeno mediante puentes de hidrógeno con los enlaces peptídicos, y después se forman otras uniones de hidrógeno en puntos aislados y más débiles, entre el tanino y la proteína. - Esto último explicaría la solubilidad de una parte del tanino combinado en agua.

Debido a que los primeros trabajos de laboratorio se realizaban con piel pulverizada o con cortes de piel deshidratados mediante disolventes, y estos materiales minimizan la difusión del tanino hacia la piel, lo que los hace inapropiados para estudiar el mecanismo del curtido vegetal, Lollar (34) empleó pequeños pedazos de piel reteniendo la total estructura fibrosa, asegurando así la plena simulación de las condiciones difusionales que se tienen en el curtido vegetal. Con este material estudió el efecto de distintos parámetros (tiempo, concentración, pH) sobre la fijación de diversos materiales curtientes vegetales; entre las conclusiones más importantes de sus trabajos, están las siguientes:

- 1.- La cantidad de tanino fijado se correlaciona casi linealmente con la cantidad de tanino en los licores residuales, cuando se aplican las suposiciones de Langmuir acerca de la adsorción.

2.- Como resultado de lo anterior, se concluye que el tanino - combinado con el colágeno está en equilibrio reversible con el tanino presente en la solución.

3.- Corolario de los puntos mencionados es la conclusión de -- que no hay un peso de combinación determinado (estequiométrico), - para la reacción entre el tanino y la proteína.

4.- De los puntos 1 y 2, que además concuerdan con el hecho -- observado del fácil decurtimiento, puede deducirse que la curti--- ción con vegetales es hidrolíticamente inestable. Otro hecho que - apoya esta conclusión, es el pequeño aumento de la temperatura de- contracción (20-25°C), comparado con el observado en el curtido al cromo ($\pm 40^{\circ}\text{C}$).

Por otra parte, estudios concernientes a la estabilidad del -- cuero curtido con vegetales, han puesto de manifiesto la inestabi- lidad hidrolítica de este tipo de curtiación. Así, se ha encontrado que el cuero curtido con vegetales no es tan resistente a la diges- tión por la tripsina como lo es el curtido al cromo y, dado que la resistencia de estos últimos no se debe al envenenamiento de la -- enzima por el cromo libre, se concluye que la curtiación vegetal no modifica el cuero lo suficiente para evitar la hidrólisis enzimáti- ca, o bien, la modificación producida es tan inestable que resulta reversible durante la digestión enzimática; además, la digestión - enzimática del cuero es inversamente proporcional a la temperatura de contracción, lo que confirma que el curtido vegetal es una reac- ción hidrolíticamente inestable.

Si bien se tienen evidencias de la inestabilidad hidrolítica - del curtido vegetal, el cuero así obtenido tiene una resistencia - bastante mayor que las pieles no curtidas a ciertas formas de ata- que hidrolítico, por ejemplo, el deterioro producido por el creci- miento de mohos, y el debido a la perspiración. En el primer caso,

se ha encontrado que los mohos se reproducen en los aceites, grasas y sólidos solubles en agua, del cuero; ésto no sucede en el complejo colágeno-tanino, es decir, la proteína curtida conserva su integridad fibrosa, lo que sugiere que las fuerzas involucradas en la reacción no son puramente físicas. En cuanto al deterioro por perspiración, Gustavson (21) indica la diferente resistencia que presentan los cueros curtidos al cromo y los curtidos con vegetales; en los cueros al cromo, el ataque se debe a los lactatos, que tienen una gran capacidad de formar complejos con el cromo, y compiten con la proteína en la fijación de las sales de cromo. En los cueros curtidos con vegetales, el principal agente causante de ataque es la urea; Gustavson indica además, que curtientes como el quebracho y la mimosa producen un cuero más resistente a la urea, que el obtenido con castaño o mirobalanos (22).

Si el curtido vegetal involucra algo más que la adsorción física, puede suponerse que la reactividad de la proteína curtida es diferente a la de la proteína natural. Esto es difícil de esclarecer porque la inestabilidad del curtido frente al agua y disolventes orgánicos acuosos, impide estimar con precisión la reactividad de la proteína curtida. No obstante, se han hecho estudios en este sentido con el fin de deducir un mecanismo para el curtido vegetal, pero los resultados obtenidos han llevado a la conclusión de que, la reactividad química del colágeno antes y después del curtido, no es muy útil para establecer tal mecanismo.

En el primer capítulo, se describió la estructura del colágeno como un trenzado de tres cadenas polipeptídicas, conteniendo los aminoácidos glicina, prolina e hidroxiprolina; ahora bien, el colágeno no está compuesto exclusivamente por estos tres aminoácidos, sino existen en él otros aminoácidos no polares, por ejemplo, alanina, leucina, isoleucina y valina, en tales proporciones que, junto con la glicina y la prolina, hacen que aproximadamente la mitad de los residuos aminoácidos en el colágeno sean no polares. En se-

gundo orden de importancia por lo que toca a la frecuencia de aparición, están los aminoácidos de carácter ácido y básico que conformen al colágeno características zwitteriónicas, y las cuales se modifican un poco durante el enalado, de tal manera que el colágeno tiene su punto isoeléctrico a un pH \approx 5. Cantidades menores de serina y treonina aportan grupos oxhidrilo alcohólicos, aparte de los de la hidroxiprolina. El colágeno es deficiente en aminoácidos conteniendo azufre y en triptofano; la ausencia del sistema --cistina-cisteína, le priva del efecto estabilizador del enlace S-S, tan notable en las queratinas.

Esto indica que existen varios grupos funcionales en la molécula de colágeno; aún así, esto no significa que alguno o algunos de ellos reaccionarán con los grupos funcionales del extracto curtiente. Esto puede deberse a varios factores, por ejemplo: los grupos terminales pueden ser enmascarados por otras moléculas no aminoácidas, o bien pueden presentarse efectos estéricos que impidan la --reacción. No obstante, se pueden considerar varios sitios reactivos en el colágeno disponibles para el curtido; según White (74), -- estos sitios son:

a) Los enlaces peptídicos de la cadena, que pueden ser ligados mediante puentes de hidrógeno.

b) Los grupos oxhidrilo de las cadenas laterales de hidroxiprolina, serina, treonina y tirosina, que pueden donar o aceptar un puente de hidrógeno.

c) Los grupos aminoácidos de la arginina, lisina e histidina, -- pueden proporcionar o tomar puentes de hidrógeno, así como formar-sales a partir de la forma cargada NH_3^+ .

d) Los grupos carboxilo de los residuos de ácido glutámico y -- aspártico, también pueden tomar o ceder puentes de hidrógeno, y --

formar sales a partir de la forma cargada COO^- .

e) Algunas partes polarizables del colágeno permiten que las fuerzas de van der Waals contribuyan a la interacción colágeno-tanino.

También hay que hacer notar que, como el curtido vegetal se efectúa normalmente a un pH inferior al punto isoeléctrico del colágeno encalado, los grupos amino deben existir en la forma NH_3^+ , y los grupos carboxilo existirán en la forma no ionizada, $-\text{COOH}$.

Antes de mencionar los posibles mecanismos propuestos para el curtido vegetal, será necesario considerar los sitios o grupos reactivos de los taninos; debe apuntarse que, la complejidad de los extractos curtientes dificulta establecer su funcionalidad, y la composición total de los mismos puede no contribuir a aquella. Los sitios reactivos de los taninos son, esencialmente:

a) Los grupos carboxilo, presentes en algunos taninos y que, al pH en que se efectúa la curtición, existirán algunos en forma no ionizada por ser ácidos muy débiles.

b) Los grupos oxhidrilo fenólicos, que constituyen el grupo funcional característico de los taninos vegetales; al pH de la curtición, estos grupos existen en su forma fenólica no ionizada.

c) Finalmente, todos los grupos funcionales identificados hasta el momento en los taninos, pueden participar en la formación de puentes de hidrógeno y también interaccionar mediante fuerzas de van der Waals.

Considerando los puntos hasta aquí revisados, pueden enumerarse algunos mecanismos posibles para el curtido vegetal.

El mecanismo más sencillo y antiguo, es el que supone la adsorción física del tanino sobre el colágeno. Este mecanismo adquiere validez por el hecho de no haber una relación estequiométrica entre el material curtiente y la proteína; por otra parte, los trabajos de Lollar conducen a aceptar la existencia de sitios específicos de reacción (quimisorción) que explicarían la estequiometría.- Aún así, no puede concluirse que la adsorción física no contribuye a darle al cuero sus propiedades, porque los sitios reactivos del colágeno son relativamente pocos como para que la gran cantidad de material que se deposita durante el curtido vegetal, reaccione íntegramente con la proteína. White, Kirby y Knowles (75), indican que ciertos componentes del material curtiente entran a la solución sólo porque se solubilizan unos a otros, lo que contribuiría a la adsorción del material sin que hubiese reacción con la proteína. Todavía hay que considerar la teoría de Balfe (2) acerca de la adsorción del tanino no sólo sobre las fibras, sino sobre el mismo tanino, ocupando los capilares de la piel.

Es difícil que el curtido vegetal se deba a reacciones electrostáticas de formación de sales entre los grupos carboxilo del tanino y los grupos amino de la proteína, porque los taninos hidrolizables producen un substrato colágeno-tanino que es menos estable al ataque hidrolítico (perspiración, digestión enzimática, resistencia al decurtimiento), que cuando se emplean taninos condensados.

Los experimentos de algunos investigadores, indican que las características esenciales del curtido vegetal pueden explicarse únicamente en base a la funcionalidad química de los taninos condensados. Esta limitación implica que la reacción involucra la formación de puentes de hidrógeno, o fuerzas de van der Waals.

Es muy probable que los enlaces peptídicos de la proteína intervengan en la curtición. Se ha sugerido que los oxhidrilos fenó-

licos del tanino se coordinan con el oxígeno carbonílico del enlace peptídico, mediante un puente de hidrógeno. En apoyo a esta suposición, se tienen los hechos de que, los condensados urea-formaldehído, cuyos únicos sitios reactivos son los enlaces peptídicos, precipitan los taninos vegetales; las poliamidas por su parte, también tienen como únicos grupos funcionales los enlaces peptídicos, y pueden ligar los taninos vegetales.

Lo anterior no significa que la reacción entre el tanino y el colágeno esté limitada a los enlaces peptídicos de la proteína. La suposición de múltiples sitios de reacción, tan aceptada en la actualidad, podría involucrar, además de los enlaces peptídicos, --- otros grupos funcionales de la proteína. Así, por ejemplo, los grupos básicos amino, cargados o no, se han considerado como sitios reactivos. Los grupos amino cargados, podrían reaccionar con los carboxilos que, por otra parte, difícilmente se encuentran en los taninos típicos; también deberían intervenir en la reacción con -- lignosulfonatos y sintanos fenólicos (cuya capacidad curtiente es relativamente poca), o con el extracto de quebracho sulfitado (poco astringente), lo cual sugiere que la reactividad de los grupos amino cargados en la proteína, es poca. Sin embargo, no puede decirse que estos grupos no reaccionan con los taninos, ya que podrían participar en reacciones con formación de puentes de hidrógeno con el tanino.

Hay posibilidad de que los grupos oxhidrilo de los residuos de aminoácido en la proteína, participen en reacciones similares mediante puentes de hidrógeno con el tanino. La formación de uniones tipo éster y amida, entre los grupos amino y oxhidrilo de la proteína con el tanino, difícilmente puede ser importante en el mecanismo del curtido vegetal.

Así pues, tal parece que sólo hay dos mecanismos probables: la formación de puentes de hidrógeno entre el tanino y la proteína, a



través del oxhidriilo fenólico del tanino, o bien la unión tanino--proteína mediante débiles fuerzas de van der Waals. Ciertamente am bos tipos de unión contribuyen a la interacción entre las proteí--nas y las substancias aromáticas y, para discernir cuál es el co--rrecto, habrá que esperar a que los investigadores logren aislar e identificar los componentes de un extracto curtiente, y comprueben cuáles de ellos tienen propiedades curtientes y cuáles no las tie--nen. Aquí sólo es posible indicar que, para algunos (47), el meca--nismo básico es una atracción entre dipolos (fuerzas de van der --Waals), mientras que otros se inclinan por la formación de puentes de hidrógeno. Entre estos últimos, Lollar (46) aduce: "El mecanis--mo del curtido vegetal mediante la formación de puentes de hidró--geno, comprendiendo tanto el hidrógeno como el oxígeno del oxhidri lo fenólico del tanino, es consistente con la no estequiometría de la reacción y la reversibilidad de la misma; asimismo, es congruen--te con las propiedades químicas del colágeno y de los taninos co--nocidas hasta el momento, más aún si se toma en cuenta que, la ma--yor temperatura de contracción obtenida gracias al curtido, no se--ría sino un refuerzo del efecto estabilizante que tienen los puen--tes de hidrógeno de la hidroxiprolina sobre el colágeno. También --es congruente con el hecho de que las soluciones de urea (capaces--de romper puentes de hidrógeno), pueden aumentar notablemente la --fijación de los taninos vegetales, y decurtir el cuero curtido por vegetales (deterioro por perspiración)."

Por lo que toca a los materiales que se emplean en el curtido--vegetal, se puede decir lo siguiente:

Los extractos de taninos vegetales forman un grupo heterogéneo de materiales, que tienen en común la capacidad de convertir la --piel animal en cuero. El término "tanino", se introdujo para deno--tar a las substancias responsables de esta capacidad y, a menos --que muestre tal capacidad, una substancia no puede denominarse co--mo tanino. Prácticamente todos los vegetales leñosos (árboles y --

arbustos) contienen alguna forma de tanino en la madera, la corteza, las hojas, frutos, vainas o raíces, y los extractos son mezclas complejas de muchas sustancias, por lo que es casi imposible identificar una sustancia en especial como el tanino característico de la planta que se esté considerando. Es por esta razón que se emplea el término "extracto de taninos", para reconocer que hay -- muchas sustancias presentes y que éstas pueden tener fórmulas estructurales muy variables.

Si bien los taninos pueden variar ampliamente en su constitución química y en sus reacciones, todos tienen en común la propiedad de precipitar la gelatina de una solución, y de combinarse con el colágeno y otras proteínas de la piel para formar el cuero. Además, son precipitados por muchas bases orgánicas tales como la quina, morfina, y la mayoría de los colorantes básicos. Todos los taninos naturales se disuelven en agua para dar soluciones de color variable, desde pajizo claro hasta el rojo y café oscuro, lo que indica que cada tanino tiene su coloración característica, misma que es impartida al cuero. Aparte del color, cada tanino proporciona al cuero propiedades físicas y químicas definidas. Finalmente, los extractos de taninos tienen un pH variable, desde 2.8 para los mirobalanos, hasta 4.75 para el mangle.

Las reacciones coloridas de los taninos se han empleado como base para su clasificación e identificación ya que, por destilación seca, un grupo de taninos produce catecol  , y sus -- soluciones dan un precipitado negro verdoso con las sales de hierro; otro grupo de taninos produce el pirogalol  , y sus -- soluciones acuosas precipitan las sales de hierro dando un color azul-negro.

Entonces, una forma de clasificar los extractos de taninos, -- los divide en dos grupos:

1.- El grupo del catecol.

2.- El grupo del pirogalol.

A reserva de tratar con mayor detalle la química de los taninos, se mencionará aquí que los taninos del primer grupo (catecol), por lo general contienen muy poco ácido o azúcares, y producen cueros con coloración rojiza; sus soluciones son muy sensibles al pH, dando un precipitado de flobáfenos (rojos) con la acidificación.

Por el contrario, los taninos del grupo pirogalol son muy ácidos y contienen grandes cantidades de azúcares; generalmente son menos sensibles a la acidificación, pero tienden a depositar "pelusa" por la acción de las enzimas sobre ellos.

Entre los materiales del tipo catecol, se encuentran:

QUEBRACHO.- El tanino del quebracho se encuentra en la madera de un árbol sudamericano que se halla en Argentina, Paraguay y Brasil. El extracto comercial se obtiene de dos variedades principales que son: quebracho colorado chaqueño y quebracho colorado santiagueño. Para esto, se hace una lixiviación, y los licores (conteniendo el tanino) se dejan sedimentar, se evaporan y se obtiene el extracto en forma sólida. Este extracto contiene alrededor de 18-20% de agua, 5-8% de insolubles, y 63-64% de tanino. El tanino es astringente, penetra con relativa lentitud y produce un cuero lleno y muy firme, de color rojizo que se acentúa notoriamente por la acción de la luz.

Para acelerar la penetración y evitar la excesiva formación de sedimentos, los curtidores acostumbran disolver el extracto en un peso igual de agua caliente o de licor débil, y digerirlo durante 1 a 2 días con 3 o 5% de sulfito o bisulfito de sodio; es decir, sulfitan el extracto y así reducen los insolubles hasta menos del

1%. El quebracho sulfitado es mucho menos astringente, penetra muy rápido y produce un cuero suave, vacío (flojo), de color rosa pálido que también enrojece con la luz. También es más resistente al pH y aun dispersa los insolubles que puedan derivarse de otros materiales en la mezcla de curtición.

MIMOSA O ACACIA.- Este tanino se encuentra en la corteza de varias especies de Mimosa o Acacia, nativa de Australia pero cultivada -- comercialmente en el sur y el este de Africa, siendo la fuente --- principal la acacia negra. La corteza se convierte a un extracto - sólido, aunque todavía se distribuyen pequeñas cantidades como --- corteza, y el curtidor se encarga de lixiviarlas. Si bien en mu--- chos aspectos es un catecol, no puede decirse que sea típico de -- dicho grupo, porque es mucho menos astringente, contiene una buena cantidad de azúcares y no taninos, y por lo general no produce muchos insolubles. Un análisis de este extracto daría: 62-63% de taninos, y 18-20% de no taninos. La penetración es relativamente rápida, y el color del cuero obtenido es rosa pálido pero con un tinte grisáceo. El contenido de hierro es bajo, y el tinte grisáceo - puede evitarse usando grandes cantidades de EDTA (lo que resulta - antieconómico).

Si se sulfita el extracto con hidrosulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), el color obtenido es más pálido, y puede obtenerse un cuero casi - blanco, pero aún con el tinte grisáceo. Finalmente, la acidificación del extracto con ácido cítrico, puede ser un buen sustituto - del extracto de castaño.

MANGLE.- Este tipo de tanino se encuentra en la corteza de varias - especies de mangle (Rhizophora). Se produce principalmente en Borneo y el este de Africa. El mangle de Borneo produce un color café rojizo y tiende a crear sedimentos, mientras que el mangle africano dá un color más rojo y claro, con pocos sedimentos. El trata--- miento con bisulfito (1 a 2%), los estabiliza con respecto al pH y

abrillanta el color, tanto, que el mangle de Borneo tiende a blanquear. En cuanto a su presentación comercial, el de Borneo puede estar como corteza o sólido, mientras que el de Africa es un polvo obtenido por secado en espreas. Independientemente del origen, el tanino tiene un alto porcentaje de cenizas, debidas principalmente a los cloruros de sodio y magnesio.

El mangle de Borneo penetra muy lentamente y produce un cuero sólido, firme, muy colorido, de buen rendimiento y alto grado de curtido. Por su lenta penetración y su tendencia a formar sedimentos pegajosos, se le emplea mezclado en pequeñas cantidades (10 a 20%).

ABETO.- Se encuentra en la corteza de un árbol de norteamérica, -- que en un tiempo constituyó la fuente principal, si no la única, -- de taninos en los E.E.U.U.. La mayor parte del tanino comercial se consigue como extracto líquido, conteniendo un 25% de tanino. Tiene una acidez desusadamente alta para los taninos del tipo catecol, por lo que puede emplearse sólo, en vez de mezclarlo, y todavía -- producir un cuero firme, de color rojo oscuro. La rapidez con que penetra es bastante buena.

EUCALIPTO.- Prácticamente todos los árboles de esta especie contienen buena cantidad de tanino, el cual se obtiene comercialmente -- como extracto en polvo. Sin embargo, la valía de estos extractos -- todavía no es aceptada, ya que si bien producen cueros con características en general satisfactorias, el color tiene un tinte violeta y sucio, y se producen sedimentos sucios y viscosos. Ninguna de estas desventajas es superada mediante algún tratamiento, y el bisulfito incluso las empeora.

CATECU.- Este tanino se deriva de la madera de un árbol (Acacia -- Catechu) muy común en la India, Pakistán y Birmania. Se obtiene -- comercialmente por lixiviación y concentración, como sólido. Pro--

duce un cuero áspero y tosco, con un tinte amarillento, y no es -- muy satisfactorio; no obstante, se le emplea a veces para obtener cueros pesados y se desea un color oscuro, café rojizo.

GAMBIR.- Se obtiene de las ramas y hojas de un arbusto del este de India, por lixiviación, y posteriormente se solidifica como grandes bloques o cubitos; los bloques, por lo general contienen ramas y hojas como impurezas, no así los cubos. El extracto contiene una buena cantidad de catequina, la cual adquiere propiedades curtientes sólo por ebullición. Si se emplea sólo, este material produce un cuero suave y esponjoso, debido a que tiene un pH y contenido de sales (de ácidos débiles en su mayoría) altos. Cuando se emplea en mezclas, tiene un efecto suavizante debido a su poca astringencia. Su poca astringencia lo hace también un mordente eficaz. Este tanino es muy adecuado para obtener cueros con una gran fuerza --- tensil.

Por su parte, los materiales del tipo pirogalol, incluyen:

CASTAÑO.- El tanino del castaño se encuentra en la madera del castaño americano (Castanea Dentata). Antiguamente, este árbol era -- abundante en los E.E.U.U., y se obtenían buenas cantidades de extracto, pero se ha ido extinguiendo debido a una plaga y, al mismo tiempo, la calidad y rendimiento del tanino ha descendido. El extracto de castaño americano era de alta pureza, muy astringente y penetraba lentamente. El cuero obtenido era firme y bien lleno, de una coloración café-amarillenta.

Aunque la producción ha venido a menos en América, el castaño es abundante en Europa (Castanea Sativa), principalmente en Francia, Italia, Córcega y Yugoslavia, siendo los extractos europeos -- muy similares a los estadounidenses, pero con menor cantidad de ácido. Esto último se debe a la presentación comercial (sólido o en -- polvo) de los extractos europeos.

Los extractos en polvo franceses e italianos, producen un cuero con un tenue color café amarillento, mientras que los sólidos, dan una coloración más profunda. El extracto de Córcega dá un color todavía más profundo, aunque el cuero sigue siendo muy bueno.- Finalmente, los extractos yugoslavos dan un color café y un tanto sucio.

CASTAÑO DULCIFICADO.- Durante la 2a. guerra mundial, en Francia e Italia hubo necesidad de encontrar un sustituto para el quebracho; tratando el extracto de castaño con reactivos alcalinizantes, obtuvieron un extracto de castaño dulcificado. Este extracto produce un cuero de coloración semejante a la que produce el castaño, pero su penetración es mucho más rápida, comparable a la del quebrachosulfitado. Sin embargo, el cuero obtenido con castaño dulcificado parece ser más grueso y dar mayor rendimiento en peso que cuando se usa quebracho sulfitado.

ENCINO.- Proviene principalmente de la madera de varias clases de encino. La mayor parte se vende como madera, aunque algo del tanino se vende como un extracto conteniendo 25% de taninos. Igual que con el castaño, cada vez es más difícil de obtener, y por lo mismo se usa poco. El tanino del encino parece ser una mezcla de pirogalol y catecol, y el extracto contiene una buena porción de azúcares. Su penetración es entre moderada y lenta, y el cuero obtenido tiene una firmeza moderada y está bien lleno; su color es café-amarillento y algo subido.

VALONIA.- Este tanino se obtiene de las bellotas y cúpulas del roble del Mediterráneo y otras subespecies de Grecia, Turquía y Palestina. Se consigue comercialmente como la cúpula y la raspadura de la bellota, o bien como un extracto en polvo con un 63% de tanino.

Si se emplea la bellota, habrá problemas por la tendencia a --

depositar pelusilla y formar sedimentos; ésto, sin embargo, ayuda en cierta medida a la solidez y al peso del cuero. El extracto, aunque deposita menos pelusilla, también tiende a crear sedimentos. La penetración del tanino es entre moderada y lenta; el color obtenido es café-amarillo subido, y el extracto produce además un tinte grisáceo; en cueros para suela el tinte es verdoso.

MIROBALANOS.- Se encuentra en el fruto de un árbol de la India, siendo mayor la cantidad de tanino en los frutos inmaduros. Comercialmente se consiguen las "almendras" secas, que pueden emplearse así, o para obtener un extracto. Su uso es limitado, debido a su alto contenido de ácidos; la penetración es lenta; mezclados en proporción de 5-10% producen un cuero de tacto suave, pero mayores cantidades producen un cuero flojo. Si se emplea el fruto como tal, habrá depósito de pelusilla, en tanto que, empleando el extracto, no se produce ésta pero habrá mayor cantidad de insolubles. El cuero obtenido tiene un color amarillo subido, con un tinte verdoso.

ZUMAQUE.- Este tanino se encuentra en las hojas y ramas pequeñas de varias especies de arbustos del género Rhus, en cantidades de 25-27% de tanino. Tiene un alto contenido de cenizas, principalmente sales de ácidos débiles, pero por su alta acidez es típico del grupo pirogalol. Es relativamente no astringente, y su contenido de sales lo hacen excelente para cueros empleados en el empastado de libros. Este tanino produce cueros suaves, grasosos, y se le emplea mucho para efectuar los recurtidos (en curtición mixta).

Entre otros materiales que se emplean en la curtición vegetal, se encuentran:

SINTANOS.- Estos son materiales curtientes sintéticos (obtenidos por síntesis) que se emplean junto o en lugar de los taninos vegetales. El primer sintano comercial se obtuvo en 1913, y era el producto de condensación del ácido fenolsulfónico con formaldehído;

a partir de entonces, se desarrollaron rápidamente otros sintanos en que el fenol era substituído por naftol o cresol. Ninguno de -- estos compuestos eran curtientes por sí solos; eran muy ácidos y -- blanqueaban el cuero, aceleraban la penetración de los extractos y dispersaban los insolubles. Todos estos compuestos se denominaron sintanos auxiliares.

Posteriormente se emplearon otros compuestos de mayor peso molecular que el fenol, por ejemplo antraceno, de tal suerte que no era necesaria la condensación con formaldehído. Con la obtención de pesos moleculares cada vez más elevados, los sintanos fueron adquiriendo propiedades curtientes inherentes a ellos, y pudieron -- emplearse en lugar de algunos de los taninos vegetales en las mezclas de curtición; asimismo, conservaban la penetración y capacidad solubilizante de los anteriores. Estos sintanos se denominaron sintanos de combinación.

Finalmente, se desarrollaron los sintanos de intercambio o de reemplazo, los cuales ya tienen una capacidad curtiente bien definida y pueden emplearse como único material en la curtición, principalmente en las pieles ligeras. Todavía conservan propiedades -- penetrantes y solubilizantes. Algunos de estos sintanos contienen en su formulación grandes cantidades de lignosulfonatos.

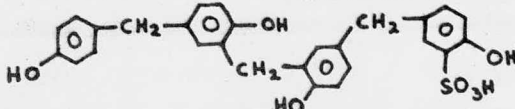
Las propiedades físicas de los sintanos son, esencialmente:

a).- Pesos moleculares elevados, gracias a lo que adquieren -- capacidad curtiente; asimismo, un mayor peso molecular les proporciona mayor astringencia.

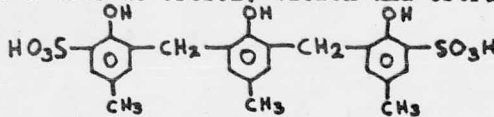
b).- Solubilidad en agua, generalmente lograda mediante la introducción de grupos sulfónicos en su fórmula.

Los sintanos se producen a base de fenol, cresol o naftol, por

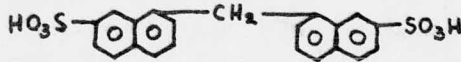
condensación con formol en presencia de ácido sulfúrico. El exceso de acidez se neutraliza con amoníaco, cal o sosa. Los sintanos a base de fenol, tienen la estructura general:



Los sintanos a base de cresol, tienen una estructura del tipo:



Finalmente, aquellos a base de naftol, tienen la fórmula general:



Por razones económicas, los sintanos no son empleados en gran-escala, y generalmente se les emplea mezclados con los taninos vegetales. Algunas de las ventajas de su uso en mezclas son: por su rápida penetración, aceleran la de los taninos y reducen el tiempo de curtido; son bactericidas y antisépticos, por lo que evitan el crecimiento de mohos; dispersan los sedimentos de los licores (pro-ducidos por los taninos vegetales), especialmente los flobáfenos; por último, su poder blanqueante permite obtener cueros de distintas tonalidades claras.

LIGNOSULFONATOS.- Los lignosulfonatos representan otro material --curtiente cuyas propiedades los colocan entre los taninos vegeta--les y los sintanos auxiliares. Puesto que se ha dedicado un capí--tulo para ellos, no se estudiarán con detalle aquí.

Se ha presentado una lista general de los materiales curtien--tes vegetales y las características de los extractos de taninos ob--tenidos de ellos; por lo que toca a la República Mexicana, los cur--tientes vegetales más comunes son los siguientes:

TIMBRE.- Es la corteza de una acacia silvestre, que se localiza en los estados de Guerrero, Oaxaca y Chiapas. Esta corteza contiene - alrededor del 20% de un tanino muy similar al de la mimosa sudafricana. Cabe mencionar que ha sido explotada en exceso.

MAUTO.- Es un arbusto leguminoso cuya corteza contiene un 23% de - tanino catecólico semejante al anterior, pero más oscuro. Su uso - es muy extenso en el noroeste de la República.

PALO BLANCO.- También es una leguminosa, del sur de Baja Califor--
nia; su corteza contiene hasta un 30% de un tanino similar al de -
castaño, y produce un cuero suave y de color claro.

CAOBA.- La corteza del árbol de caoba, contiene una baja cantidad-
de tanino (12%) de gran pureza. Produce cueros de color muy oscuro,
pero con una solidez obtenible únicamente con el quebracho.

ZUMAQUE.- En México, el zumaque es abundante en las zonas templa--
das de los estados de Puebla, Oaxaca y Veracruz. Sin embargo, el -
tanino es de baja pureza, y no puede compararse con el zumaque si-
ciliano o el de Florida.

ENCINOS.- Una gran variedad de encinos mexicanos contienen en su -
corteza un tanino del tipo catecol, en cantidades variables entre-
8 y 15%.

Al iniciar la discusión de los materiales curtientes vegetales,
se hizo mención a su complejidad química. No obstante, es posible-
hacer algunas generalizaciones con respecto a la misma, que pueden
resumirse de la siguiente forma:

Los extractos de taninos vegetales deben su propiedad curtien-
te a que contienen sustancias polifenólicas; ahora bien, los fenó-
les de más bajo peso molecular y los que tienen pocos grupos fenó-

licos, no poseen propiedades curtientes, por lo que parece ser que hay un peso molecular mínimo que confiere dicha propiedad. Este -- mínimo varía con la naturaleza de la molécula y el número de gru-- pos fenólicos presentes y es, aproximadamente, de 400 a 500. Los - estudios hechos con los sintanos muestran que un peso molecular -- superior a 3 000, disminuye su capacidad curtiente porque hay una-- mala penetración. Los hechos anteriores sugieren que los taninos - naturales tienen un peso molecular entre 400 y 3 000, y esto elimi-- na sustancias como la catequina, el ácido clorogénico, las anto-- cianidinas y otras que, por pruebas puramente químicas, serían to-- madas por taninos.

La estabilidad que los taninos proporcionan a la proteína, se-- debe a encadenamientos cruzados entre las moléculas de colágeno y-- moléculas polivalentes de tanino, por lo que también debe ser nece-- sario un mínimo de grupos fenólicos. En las plantas se producen -- diferentes tipos de moléculas fenólicas que pueden participar en - las estructuras de las sustancias presentes en los extractos de - taninos, y el tamaño y funcionalidad necesarias para impartir pro-- piedades curtientes pueden obtenerse de distintas maneras, si bien la más común parece ser mediante la esterificación entre el ácido-- gálico o sustancias relacionadas, y un grupo central de carbohi-- dratos. Los taninos así constituidos se rompen fácilmente al hidro-- lizarlos con ácidos, álcalis o enzimas, y por eso se denominan --- "taninos hidrolizables". Generalmente contienen grupos carboxilo - libres, además de los grupos fenólicos.

Otras mezclas polifenólicas presentes en las plantas y solu--- bles en agua, contienen pequeñas cantidades de carbohidratos, los-- cuales no están unidos químicamente a las sustancias fenólicas; - apenas contienen trazas de ácido gálico o sustancias afines, y no producen moléculas fenólicas cristalizables al ser hidrolizadas. - Estos extractos se denominan "taninos condensados".

Es evidente que la clasificación en taninos hidrolizables y -- taninos condensados, corresponde a la clasificación en pirogalol y catecol; sin embargo, cabe la aclaración de que ninguna de estas - clasificaciones es totalmente adecuada, porque implican una similitud estructural en los respectivos grupos, que difícilmente existe. Aún así, la química de los taninos hidrolizables puede estudiarse en base a la combinación de los azúcares con el ácido gálico o --- sustancias relacionadas, mientras que en los taninos condensados, la catequina tiene un papel importante en algunos extractos, y en otros lo tienen las leucoantocianidinas, pero en el resto de ellos solamente puede demostrarse la presencia de núcleos di- y tri-fenólicos (catecol, pirogalol, resorcinol); la forma en que estos núcleos se unen para formar el tanino no se conoce todavía, y no se puede descartar la posibilidad de que haya otras estructuras.

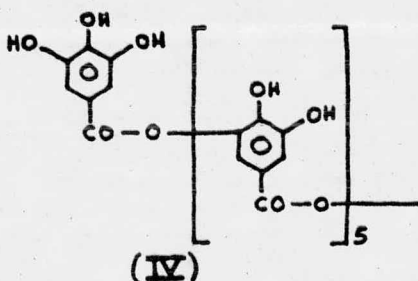
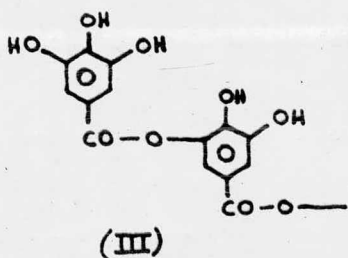
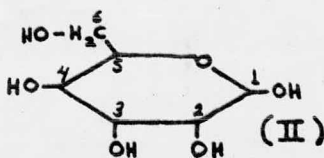
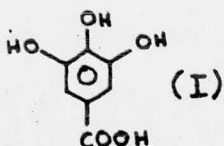
A continuación, se mencionarán algunos puntos concernientes a la química de los taninos hidrolizables, y posteriormente la de -- los taninos condensados.

Extractos de taninos hidrolizables.- A este grupo pertenecen:

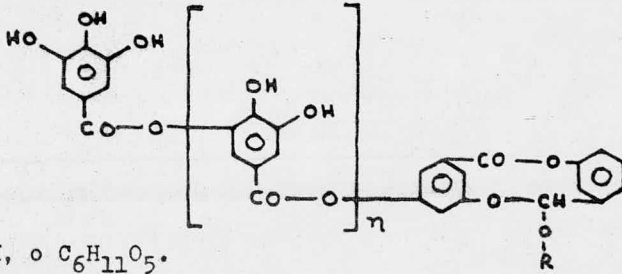
- Acido tánico.
- Tanino de Turquía.
- Extracto de Zumaque.
- Extracto de Tari.
- Extracto de Valonia.
- Extracto de Mirobalanos.
- Extracto de Divi-divi.
- Extracto de Algarobilla.
- Extracto de Encino.
- Extracto de Castaño.

Los extractos de taninos hidrolizables se han dividido en dos grupos: los galotaninos y los elagitaninos.

Los galotaninos, al ser hidrolizados producen ácido gálico (I), y glucosa. El prototipo de los galotaninos es el ácido tánico o galotánico, y proviene generalmente de las excrecencias patológicas o agallas, de las hojas y capullos de ciertas especies de encino y zumaque. Fischer y Freudenberg sugirieron dos posibles estructuras para este extracto, en base a un material obtenido del mismo y que ellos pensaron era un tanino puro; en una de ellas, los cinco grupos -OH de la α - o β -D-glucosa (II) son reemplazados por el radical m-digaloil (III), mientras que en la otra, cuatro grupos -OH son reemplazados por el galoil ($C_3H_2(OH)_3COO^-$), y los grupos -OH en la posición 6 son reemplazados por un radical hexagaloil (IV). Tales estructuras no son adecuadas porque hay discrepancia entre la cantidad de glucosa calculada a partir de ellas y la obtenida al efectuar los análisis.



Nierenstein preparó un galotanino libre de glucosa que conservaba todas las propiedades del extracto original, y consideró que el contenido de glucosa no influye en la capacidad curtierte; para este galotanino, sugirió la estructura:

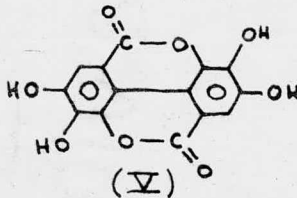


donde R = H, o $C_6H_{11}O_5$.

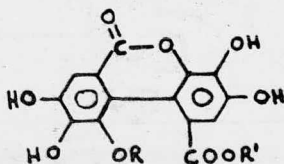
Presentó además la evidencia de que los grupos oxhidrilo sopor-
tados por la glucosa son libres, lo cual no sería posible en las -
estructuras propuestas por Fischer y Freudenberg.

El conocimiento actual de la química de los galotaninos, indica
que contienen varios componentes; que el ácido gálico se encuen-
tra en gran cantidad en los productos de descomposición; que la --
glucosa puede ser o no parte integrante de las moléculas de tanino;
que el ácido gálico se encuentra en complejas uniones tipo éster, -
ya sea condensado consigo mismo o como glucósido, o en ambas formas.

Los elagitaninos, son extractos hidrolizables que por hidrólisis
producen ácido elágico (V) y glucosa; en esta categoría caen -
los mirobalanos, el divi-divi, la algarobilla y la valonia.



Los mirobalanos producen una sustancia cristalina que por hidró-
lisis enzimática produce ácido luteóico, del cual puede derivar
se el ácido elágico por la formación de lactona. Esta sustancia -
cristalina (llamada tanino mirobalani por Nierenstein, su descubri-
dor), analizaba un 98-99% de tanino, por los métodos comerciales.-
Se le asigna la fórmula:



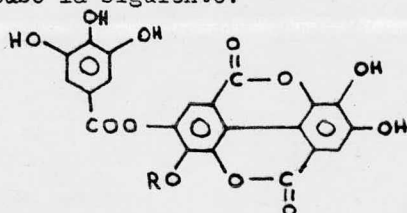
donde $R = R' = H$, para el ácido luteólico.

$R = C_{12}H_{21}O_{10}$, para el tanino mirobalani.

$R' = H$.

Se sabe que hay al menos 10 constituyentes principales en el extracto de mirobalanos, pero sólo cuatro de ellos se han aislado e identificado; ellos son: ácido gálico, tanino mirobalani, ácido elágico y ácido quebulínico.

Los otros extractos hidrolizables elagitaninos, no han sido estudiados plenamente, pero se han sugerido algunas fórmulas estructurales en base a los productos de hidrólisis y a la reactividad. De esta manera, para el tanino de divi-divi y el de castaño, Freudenberg propuso la siguiente:



donde $R = C_{14}H_{14}O_{11}$, para el divi-divi.

$R = C_{15}H_9O_6$, para el castaño.

Los análisis cromatográficos de varios extractos elagitaninos demuestran que son mezclas mucho más complejas de lo que indican las estructuras aquí presentadas; el castaño y la valonia tienen modelos semejantes, pero ambas muestran cuando menos 12 sustancias diferentes. No obstante, todos los taninos hidrolizables con-

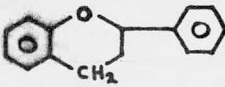
tienen los ácidos elágico y gálico, además de muchas sustancias - no identificadas.

Extractos de taninos condensados.- La mayor parte de los taninos de importancia comercial, pertenecen a la clase de los taninos condensados o flobáfenos, y entre ellos pueden citarse:

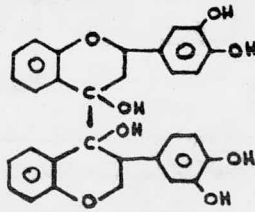
Gambir.
Catecú.
Abeto.
Encino.
Mimosa.
Mangle.
Eucalipto.
Quebracho.

Todos estos extractos forman un flobáfeno insoluble por calentamiento con ácidos minerales, en contraste con los extractos hidrolizables. Además, todos dan prueba positiva para los oxhidrilos fenólicos.

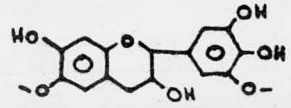
La base para asignar estructuras a estos extractos, han sido - los productos de degradación de los mismos, y hay que hacer notar que tales estructuras han sido más bien deducidas, en vez de obtenidas experimentalmente, por lo que no pueden considerarse completamente válidas. Los productos de degradación obtenidos contienen siempre un fenol polihidroxilado (fluoroglucinol, resorcinol, o pirogalol) y un ácido fenólico (ácido gálico o ácido protocatequínico). Hasta el momento, las estructuras más aceptadas por los investigadores son las que se muestran con los números (VI), (VII) y (VIII).



(VI)



(VII)



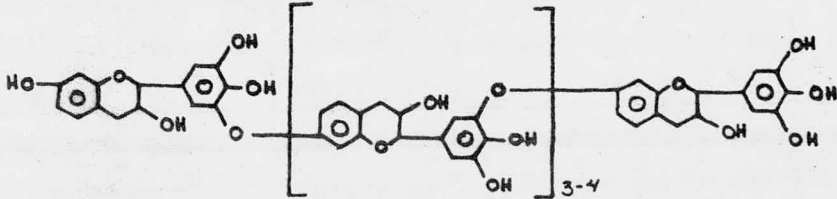
(VIII)

La estructura (VI), es una estructura flavano, que se supone es la más adecuada para los taninos condensados, porque el flavano natural más abundante (catequina) se encuentra en el gambir y el catecú, pero hay que hacer notar que: ni la catequina, ni otros flavanos sintéticos son curtientes; que la catequina no ha sido convertida en agente curtiente; que no se han aislado flavanos de otros extractos condensados; y que no se han tenido otras pruebas de esta estructura salvo, como ya se indicó, su presencia en el gambir y en el catecú.

La estructura (VII) representa un bis-flavpinacol, y fué propuesta en base a pruebas puramente químicas (específicamente pruebas coloridas), aunque apoyadas por pruebas de absorción ultravioleta. La crítica hecha a esta estructura, es que las sustancias utilizadas para hacer las pruebas no eran cristalinas ni estaban bien definidas, es decir, se trataba de mezclas isoméricas y por lo tanto las pruebas químicas y de absorción ultravioleta no son concluyentes; otra objeción es que los flavpinacoles no ocurren en la naturaleza.

Finalmente, la estructura (VIII) fué propuesta por Roux (55); basándose en la hipótesis de la catequina (VI), concluyó que la unidad del tanino de mimosa era un 3,7,3',4',5'-penta hidroxil-2 fenil cromano; supuso además, que el tanino de mimosa tenía un peso molecular de 1 500 a 1 800, y concluyó que, "la molécula de tanino es una gran unidad muy compleja, o bien es un polímero de una sola unidad". Así pues, la estructura (VIII) representaría el monómero,

mientras que el polímero sería:



El propio Roux reconoce la posibilidad de variaciones en los grupos terminales o en las unidades estructurales, con lo que se concluye que el tanino de mimosa, y en general los taninos condensados, son realmente muy complejos.

Para terminar esta breve discusión de la química de los taninos, hay que hacer notar que, si bien todos ellos tienen oxhidrilos fenólicos, no todos los compuestos fenólicos son curtientes, sino que hay evidencias de que solamente lo son aquellos cuyos oxhidrilos fenólicos tienen mayor probabilidad de participar en la formación de puentes de hidrógeno (9). También hay que hacer hincapié en la complejidad de los extractos de taninos, misma que ha impedido discernir inequívocamente la estructura de los taninos y, consecuentemente, el mecanismo de la curtición vegetal.

Ya se han estudiado los curtientes vegetales más comunes, con excepción de uno, del cual se tratará ahora, y que es el cascalote.

Indudablemente, la importancia comercial del cascalote estriba en su contenido de taninos, y su aplicación más importante es como material curtiente. Los frutos del cascalote principalmente, una vez maduros y secos, contienen alrededor de un 40% de tanino, el cual se obtiene únicamente de esta parte de la planta. Un árbol empieza a producir a los 4 años y, una vez maduro, produce alrededor de 50 Kg de vainas anualmente, lo que equivale a 20 Kg/año de tanino. La cosecha de las vainas abarca un período entre los meses de diciembre a marzo.

El cascalote crece en las zonas tropicales, por lo que, además de México, se le localiza en Cuba, Jamaica, Sto. Domingo, Centroamérica, Colombia, Venezuela y el norte de Brasil. En la República Mexicana, se encuentra en los estados de Michoacán, Guerrero, Oaxaca y Colima. Es de hacer notar que el cascalote oaxaqueño es de calidad inferior en lo que respecta a sus propiedades curtientes.

Otros nombres con que se conoce el cascalote, son:

En México y Centroamérica.- Patlahoachoixachin; Nacasul; Nacasolo; Nacascolote y Nacazcolotl.

En América del sur.- Guatapaná; Garrobilla de Curazao; Guara--cabulla; Livi-divi y Divi-divi; siendo este último el nombre empleado en el comercio internacional y para identificar al extracto de tanino.

El tanino del cascalote forma parte de los elagitaninos; al hidrolizarlo con tanasa, Nierenstein aisló ácido elágico, ácido gálico, y un ácido de fisión que anteriormente se había obtenido del mirobalano; este ácido de fisión es el ácido quebúlico, $C_{14}H_{12}O_{11}$. Otros taninos cristalizados obtenidos de este extracto, son:

Acido quebúlico ($C_{41}H_{30}O_{27} \cdot 10 H_2O$), que por hidrólisis produce ácido elágico, ácido gálico, ácido quebúlico y glucosa.

Corilagín ($C_7H_{22}O_{18} \cdot 10 H_2O$), que por hidrólisis produce ácido elágico y glucosa, en cantidades equimoleculares.

Posteriormente, se ha encontrado que el ácido quebúlico puede hidrolizarse para dar corilagín y ácido quebúlico.

Respecto a la práctica del curtido vegetal, es decir, la forma en que los curtidores emplean los materiales curtientes vegetales, puede decirse que originalmente empleaban materiales como el castaño, mirobalanos y abeto para modificar la astringencia de los licores y al mismo tiempo proveer azúcares que promoviesen la fermentación a ácidos orgánicos. Los ácidos (acético, láctico y gálico), a su vez, disminuían el pH de los licores hasta un valor de 3, con lo que se obtenía un cuero esponjoso y con una cantidad de tanino fijo relativamente alta. En la actualidad, se prefiere usar ácido sulfúrico, láctico u otros, con el fin de controlar mejor el pH; esta práctica tiene ventajas económicas, dado que los materiales que mejor promueven la fermentación, son escasos y más caros. De este modo, la mimosa, que no es fermentable pero relativamente más barata y abundante, se considera adecuada para obtener todo tipo de cueros, mediante el simple expediente de ajustar debidamente su contenido de ácido y sales.

La eliminación de los taninos fermentantes (hidrolizables), puede producir también un cuero más resistente al ataque hidrolítico, ya que se ha observado que este tipo de taninos producen un cuero menos resistente al decurtimiento, a la hidrólisis enzimática y con una menor temperatura de contracción, que cuando se emplean taninos condensados (28).

Se han intentado varios métodos con el fin de acelerar el proceso de curtido vegetal; entre ellos se cuentan: los precurtidos; distintos sistemas de agitación; mayores temperaturas; y mayor concentración de los licores junto con un cuidadoso control del pH. Generalmente, estas técnicas se han ensayado con pieles ligeras y probablemente las más exitosas han sido los precurtidos con formaldehído o con metafosfatos polimerizados; los recurtidos, en que el curtido al cromo es seguido por la curtición con vegetales, también pueden suponerse como una manera de hacer más rápida la curtición, pero se prefiere considerarlos como una forma particular de-

curtición, es decir, se le denomina curtición mixta, y ahora se -- considerarán sus aspectos principales.

Por una parte, el curtido al cromo es más rápido que el curti-- do vegetal, pero un cuero al cromo es más sensible a los cambios -- en la humedad del ambiente: el contenido de humedad es más varia-- ble, y la estabilidad por unidad de área es menor que en los cue-- ros curtidos con vegetales. También, un cuero al cromo completamen-- te seco, es difícil de rehumectar.

Los motivos citados llevaron a la aparición de la curtición -- mixta, combinando el curtido al cromo con la curtición vegetal, ob-- teniéndose el llamado cuero recurtido que se emplea profusamente -- en la confección de calzado y botas militares. Gracias al curtido-- de cromo inicial, se puede lograr una rápida curtición de las pie-- les, y el recurtimiento y el relleno a los que se somete el cuero-- (para dar resistencia al agua), lo hace más resistente al uso seve-- ro. En general, puede decirse que la curtición mixta (al cromo y -- vegetal), dota al cuero de características únicas, que no pueden -- obtenerse a través de uno sólo de estos tipos de curtido.

Tocante al mecanismo de la curtición mixta, específicamente la -- que se está considerando, en que el curtido al cromo precede a la-- curtición vegetal, pueden mencionarse los siguientes puntos:

1.- Según Von Vlimmeren (73), una parte del curtido vegetal es -- fijado por la sal de cromo. Esto se debe, aparentemente, a que los -- grupos oxhidrilo fenólicos de los taninos, se coordinan con el com-- plejo básico de cromo.

2.- La retención del tanino puede lograrse por el bloqueo de -- las posiciones de coordinación disponibles, efectuado por un ligan-- do competitivo más estable.

3.- El complejo de cromo ya está ligado a la fibra proteínica, y el material de recurtido ocupa el espacio restante, coordinándose parcialmente con el cromo, y participando parcialmente en puentes de hidrógeno con los sitios activos disponibles de la proteína.

Todo lo anterior resulta en algo semejante a un cuero curtido-al cromo y conteniendo un agente de relleno.

Ya en los capítulos III y IV, se han mencionado equipos tales como paletos y tambores y, de hecho, estos mismos se utilizan en la curtición vegetal. El baño en los tambores de curtición, varía ampliamente. Muchos curtidores llenan el tambor únicamente hasta el eje hueco, lo que limita la cantidad de líquido aproximadamente a 1.5 veces el peso de las pieles. Otros, según el grado de acción mecánica que se desee impartir a las pieles, utilizan distintas -- relaciones de baño; así, si se desea una acción mecánica mínima, usan una relación entre 2 y 3 : 1. Si por el contrario, se quiere una gran acción mecánica, la cantidad de líquido empleada es muy pequeña. Guías generales en cuanto a dimensiones de los tambores y su operación, se dan en la tabla 1 y párrafos a continuación:

TABLA 1.

Diámetro interno (m)	Ancho (m)	Volumen total (m ³)	Volumen disponible para líquido y piel (m ³)	Peso encalado curtido, Promedio máximo		Rendimiento calculado (70% del peso encalado)	
				Kg	Kg	Kg	Kg
2.6	2.4	12.7	9	2250	3000	1575	2100
2.8	2.7	16.6	12	3000	4000	2100	2800
3.0	3.0	21.2	16	4000	5300	2800	3710

Tres cuartas partes del volumen total del tambor, pueden ser utilizadas efectivamente para el curtido; este volumen es ocupado parcialmente por el cuero y parcialmente por el licor, en proporciones de una parte de cuero por tres de licor. Cuando el tambor se llena hasta $3/4$ de su volumen, se ahorra energía porque los cueros resbalan en lugar de caer; además, no se arrugan.

Puede obtenerse mayor producción aumentando la cantidad de cuero y disminuyendo al mismo tiempo la cantidad de licor. Cuando se sigue tal práctica, un límite adecuado es una proporción de una parte de cuero por dos de licor.

Se considera que para una curtición satisfactoria, las dimensiones del tambor no deben ser inferiores a 2.6 m de diámetro y 2.4 m de ancho, pero un tambor de 3m por 3 m es la medida más versátil y adecuada. Un tambor de 3 m por 3 m ocupará aproximadamente 4.5 m de ancho para incluir los soportes y el motor, y se necesitan cuando menos 5 m de espacio libre enfrente del tambor para facilitar la carga y descarga.

El tambor debe tener ambos ejes cerrados permanentemente desde el interior, para evitar el escape de licor y permitir el uso de $3/4$ del volumen del tambor. Debe tener su motor propio y girar a 6 r.p.m.

La instalación de bujías calefactoras en los tambores, permite curtir a la temperatura deseada, independientemente de la temperatura del material y del exterior. Deberían instalarse válvulas para drenar rápidamente el tambor, y es aconsejable una válvula para aliviar la presión.

Termina este capítulo con una breve alusión al acabado de las pieles, el cual había sido olvidado por los investigadores que habían limitado sus estudios a los procesos de curtición, pero ac---

tualmente ha tomado mucho interés, sin duda estimulado por la demanda de un sistema racionalizado de acabado así como de métodos modernos automáticos y semi-automáticos.

Diferentes recurticiones influyen sobre las propiedades de solidez, especialmente la solidez al frote húmedo, a la acetona, --- flexibilidad y rotulación. La influencia sobre el frote húmedo es poca; en general, la solidez al frote húmedo, a la acetona y a la rotulación es mejorada por la recurtición con resinas, así como -- por la recurtición con sintéticos y vegetales en las que se adiciona una resina catiónica al baño de engrase agotado.

El engrase tiene un profundo efecto sobre las propiedades de solidez, particularmente sobre la flexión, y el tipo y cantidad de engrase actúan sobre la temperatura de rotura en frío, solidez al frote húmedo y en seco, la adhesión y el quiebre del cuero. Landmann y Mitton (33) dicen que el engrase puede influir en un acabado de resinas, ya sea directamente disolviéndose en la resina y actuando como plastizante, o indirectamente, controlando la profundidad de la penetración de la resina en el cuero.

Las exigencias modernas de entrega rápida obligan a los curtidores a mantener una reserva de cueros sin teñir preparados para su acabado, que puede llevarse a cabo rápidamente de acuerdo a las especificaciones de color. Con la creciente irrupción de materiales sintéticos en campos en los que antes sólo intervenía el cuero, es cada vez más necesario para los curtidores el producir un cuero con el tacto y la apariencia adecuados, evitando un excesivo aspecto de apastelado. Los recientes avances en pigmentos transparentes son interesantes a este respecto.

Se trata de pigmentos orgánicos que tienen una gran resistencia al calor, y de un tamaño de partícula muy fino, en su mayoría inferior a 0.5 micras, y que producen películas de gran poder tin-

tóreo y de tonos muy brillantes. Con estos materiales se pueden obtener excelentes acabados de anilina que, comparados con teñidos de anilina en tambor, tienen una mayor solidez a la luz y al frote húmedo; los defectos no son acentuados, y dependiendo del vehículo se puede obtener un acabado más duradero.

Mientras que tales pigmentos tienen un buen efecto igualador, - el poder cubriente del acabado, aunque es mejor que el de las tinturas, no es bueno, ya que la luz incidente no es reflejada hasta que alcanza la superficie misma del cuero.

Con objeto de obtener una mejor eliminación de los defectos de la superficie, pueden usarse pigmentos cubrientes ordinarios en la capa base y una apariencia de semi-anilina, obtenida mediante la pulverización final de pigmentos transparentes.

En cuanto a los acabados semi-anilina, pueden obtenerse efectos muy reales, aplicando con pistola y a baja presión lacas celulósicas teñidas, de punto de inflamación alto, sobre una base pigmentada de un color más claro. Cuanto mayor es el contraste, mejor es la apariencia de anilina, pero la obtención del color deseado es muy difícil e incrementa el costo. La ventaja de las lacas de punto de inflamación alto es que no existe el peligro de inmediata -- inflamación y pueden aplicarse en cualquier lugar, mientras que -- las lacas de punto de inflamación bajo, aunque más económicas, son muy inflamables y necesitan espacios especialmente destinados a su aplicación.

Otra técnica es el esmerilado de la piel por el lado de la flor. El esmerilado ayuda a tener una mayor uniformidad y se usa principalmente en pieles que tienen defectos en la flor. También proporciona una mayor penetración del acabado y si ésta no se regula adecuadamente, habrá cierta tendencia a la soltura de la flor.

Se ha observado que los cueros curtidos ligeramente al cromo y recurtidos con vegetales, presentan menos problemas para su acabado, debido a que obtienen una buena penetración que junto con lo lleno del curtido previenen la soltura de la flor.

Un buen quiebre de la flor se logra manteniendo una capa base suave, elástica y bien plastificada, y una capa superior más dura. El desarrollo de pigmentos exentos de caseína ha permitido obtener una capa base suave, ya que los pigmentos pueden ser ligados completamente con resinas blandas y la caseína añadirse en las capas superiores. Un exceso de caseína en la base puede producir una flor suelta. Usando resinas de butadieno en la base y a continuación resinas acrílicas, se obtiene un mejor quiebre porque las resinas de butadieno son más elásticas; tienen también mayor opacidad, dando mayor cobertura y llenado. Una técnica interesante es esmerilar después de aplicar la capa base con una lija de grano 600. La lija es demasiado fina para que las partículas esmeriladas se agarren y así no hay embotamiento del papel; se genera calor y éste hace fluir hacia fuera la base de resina, proporcionando una muy buena suavidad y pulimento.

Las propiedades de quiebre y resistencia al arañado y a la abrasión, son mejoradas por dos tipos principales de resinas: una base de poliuretanos, que se aplica con disolventes como un prepolímero y es vulcanizado y polimerizado por el agua presente en el cuero, dando lugar a un caucho. Los poliuretanos mejoran la resistencia al arañado al evitar que la flor se distorsione y arrugue; el efecto sobre el quiebre del cuero es variable, y depende en gran parte del propio cuero, así, los que mejor responden al tratamiento son los cueros al cromo, sin un recurtido excesivo y que no sean demasiado flácidos; en cueros con fuerte tendencia a un quiebre deficiente, el tratamiento con poliuretanos lo empeora. Por consiguiente, es necesario a menudo modificar el cuero para hacerlo más blando, reduciendo la recurtición y aumentando el en-

grase.

La vida del pre-polímero es limitada, especialmente si absorbe humedad del medio ambiente o si el envase lo contamina con sodio, potasio o estaño, ya que estos metales catalizan la polimerización. La aplicación del prepolímero puede hacerse mediante rodillos, máquinas de cortina o pulverización. Debido a su contenido en isocianato libre, los poliuretanos son potencialmente tóxicos y se recomienda aplicarlos en lugares bien ventilados.

El segundo tipo de resinas es del tipo acuoso, e incluye las soluciones coloidales de acrilatos y vinilos. Pueden diluirse con agua, tienen vida ilimitada, se aplican con felpa o con pistola y no son tóxicos. Estos productos son generalmente duros y plásticos, semejantes al caucho, y su aplicación depende del tipo de cuero -- que se esté trabajando. Producen una mejor resistencia al arañado, pero la mejora del quiebre es menos pronunciada.

Cap. VI

DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO; RESULTADOS, ANALISIS Y DISCUSION.

En este capítulo se describen los pasos experimentales seguidos, y se presentan los resultados obtenidos, mismos que son analizados y discutidos.

Para establecer la metodología del experimento, hubo que hacer las siguientes consideraciones:

Durante el curtido, las fibras son alteradas en diferentes formas por distintos factores como son el pH, la temperatura, la agitación mecánica, el tiempo de curtición y la concentración del material curtiente. Por esta razón, todas las pruebas han sido efectuadas a las mismas condiciones de pH sin hacer variaciones del mismo, es decir, se trabajó siempre con el mismo valor de pH. Asimismo, se han mantenido las mismas condiciones de temperatura, agitación y tiempo, dejando como única variable la concentración del material curtiente.

El variar la concentración manteniendo constantes los demás parámetros, se justifica si se toma en cuenta que no se trata de optimizar o modificar el proceso que se está siguiendo, sino únicamente de probar cómo funciona el lignosulfonato en las mismas condiciones en que se utiliza el cascalote.

Uno de los aspectos más importantes a tomar en cuenta para alcanzar resultados y conclusiones válidas en esta tesis, es el muestreo. Ya se mencionó en el capítulo I la variación histológica de la piel, no sólo entre especies sino entre individuos de la misma especie. También hay variaciones entre las diferentes regiones y -

sitios de la piel, y tanto las propiedades físicas como químicas - tienen patrones sistemáticos de variación sobre la superficie de la piel; es decir, la piel tiene gran heterogeneidad en sus propiedades, pero ésta es sistemática y, por lo tanto, predecible.

Para propósitos de muestreo, una piel se considera que consiste en dos piezas simétricas llamadas "costados", que se obtienen al cortar la piel a lo largo de la espina dorsal. Cada costado se subdivide generalmente en 21 áreas o "bloques", que han sido numeradas para su identificación tal como se muestra en la figura 1.

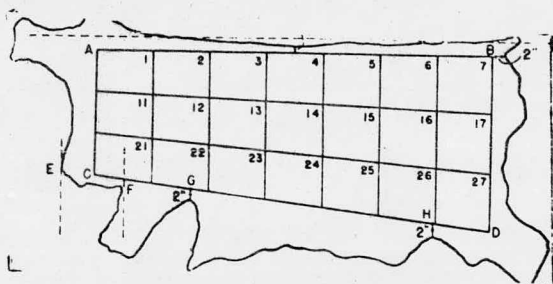


fig. (1)

Las áreas situadas simétricamente respecto a la espina dorsal, tienen propiedades similares, lo que trae como consecuencia que -- una prueba efectuada en una determinada parte de la piel, puede no ser representativa del todo. Se tienen dos opciones para evitar -- esta situación: la primera es hacer las pruebas en aquella porción de la piel que pueda tomarse como representativa para la propiedad que se investiga; esto es, seleccionar un bloque que tenga el mayor grado de correlación para tal propiedad con el valor promedio de la piel completa. Esto se ilustra en la figura 2, donde se muestra la relación entre el bloque y el promedio de la resistencia a la perforación, para los bloques 14 y 22. Puede observarse que en el bloque 22 hay una gran dispersión, mientras que en el bloque 14 existe una cierta relación. Entre mayor sea la correlación, más --

adecuado será el bloque para propósitos de muestreo.

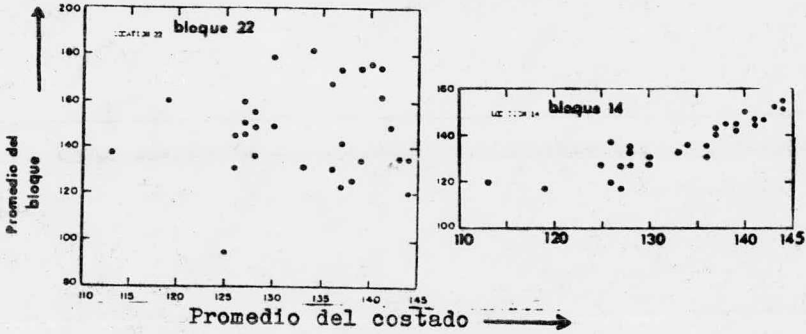


fig. (2)

Como segunda opción, pueden formarse paquetes con los distintos bloques de tal manera que en cada paquete el promedio de la propiedad investigada sea el mismo, es decir, en promedio, cada paquete es representativo de la piel como un todo. Esto se ejemplifica a continuación: En la figura 3, con todos los bloques marcados con el número 1, se forma un paquete; otro paquete se forma con todas aquellas piezas marcadas con el número 2, y así sucesivamente.

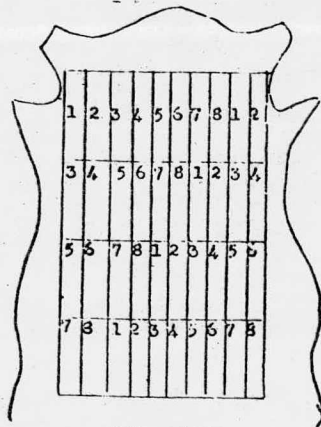


fig. (3)

La aseveración de que cada paquete tiene en promedio las propiedades de la piel entera, se verifica analizando los datos obtenidos para distintas pruebas hechas en cada una de las áreas de muestreo, y formando 7 paquetes de 6 bloques cada uno:

Prueba: Reventamiento (promedio obtenido para 15 costados de vaca).

FAQUETE	BLOQUE	VALOR OBSERVADO $\times 10^{-2}$ (lb/in espesor)
I	21	93
II	11	96
III	1	74
IV	1	74
V	11	96
VI	21	93
VII	22	114
I	12	101
II	2	75
III	2	75
IV	12	101
V	22	114
VI	23	128
VII	13	101
I	3	67
II	3	67
III	13	101
IV	23	128
V	24	118
VI	14	90
VII	4	82
I	4	82
II	14	90

PAQUETE	BLOQUE	VALOR OBSERVADO $\times 10^{-2}$ (lb/in espesor)
III	24	118
IV	25	122
V	15	98
VI	5	86
VII	5	86
I	15	98
II	25	122
III	26	129
IV	16	97
V	6	80
VI	6	80
VII	16	97
I	26	129
II	27	92
III	17	76
IV	7	70
V	7	70
VI	17	76
VII	27	92

Agrupando estos datos en sus respectivos paquetes:

<u>Paquete I</u>		<u>Paquete II</u>		<u>Paquete III</u>		<u>Paquete IV</u>	
Area	Valor (\bar{X})	Area	Valor (\bar{X})	Area	Valor (\bar{X})	Area	Valor (\bar{X})
21	93	11	96	1	74	1	74
12	101	2	75	2	75	12	101
3	67	3	67	13	101	23	128
4	82	14	90	24	118	25	122
15	98	25	122	26	129	16	97
26	<u>129</u>	27	<u>92</u>	17	<u>76</u>	7	<u>70</u>
$\Sigma X = 570$		$\Sigma X = 542$		$\Sigma X = 573$		$\Sigma X = 592$	
$\bar{X} = 95.0$		$\bar{X} = 90.3$		$\bar{X} = 95.5$		$\bar{X} = 98.7$	

<u>Paquete V</u>		<u>Paquete VI</u>		<u>Paquete VII</u>	
Area	Valor (X)	Area	Valor (X)	Area	Valor (X)
11	96	21	93	22	114
22	114	23	128	13	101
24	118	14	90	4	82
15	98	5	86	5	86
6	80	6	80	16	97
7	<u>70</u>	17	<u>76</u>	27	<u>92</u>
$\Sigma X = 576$		$\Sigma X = 553$		$\Sigma X = 572$	
$\bar{X} = 96.0$		$\bar{X} = 92.2$		$\bar{X} = 95.3$	

Es aparente que las \bar{X} de los paquetes son muy semejantes. En vista de lo anterior, y que un muestreo del primer tipo mencionado implica, por una parte, conocer la zona más representativa de la propiedad a investigar, y por otra parte la desventaja económica de emplear una piel para cada prueba, se optó por el segundo método el cual permite realizar varias observaciones con una sola piel sin alterar en mayor grado la confiabilidad de los resultados. Las observaciones fueron replicadas dos veces, con objeto de tener una base más firme de decisión respecto a la calidad y propiedades físicas obtenidas.

Otra de las cuestiones a resolver para alcanzar el propósito de esta tesis, esto es, comparar la capacidad curtiente de los lig nosulfonatos de sodio y el cascalote desde el punto de vista de la calidad del cuero obtenido fué, precisamente, la evaluación de dicha calidad.

Tal evaluación puede hacerse química o físicamente, efectuando análisis para determinar el grado de curtido por ejemplo, en el -- primer caso, o bien haciendo pruebas de resistencia a distintos -- esfuerzos en el último caso. La indisponibilidad de los recursos -- necesarios para una evaluación química, hizo necesaria la evalua-- ción puramente física atendiendo básicamente a la resistencia a la

tensión de los cueros obtenidos. Una justificación de esta elección es que la resistencia a los esfuerzos es un índice de la calidad de las fibras y así, una baja resistencia indica mala calidad o incluso degradación de las mismas.

La evaluación física se hizo también atendiendo aspectos más subjetivos como son el aspecto del grano, la adherencia relativa de la carnaza, la aparente penetración del material y la elasticidad del cuero.

Una vez hechas las consideraciones anteriores, se procedió al experimento como se describe:

Dado el tipo de curtido que se trabajó, en todos los casos se tomaron muestras de un cuero ya curtido al cromo, y se supuso que todas las operaciones preliminares y el propio curtido al cromo se realizaron con todo el cuidado necesario para asegurar un buen producto final.

De un lote normal de producción se eligió al azar un cuero curtido al cromo y se dividió en 42 bloques con los que se formaron 7 paquetes de 6 elementos, según el plan de muestreo indicado.

Se pesó cada paquete y se calcularon los pesos necesarios de lignosulfonato para agregarlo en proporciones de 1% a 10% del peso del paquete.

Se introdujo el paquete en una cantidad de agua suficiente para cubrir los pedazos, y a continuación se agregó el peso de lignosulfonato correspondiente a la concentración deseada.

Se agitó durante 20 minutos procurando mantener un ritmo constante .

Se dejó reposar un día y se agregó una cantidad de aceite sulfonado equivalente al 3.75% del peso de cada paquete (normalmente se adicionan 6 Kg de aceite por cada 160 Kg de piel húmeda).

Se repitió la agitación durante 20 minutos, al mismo ritmo que durante el curtido.

Se extrajeron las muestras y se dejaron secar a la intemperie. Ya secas, se rehumedecieron y se estiraron y aflojaron.

En este punto se inspeccionaron las muestras, en cuanto a la adherencia de la carnaza, la penetración del material, la apariencia del grano y la elasticidad. Los resultados se resumen en la -- tabla 1.

Si bien se basa en apreciaciones subjetivas, la tabla 1 puede emplearse como una guía para elegir la concentración más adecuada. Puede decirse que las mejores concentraciones son las de 1%, 2% y 3%, mientras que con las otras concentraciones se obtienen calidades relativamente inferiores. Por esta razón, las pruebas de resistencia a la tensión se hicieron únicamente con muestras en que se curtió con 1%, 2% y 3% de lignosulfonato.

El procedimiento seguido en las pruebas de resistencia a la -- tensión fué el siguiente:

Cada elemento de cada paquete se recortó a las dimensiones de 3 cm de ancho por 7 cm de largo. Se midió el espesor de la muestra en mm. Se colocaron en un tensiómetro de tal manera que el esfuerzo se aplicó paralelamente a las fibras, y se observó la carga de ruptura, midiéndose en Kg.

Se dividió la carga de ruptura entre el área perpendicular al esfuerzo, en este caso, ancho x espesor. La resistencia a la ten--

TABLA 1.

Concentración	Carnaza (adherencia)	Penetración	Grano	Elasticidad
1%	Muy buena	Buena, sin ex- ceso de ataque.	Bueno	Regular
2%	Buena	Buena, sin ex- ceso de ataque.	Bueno	Buena
3%	Regular	Buena, carnaza atacada.	Bueno	Buena
4%	Regular	Buena, carnaza atacada.	Bueno	Regular
5%	Regular	Buena, carnaza atacada.	Regular	Poca
6%	Poca	Buena, carnaza atacada.	Regular	Mala
7%	Muy poca	Buena, carnaza atacada.	Malo	Más mala
8%	Muy poca	Buena, carnaza atacada.	Malo	Más mala
9%	Muy mala	Carnaza muy -- atacada.	Malo	Más mala
10%	Muy mala	Carnaza muy -- atacada.	Malo	Más mala

sión así obtenida queda expresada en Kg/mm^2 y se transformó a ----
 lb/in^2 aplicando el factor 1420, es decir:

Resistencia a la tensión (PSI) = Resistencia a la tensión ----
 $(\text{Kg/mm}^2) \times 1420.$

Los resultados para las distintas concentraciones y réplicas -
se presentan en las tablas 2 a 13.

TABLA 2.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con lignosulfonato de sodio. Conc. = 1%, Réplica 1.

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.75	22.5	68	3.02	4288
0.56	19.8	55	2.78	3948
0.7	21.0	60	2.87	4075
0.8	24.0	74	3.08	4374
0.7	21.0	62	2.95	4189
0.73	21.9	67	3.06	4345

El promedio para esta réplica es:

$$\overline{RT} = \frac{25219}{6} = 4203 \text{ PSI}$$

TABLA 3.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con lignosulfonato de sodio. Conc. = 1%, Réplica 2.

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.72	21.6	64	2.96	4203
0.68	20.4	58	2.84	4033
0.71	21.3	61	2.86	4061
0.65	19.5	54	2.77	3933

TABLA 3 (cont.)

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.7	21.0	61	2.90	4118
0.75	22.5	69	3.07	4359

Para esta réplica, el promedio es:

$$\overline{RT} = \frac{24707}{6} = 4118 \text{ PSI.}$$

TABLA 4.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con lignosulfonato de sodio. Conc. = 1% , Réplica 3.

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.78	23.4	73	3.12	4430
0.72	21.6	63	2.92	4146
0.65	19.5	54	2.77	3933
0.73	21.9	67	3.06	4345
0.69	20.7	59	2.85	4047
0.75	22.5	67	2.98	4231

Con un promedio de:

$$\overline{RT} = \frac{25132}{6} = 4189 \text{ PSI.}$$

TABLA 5.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con lignosulfonato de sodio. Conc. = 2% , Réplica 1.

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.75	22.5	63	2.80	3976
0.65	19.5	56	2.87	4075
0.63	18.9	49	2.59	3678
0.66	19.8	55	2.77	3933
0.8	24.0	65	2.70	3834
0.7	21.0	57	2.71	3848

El promedio para la réplica es:

$$\bar{R}T = \frac{23344}{6} = 3891 \text{ PSI.}$$

TABLA 6.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con lignosulfonato de sodio. Conc. = 2% , Réplica 2.

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.7	21.0	59	2.81	3990
0.8	24.0	70	2.92	4146
0.65	19.5	53	2.72	3862
0.75	22.5	65	2.89	4103

TABLA 6 (cont.)

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga rup- tura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.68	20.4	57	2.79	3962
0.72	21.6	62	2.87	4075

Para esta réplica,

$$\bar{R}_T = \frac{24138}{6} = 4023 \text{ PSI.}$$

TABLA 7.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con lignosulfonato de sodio. Conc. = 2% , Réplica 3.

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga rup- tura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.75	22.5	63	2.80	3976
0.63	18.9	50	2.64	3749
0.7	21.0	58	2.76	3919
0.78	23.4	68	2.90	4118
0.65	19.5	53	2.72	3862
0.76	22.8	65	2.85	4047

El promedio de esta réplica es:

$$\bar{R}_T = \frac{23671}{6} = 3945 \text{ PSI.}$$

TABLA 8.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con lignosulfonato de sodio. Conc. = 3% , Réplica 1.

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.9	27.0	63	2.33	3309
0.65	19.5	29	1.49	2116
1.0	30.0	78	2.60	3692
0.68	20.4	33	1.62	2300
0.7	21.0	47	2.24	3181
0.7	21.0	43	2.05	2911

Promedio de la réplica:

$$\bar{Rt} = \frac{17509}{6} = 2918 \text{ PSI.}$$

TABLA 9.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con lignosulfonato de sodio. Conc. = 3% , Réplica 2.

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.7	21.0	48	2.28	3238
0.75	22.5	54	2.40	3408
0.68	20.4	44	2.15	3053
0.65	19.5	40	2.05	2911

TABLA 9 (cont.)

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.73	21.9	52	2.37	3365
0.63	18.9	36	1.90	2698

Esta réplica tiene un promedio de:

$$\bar{RT} = \frac{18673}{6} = 3112 \text{ PSI.}$$

TABLA 10.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con lignosulfonato de sodio. Conc. = 3% , Réplica 3.

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.65	19.5	38	1.95	2769
0.68	20.4	42	2.06	2925
0.72	21.6	47	2.17	3081
0.75	22.5	51	2.27	3223
0.7	21.0	45	2.14	3039
0.8	24.0	58	2.42	3436

Y el promedio de esta réplica es:

$$\bar{RT} = \frac{18473}{6} = 3079 \text{ PSI.}$$

Los resultados obtenidos para la resistencia a la tensión de la piel como se curte normalmente (con cascalote en proporción de 3%), se presentan a continuación:

TABLA 11.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con cascalote.
Concentración = 3% , Réplica 1.

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.90	27.0	28	1.03	1463
0.90	27.0	32	1.18	1876
0.90	27.0	31	1.15	1633
0.90	27.0	33	1.22	1732
0.90	27.0	30	1.11	1576
0.90	27.0	31	1.15	1633

La media de esta réplica es:

$$\bar{Rt} = \frac{9913}{6} = 1652 \text{ PSI.}$$

TABLA 12.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con cascalote.
Concentración = 3% , Réplica 2.

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.90	27.0	38	1.40	1988

TABLA 12 (cont.)

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.90	27.0	34	1.26	1790
0.90	27.0	36	1.33	1889
0.90	27.0	31	1.15	1633
0.90	27.0	34	1.26	1790
0.90	27.0	35	1.30	1846

Para esta réplica el promedio es:

$$R\bar{T} = \frac{10936}{6} = 1823 \text{ PSI.}$$

TABLA 13.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con cascalote.
Concentración = 3% , Réplica 3.

Espesor (mm)	Area (mm ²)	Carga ruptura (Kg)	Resist. a la tensión (Kg/mm ²)	Resist. a la tensión (PSI)
0.90	27.0	34	1.26	1790
0.90	27.0	33	1.22	1732
0.90	27.0	35	1.30	1846
0.90	27.0	31	1.15	1633
0.90	27.0	38	1.40	1988
0.90	27.0	34	1.26	1790

Y para esta réplica, el promedio de resistencia es:

$$RT = \frac{10779}{6} = 1796 \text{ PSI.}$$

Los mismos resultados se resumen en el cuadro 14:

Cuadro 14.

Resistencia a la tensión de cuero recurtido con:

LIGNOSULFONATO DE SODIO			CASCALOTE		
Conc.	Réplica	RT	Conc.	Réplica	RT
1%	1	4203	---	-----	---
1%	2	4118	---	-----	---
1%	3	4189	---	-----	---
2%	1	3891	---	-----	---
2%	2	4023	---	-----	---
2%	3	3945	---	-----	---
3%	1	2918	3%	1	1652
3%	2	3112	3%	2	1823
3%	3	3079	3%	3	1796

Observando los datos de las tablas 2 a la 14, se ve que la calidad (en términos de resistencia a la tensión) del cuero recurtido con lignosulfonato de sodio, es buena comparada con la del cuero recurtido con cascalote.

Puede notarse que la resistencia a la tensión mejora al disminuir la concentración del curtiente, lo cual no es raro si se toma en cuenta que posiblemente las fibras en la piel original (sin cur

tir) tengan mayor resistencia que en la piel acabada. Por ejemplo, se ha encontrado que las fibras del cuero curtido al cromo tienen un 75% de la resistencia de las fibras colágenas normales.

Comparando los resultados para los dos curtientes a la misma concentración, es razonable pensar que el lignosulfonato de sodio produce un cuero con la misma o quizás mejor calidad que el cascalote y, de acuerdo a los resultados aquí presentados, puede considerarse que la apariencia y propiedades físicas del cuero recurtido con lignosulfonato son iguales a las del cuero recurtido con -- cascalote.

Es posible que las diferencias en la resistencia a la tensión para cada material, se deban al grado de curtido que es posible -- obtener con cada uno de ellos; el lignosulfonato produce un menor grado de curtido, y si esto se considera como un menor ataque por el material sobre las fibras, menor alteración sufrirán éstas.

Desde luego, otros factores no considerados en el experimento influyen sobre la calidad del cuero; por ejemplo, la humedad, que afecta a la resistencia a la tensión o puede dar lugar al crecimiento de mohos en el cuero. El control de la humedad y su efecto sobre la aparición de mohos, para obtener una conclusión más definitiva acerca de la calidad del cuero, requeriría un tiempo bastante prolongado.

Cap. VII

SITUACION DE LA INDUSTRIA CURTIDORA EN AMERICA LATINA.

La industrialización de los cueros y pieles es una de las actividades más antiguas en América Latina y su importancia ha crecido considerablemente en los últimos años, como lo demuestra el gran incremento en las exportaciones de la región en materia de cueros-precurtidos y terminados, y de productos fabricados con este material, especialmente calzado. En 1961, los países latinoamericanos exportaron cueros curtidos y productos de cuero por un valor de -- 10.7 millones de Dls.; en 1970 las exportaciones alcanzaron a 118-millones de Dls., y en 1974 ascendieron a 533.9 millones de Dls.

Tan notable expansión de las exportaciones, pone de manifiesto que también se ha operado en ése lapso un crecimiento similar de la capacidad productiva en los países de la región y, especialmente, un mayor apego a las normas internacionales referentes a las especificaciones técnicas y calidad de los cueros y productos de cuero. Tal desarrollo se debe a distintas razones, entre ellas: la aplicación de políticas de promoción de exportaciones en casi todos los países y, muy especialmente, de medidas tendientes a reducir la exportación de cueros y pieles crudas. Así, han podido aprovecharse ciertas ventajas que tienen varios países latinoamericanos sobre los países desarrollados en la industrialización del cuero, tales como abundancia de materias primas y la mayor disponibilidad y menor costo de mano de obra, que son factores muy significativos en esta industria.

La industria del curtido en los países desarrollados, ha experimentado desde hace algunos años dificultades cada vez mayores no sólo en el renglón de la mano de obra, sino también por los altos costos de las instalaciones necesarias para atenuar la contamina--

ción ambiental que ocasiona la industria; esto ha llevado al cierre de algunas fábricas en Europa, y es posible que las dificultades continúen agravándose, lo que presupone que en un futuro cercano la participación de los países en desarrollo, particularmente los de América Latina, en las exportaciones de cuero y sus productos, se acentúe.

Una característica importante del mercado del cuero y sus productos, es la reducida reacción de la oferta de estos bienes frente a la demanda o a las fluctuaciones de los precios. Esto es porque la mayor o menor disponibilidad de materias primas de la industria curtidora depende de factores independientes de la demanda. El valor de la piel sólo representa una parte relativamente pequeña del valor total de un animal, y en raras ocasiones la obtención de la misma es el objetivo principal de la cría o explotación de ganado, que obedecen primordialmente a la producción de carne, leche o lana.

La producción de pieles y cueros crudos depende del número de animales que se sacrifican, y es consecuencia de las existencias de ganado; de la tasa de reproducción; de las variaciones en la demanda de carne, leche, productos lácteos y lana; plagas, sequías o inundaciones; políticas económicas y prácticas comerciales aplicadas en los distintos países. En los cuadros 1 y 2 se muestran las cifras estimadas de la producción mundial de pieles y cueros crudos, y las exportaciones mundiales, para el período de 1969 a 1975. Puede observarse que la producción mundial de cueros crudos de vacuno, oveja y cabra, tuvo un crecimiento anual de 1.1%, 0.7%, y 0.6%, respectivamente, y que, en términos generales, el crecimiento ha sido mayor en los países en desarrollo. También se puede ver que estos países han disminuído sensiblemente sus exportaciones de cueros sin curtir.

Tocante a las importaciones de cueros crudos, México es desde-

Cuadro 1
PRODUCCION MUNDIAL DE PIELES Y CUEROS CRUDOS

	1969-1971 (promedio)	1972	1973	1974	1975 medios (cifras provisionales)	Indice medio crecimiento 1965-1975
Millones de piezas						
Producción						
Total mundial						
Cueros de vacuno mayor y menor	251.7	247.1	247.7	261.9	273.6	1.1
Piel de oveja	387.5	391.0	379.0	372.0	386.4	0.7
Piel de cabra	143.9	142.5	142.7	144.0	145.8	0.6
Países desarrollados						
Cueros de vacuno mayor ^{a/}	72.4	72.3	72.0	79.5	82.8	1.9
Cueros de vacuno menor ^{a/}	(1 798.0)	(1 831.0)	(1 811.0)	(2 050)	(2 264.0)	3.0
Piel de oveja	18.5	15.5	14.1	16.0	20.0	3.0
Piel de cabra	(110.0)	(97.0)	(91.0)	(109.0)	(124.0)	-1.8
Piel de oveja	156.4	169.7	157.8	137.7	142.2	0.7
Piel de cabra	10.0	9.5	9.9	10.0	9.9	-0.3
Países en desarrollo						
Cueros de vacuno mayor y menor	101.4	101.8	103.5	104.6	108.2	1.0
Piel de oveja	129.7	126.3	125.9	131.6	133.9	1.6
Piel de cabra	111.7	111.1	111.2	111.6	113.1	0.8
Países de plan. econ. central						
Cueros de vacuno mayor y menor	59.4	57.4	58.1	61.9	67.6	3.3
Piel de oveja	101.3	95.1	95.2	102.7	105.3	-0.5
Piel de cabra	22.2	22.0	21.7	22.5	22.7	

Nota: Los totales y los porcentajes de cambio han sido tomados de datos no redondeados.
^{a/} Las cifras entre paréntesis representan los datos correspondientes expresados en miles de toneladas sobre la base del peso de las pieles saladas en húmedo.

Cuadro 2
EXPORTACIONES MUNDIALES DE PIELES Y CUEROS CRUDOS

	1969-1971 (promedio)	1972	1973	1974	1975 (cifras provisionales)	medio crecimiento 1965-1975 (porcentaje p.a.)
Miles de toneladas						
Total mundial						
Cueros de vacuno mayor y menor	1 163.6	1 180.3	1 134.1	1 240.3	1 471.7	2.5
Piel de oveja	204.4	233.1	177.5	168.4	173.2	0.4
Piel de cabra	37.0	33.3	28.3	26.3	27.6	-6.4
Países desarrollados						
Cueros de vacuno mayor	825.4	955.9	964.3	1 071.0	1 287.0	5.7
Cueros de vacuno menor	70.3	71.7	71.9	72.8	90.3	2.2a/
Piel de oveja	133.0	154.5	119.4	117.1	117.5	0.9a/
Piel de cabra	5.2	5.9	5.3	5.6	7.0	1.4a/
Países en desarrollo						
Cueros de vacuno mayor y menor	257.5	147.4	98.0	93.2	90.9	-12.1
Piel de oveja	69.5	77.6	57.5	50.9	55.3	2.4a/
Piel de cabra	25.8	22.2	21.1	19.4	19.1	6.8

	1969- 1971 (promedio)	1972	1973	1974	1975 (cifras provisoriales)	Índice medio crecimiento 1965-1975 (porcentaje p.a.)
Países de plan. econ. central.						
Cueros de vacuno mayor y menor	10.5	5.4	2.9	3.3	3.5	14.6
Piel de oveja	1.8	1.0	0.6	0.4	0.4	18.4
Piel de cabra	6.0	5.3	1.9	1.2	1.5	15.1
Valor de las exportaciones (millones de dólares)						
Total mundial	758.0	622.0	629.6	1 368.1	1 306.9	8.1%
Países desarrollados	544.8	944.6	1 346.2	1 120.5	1 069.6	10.7
Cueros de vacuno mayor	311.4	607.9	856.5	712.5	678.8	13.4
Cueros de vacuno menor	56.4	83.8	104.8	93.4	106.9	4.5%
Piel de oveja	167.8	238.1	360.6	292.1	267.2	4.8
Piel de cabra	9.2	14.8	19.3	22.6	21.8	11.1
Países en desarrollo	185.1	219.8	257.2	227.4	213.9	1.2%
Cueros de vacuno mayor y menor	88.1	82.5	81.0	60.1	59.5	4.2
Piel de oveja	60.8	90.7	114.0	105.0	93.7	6.5
Piel de cabra	36.2	46.5	52.2	62.4	60.7	1.7%
Países de plan. econ. central.						
Cueros de vacuno mayor y menor	28.1	27.6	26.2	20.1	23.4	-5.1
Piel de oveja y de cabra	14.0	12.7	12.5	11.2	12.4	-4.8
	14.1	14.9	13.6	8.9	10.9	-5.4

Fuente: FAO. *Situación y perspectivas de los productos básicos*. 1975-1976.

Numero de venta: P. 70. ISRM92.5.300054.6, Roma 1976

Nota: Los totales y los porcentajes de cambio han sido tomados de datos no redondeados. a/ No significativo a nivel de un 5%

hace varios años el principal importador entre los países latinoamericanos. En 1974, por ejemplo, se importaron cueros por 35.5 millones de Dls. (62.8% de las importaciones de la región), mientras que Brasil y Chile importaron montos de 6.9 millones de Dls. (12.2%) y 5.4 millones de Dls. (9.6%), respectivamente. El cuadro 3 muestra las importaciones de cueros crudos por los países latinoamericanos entre los años 1970 a 1975.

Estas importaciones se deben a la escasez de pieles y cueros - crudos, la cual indica una baja tasa de faenamiento, y en general - corresponde a las bajas tasas de reproducción del ganado. También - influye la calidad deficiente de un alto porcentaje de los cueros; en México, se calcula que los cueros de producción nacional pierden un 31% de su utilidad y valor debido a marcas producidas por - alambres de púas, marcas de fuego, garrapatas, mal desuello y mala conservación.

Cuadro 3

AMERICA LATINA: IMPORTACIONES DE CUEROS CRUDOS

(Millones de dólares corrientes)

País	1970	1971	1972	1973	1974	1975
Argentina	0.7	0.1	0.1	0.1	0.3	
Bolivia						
Brasil	1.2	1.0	2.2	8.2	6.9	
Colombia		0.1	0.2	0.5	1.1	1.2
Chile	3.7	6.9	12.9	4.2	5.4	...
Ecuador						
México	18.3	19.0	21.9	31.4	35.5	
Paraguay						
Perú	1.7	3.0	2.4	2.9	3.5	
Uruguay						3.9
Venezuela	0.5	1.0	0.9	1.4	3.8	2.0
Países del MCCA	0.7	0.6				
República Dominicana						...
Panamá						...

Fuente: División Conjunta CEPAL/ONUDI de Desarrollo Industrial, sobre la base de cifras ALAEG-CEP/ repartidos (importaciones globales de cada uno de los países).

Si bien la producción de cueros crudos ha ido en aumento en -- América Latina, sólo los cueros destinados al mercado interno y un reducido porcentaje de los destinados a la exportación, se curten hasta la etapa de acabado; es decir, una buena parte de las pieles y cueros crudos sólo se procesan hasta una determinada fase de curtido que les permite ser exportados hacia los países desarrollados, donde se les convierte en cueros acabados. Según los datos registrados en el cuadro 4, en 1972 las curtiembres de América Latina -- procesaron total o parcialmente más de 32 millones de cueros vacunos, correspondiendo casi el 70% de tal cifra a 4 países: Argentina (29.3%), Brasil (25.8%), México (15%) y Colombia (7.7%).

Argentina es uno de los principales exportadores de cuero curtido del mundo. En América Latina, Brasil es el segundo exportador, y siguen en importancia Uruguay, Colombia y México. El cuadro 5 indica las exportaciones de cueros curtidos hechas por los países --

Cuadro 4

AMERICA LATINA, PRODUCCION DE CUEROS CRUDOS Y CURTIDOS DE BOVINOS, 1972

País	Cueros crudos		Cueros curtidos	
	Miles de CUEROS	Porcen- taje	Miles de CUEROS	Porcen- taje
Argentina	11 200	33.5	4 400	29.2
Bolivia	300	0.9	240	0.7
Brasil	9 500	28.4	3 300	25.8
Chile	500	1.5	1 000	3.1
Colombia	2 500	7.5	2 400	7.5
Costa Rica	250	0.7	170	0.5
Cuba	700	2.1	300	0.9
República Dominicana	120	0.4	50	0.2
Ecuador	350	1.0	400	1.3
El Salvador	150	0.4	150	0.5
Guatemala	290	0.9	300	0.9
Haití	100	0.3	50	0.2
Honduras	220	0.7	250	0.8
Jamaica	60	0.1	250	0.8
México	3 100	9.3	4 800	15.0
Nicaragua	290	0.9	300	0.9
Panamá	170	0.5	100	0.3
Paraguay	650	1.9	150	0.5
Perú	600	1.8	1 000	3.1
Uruguay	1 600	4.8	1 500	4.7
Venezuela	800	2.4	1 000	3.1
Total	33 450	100.0	32 110	100.0

Fuente: Cuerscón, No. 351 6o. bimestre, Buenos Aires, 1974.

latinoamericanos. Hay que hacer hincapié, sin embargo, en que la mayor parte de estas exportaciones corresponde a cueros precurtidos o semicurtidos, y que los cueros acabados difícilmente tienen acceso al mercado de los países desarrollados, en ciertos casos -- por las restricciones a la importación de cueros terminados, pero fundamentalmente por las exigencias en cuanto a especificaciones técnicas, niveles de calidad y tipos de acabado de los cueros, que no siempre son satisfechas por las curtiembres de la región.

Cuadro 5

AMERICA LATINA: EXPORTACIONES DE CUEROS CURTIDOS

(Millones de dólares corrientes)

País	1970	1971	1972	1973	1974	1975
Argentina	35.5	36.6	91.2	98.7	90.0	63.7
Bolivia	0.4	0.4	0.4	0.2	0.3	
Brasil	14.8	14.0	40.7	20.0	37.9	48.2
Colombia	4.8	4.6	12.1	17.2	5.8	6.0
Chile						0.2
Ecuador						
México	3.2	2.3	2.2	0.7	2.2	
Paraguay			0.3	1.8	1.5	0.7
Peru	0.9	0.8	1.1	2.3	2.0	
Uruguay	19.1	17.4	18.7	21.2	21.9	18.4
Venezuela	0.2	0.1	1.2	1.1		
Países del MCCA	2.9	1.9	2.4	3.2	3.4	
República Dominicana						
Panamá						
América Latina ^{b/}	81.8	78.1	170.3	166.4	165.0	145.0a/

Fuente: División Conjunto CEPAL/ONUDI de Desarrollo Industrial, sobre la base de cifras de ALALC-CEP/ repartidos. (exportaciones globales de cada país).

a/ Parcialmente estimados.

b/ No incluye Cuba y Haití por falta de información.

En el renglón de importaciones de cueros curtidos, no son de gran significación en la región, y se deben a los problemas derivados de la disponibilidad en cantidades y calidades adecuadas requeridas por los productores de manufacturas, especialmente calzado. En términos generales, Brasil, Chile y México, son los principales importadores, como se ve en el cuadro 6.

Es evidente que la mayor parte del cuero que se produce en el mundo se destina a la producción de calzado. En América Latina, -- Brasil, Argentina y México son los principales fabricantes de calzado, como lo indican las cifras para el año de 1973: 120 millones de pares producidos por Brasil, 103 millones por México, y 50 millones por Argentina.

Cuadro 5

AMERICA LATINA: IMPORTACIONES DE CUERO CURTIDOS

(Millones de dólares corrientes)

Pais	1970	1971	1972	1973	1974	1975
Argentina	0.2					0.2
Bolivia						
Brasil	0.4	1.2	1.9	3.7	5.3	
Colombia			0.1			
Chile			2.5	3.7	2.6	
Ecuador						
México	2.5	1.8	3.8	4.2	3.0	
Paraguay						
Perú						
Uruguay		0.6				2.3
Venezuela	0.3	0.4	0.2	0.3	1.2	5.3
Países del MCCA	3.8	2.4				
República Dominicana	0.1					
Panamá						

Fuente: División Conjunta CEPAL/ONUDI de Desarrollo Industrial sobre la base de cifras de ALALC-CEP/ repartidos (importaciones globales de cada país).

Brasil, Argentina y México son también los principales exportadores de calzado en la región.

Sobre las otras manufacturas de cuero, tales como vestido, sillería, etc., existe muy poca información a nivel mundial. No obstante, puede decirse que en algunos países de la región las exportaciones de estos productos han aumentado, alcanzando en algunos casos cifras bastante altas. Los cuadros 7 y 8 muestran las exportaciones de calzado y productos de cuero de varios países latinoamericanos para el período 1970-75.

La industria del curtido en América Latina, se realiza en curtiembres de dimensiones muy dispares, yendo desde pequeños talleres artesanales con una capacidad de producción de 5 a 10 cueros por día, hasta aquellas de nivel técnico y productivo similares a-

Cuadro 7

AMERICA LATINA: EXPORTACIONES MANUFACTURAS DE CUERO (EXCLUIDO EL CALZADO)

(Millones de dólares corrientes)

País	1970	1971	1972	1973	1974	1975
Argentina	12.9	8.1	8.3	30.9	41.2	19.2
Bolivia						
Brasil	0.9	1.8	11.3	22.2	29.9	43.4
Colombia	1.0	1.0	1.4	5.3	4.3	11.6
Chile						
Ecuador				0.2	0.4	
México	4.1	4.3	6.4	14.3	9.8	
Paraguay						
Perú	0.5	0.4	0.6	0.7	0.7	
Uruguay	2.7	1.8	2.2	8.3	13.4	33.0
Venezuela					0.1	
Países del MCCA	0.4	0.3	0.4a/	0.6a/	0.6a/	
República Dominicana						
Panamá						
América Latina	22.5	17.7	37.2	82.5	100.4	120.0a/

Fuente: División Conjunta CEPAL/ONU/DI de Desarrollo Industrial, sobre la base de cifras de ALALC-CEP/repartidos (exportaciones globales de cada país). a/

Cuadro 8

AMERICA LATINA: EXPORTACIONES DE CALZADO DE CUERO

(Millones de dólares corrientes)

País	1970	1971	1972	1973	1974	1975
Argentina	0.3	1.2	1.2	20.3	27.0	4.3
Bolivia						
Brasil	7.8	28.8	54.2	93.1	119.4	164.0
Colombia	0.5	1.7	2.2	4.2	0.1	4.1
Chile				0.2		1.2
Ecuador						
México	3.1	3.5	5.7	7.5	13.3	
Paraguay						
Perú		0.1		0.1		
Uruguay	0.2		0.1	0.9	1.5	7.8
Venezuela			0.1	0.2	0.2	0.3
Países del MCCA	6.5	5.8	6.0	3.5	7.0	
República Dominicana						
Panamá						
América Latina	18.4	41.1	71.5	130.0	168.5	200.0a/

Fuente: División Conjunta CEPAL/ONU/DI de Desarrollo Industrial, sobre la base de cifras de ALALC-CEP/repartidos (exportaciones totales de cada país).

las de los países desarrollados que pueden procesar entre 2 000 y 4 000 cueros al día. La heterogeneidad en el tamaño o capacidad -- productiva implica la coexistencia de niveles tecnológicos muy desiguales, y así, en un mismo país funcionan establecimientos que aplican técnicas muy anticuadas y otros que utilizan los procedimientos más modernos. En general, los establecimientos más grandes cuentan con mejor tecnología e incluso con programas de investigación y desarrollo.

En México, la estructura de la industria curtidora es la siguiente:

- a).- Establecimientos del tipo artesanal, que existen en gran cantidad, participando sólo en un 15% dentro de la producción nacional, y operando con costos muy elevados.
- b).- Talleres a nivel de mediana industria, participando con sólo un 20% del producto total.
- c).- Empresas propiamente industriales, que participan con el 65% de la producción nacional y operan con costos bajos.
- d).- Empresarios que sólo mandan a maquilar la producción que colocan en el mercado nacional.

Respecto al equipamiento de la industria, en algunos países -- (Argentina y Brasil) se fabrica la casi totalidad de la maquinaria utilizada en las curtiembres, y sólo se importan las de muy avanzado diseño, especialmente aquellas utilizadas en la terminación de los productos de cuero. En los demás países, la maquinaria se importa en su mayor parte, de Europa y los E.E.U.U.

La misma situación que prevalece en la industria curtidora de América Latina, se da en la industria del calzado. Muchos produc--

tos similares se fabrican tanto en establecimientos altamente mecanizados como en talleres donde todas las operaciones se realizan manualmente. Se estima que en Brasil existen cerca de 10 000 fábricas y talleres de calzado; 6 300 en México; 4 000 en Argentina y 1 200 en Chile. De los 6 300 establecimientos de calzado existentes en México, sólo 300 pueden considerarse empresas industriales, habiendo 1 500 talleres artesanales y 4 000 pequeños talleres familiares. La existencia de este gran número de talleres artesanales constituye uno de los principales problemas de la industria al afectar su productividad, dificultando el financiamiento y aumentando los costos; también dificulta las gestiones comerciales y el oportuno cumplimiento de los compromisos de exportación con una homogeneidad en las características del producto que satisfaga las exigencias de los compradores.

Tomando en cuenta todo lo hasta aquí mencionado, debe elaborarse una estrategia de desarrollo de las industrias del cuero en América Latina, que contemple el aumento de la tasa reproductiva en la ganadería, para así incrementar la tasa de faenamiento y, por ende, la disponibilidad de cueros frescos o crudos. También es indispensable mejorar la calidad de los cueros frescos, lo que depende no sólo de las técnicas de desuello y conservación de los mismos, sino también del manejo y cuidado de las instalaciones ganaderas.

Otro punto clave en esta estrategia es el procesamiento de la totalidad de las pieles y cueros frescos hasta las últimas etapas de curtición. Esto implica que los respectivos gobiernos formulen y apliquen políticas de fomento adecuadas, e intensifiquen la mecanización de las curtiembres y talleres de calzado y manufacturas de cuero.

Especial atención deberá darse a la creación de institutos de tecnología especializados en las industrias del cuero, así como al

establecimiento de instituciones para la enseñanza y capacitación de personal profesional en todos los niveles.

Otros aspectos de esta estrategia de desarrollo son el establecer créditos que se adapten a los ciclos productivos de las industrias del cuero y que permitan su expansión, así como mejorar los sistemas de comercialización y distribución de los cueros y manufacturas.

Después de este panorama de las industrias del cuero en América Latina, se hará una breve alusión a la industria curtidora nacional en la cual, como podrá observarse, se presentan varios de los problemas y situaciones antes mencionadas.

La industria curtidora nacional se ve afectada por factores -- tanto internos como externos. Los factores internos son los más importantes ya que originan las deficiencias en el desarrollo de esta industria, y los de mayor relevancia son:

- 1.- Un menor crecimiento de la ganadería nacional respecto a la industria curtidora. La oferta ganadera depende de los ciclos pecuarios y su comportamiento es independiente de la demanda que haga la industria curtidora.
- 2.- La calidad y el tipo de pieles producidas por la ganadería nacional, no es el requerido para determinado tipo de producción de la industria curtidora, o bien no produce cierto tipo de pieles y cueros, lo que hace necesario recurrir a las importaciones.
- 3.- La distribución a través de intermediarios, de la materia prima, que acentúa artificialmente la de por sí escasa existencia de pieles y cueros crudos, elevando los costos de producción que, a su vez, repercuten en el consumidor.

4.- Un mercado de consumo limitado, debido al bajo nivel de ingresos de la población.

Los factores externos son consecuencia lógica de la situación que prevalece en la ganadería nacional y el actual desarrollo del país, que obliga a concurrir al mercado internacional para el abastecimiento y colocación de los productos terminados. Los aspectos principales que derivan de esto son:

1.- Al no satisfacerse la demanda de materia prima que hace la industria curtidora, se hace necesario importar la proveniente de otros países, principalmente de los E.E.U.U., creándose una dependencia del exterior y una continua y creciente fuga de divisas.

2.- La importación de pieles curtidas y artículos manufacturados se realiza principalmente en los perímetros libres, escapando así al control hacendario y significando una fuga de ingresos para el Estado.

3.- La mayor parte de la producción nacional de cueros crudos y pieles curtidas se destinan al consumo interno, dejando un pequeño remanente para la exportación.

Para aliviar la situación, tanto en sus factores internos como externos, se hacen las siguientes recomendaciones (64):

1.- Destinar fuertes inversiones del sector público a la creación de centros ganaderos, tratando de lograr una explotación de tipo intensivo y un producto de mayor calidad.

2.- Aprovechar todos los derivados de la ganadería, mediante la orientación a los empresarios, dándoles a conocer las posibilidades pecuniarias. Además, sería conveniente la formación de cooperativas ganaderas para que los campesinos logren un mejor aprove--

chamamiento de su ganado.

3.- Que el industrial curtidor busque métodos adecuados en la combinación de los insumos productivos, para lograr el punto de -- equilibrio entre sus costos y el producto obtenido.

4.- Un punto muy importante es que el gobierno evite la exportación de ganado en pie, haciendo ver al ganadero las pérdidas que esto le ocasiona al no aprovechar los subproductos del animal, e -- indicándole la conveniencia de la venta de carne en canal.

5.- Considerando que el 50% de las pieles y cueros crudos provienen del exterior, debería fomentarse la importación reduciendo al mínimo las cuotas de importación o cualquier otra barrera arancelaria que entorpezca el oportuno abastecimiento de la materia -- prima necesaria a la industria curtidora.

6.- En conexión con lo anterior, deberían disminuirse al mínimo los trámites burocráticos que retardan el abastecimiento, ya que -- tal retraso incide sobre los costos de producción.

En términos generales, la industria curtidora nacional depende de la ganadería y de las necesidades de alimentación y vestido de la población; dado que esta última crece en mayor proporción que -- los volúmenes ofrecidos, se origina una deficiencia en el abasteci-- miento de materias primas, lo que es negativo para el productor y -- el consumidor, y a largo plazo originará que los artículos de piel sean considerados como de lujo. De no cambiar esta situación, la -- industria curtidora tenderá a disminuir su participación en el Pro-- ducto Nacional Bruto, causando desempleo por cierre de fábricas e -- impactando directamente a las industrias conexas y, desde luego, a la Economía Nacional.

Cap. VIII

CONCLUSIONES.

Las conclusiones que pueden obtenerse de esta tesis son las --
siguientes:

1.- Desde el punto de vista químico, el lignosulfonato no es --
un curtiente completo por sí mismo, como lo indica su estructura --
química y su modo de ataque sobre las fibras reflejado en bajos --
grados de curtido y también una baja temperatura de contracción --
del cuero obtenido.

2.- No obstante lo anterior, puede utilizarse en conjunción --
con curtientes vegetales o bien en la recurtición de cueros al ---
cromo. El lignosulfonato de sodio puede ser empleado como material
de recurtido en las condiciones normales de curtición.

3.- La calidad del cuero obtenido es satisfactoria desde el --
punto de vista físico.

4.- En el caso particular que se estudió, permite el empleo de
una menor concentración, lo que permitiría quizás abatir en cierta
medida los costos, dependiendo de los precios relativos de cada --
material.

5.- Dada la situación actual de la industria curtidora, el uso
del lignosulfonato podría beneficiar a los pequeños productores y,
a la vez, estimular el crecimiento de la industria.

6.- También la industria del papel resultaría beneficiada, ya-
que al aumentar la demanda de estos materiales, se aprovecharía la
materia prima más íntegramente.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Bailey, A. J., "Industrial and Engineering Chemistry", *Anal.*-
Ed., 8, No. 1, 52-54, enero, (1936).
- 2.- Balfe, M. P., "Progress in leather science", 582, British Lea-
ther Manufacturers' Research Association, (1948).
- 3.- Baum, M., Lovin, R., y J. R. Salversen, "Journal of the Ameri-
can Leather Chemists' Association", 47, 269, (1952).
- 4.- Bowes, J. H., Davies, H. M., Pressley, T. A., y C. Robinson, -
"Journal of the Society of Leather Trades' Chemists", 31, 236, (1947).
- 5.- Bowes, J. H., y R. H. Kenton, "Journal of the Society of Lea-
ther Trades' Chemists", 33, 368, (1949).
- 6.- Casey, J. P., "Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technolo-
gy", 2a. Ed., Interscience Publishers Inc., New York, (1960).
- 7.- Cobb, R. M., y F. S. Hunt, "Journal of the American Leather --
Chemists' Association", 21, 454, (1926).
- 8.- Cockbain, E. G., "Journal of the Society of Leather Trades' --
Chemists", 29, 102, (1945).
- 9.- Davison, A. W., "Journal of the American Leather Chemists' ---
Association", 12, 258, (1917).
- 10.- División Conjunta CEPAL/ONUDI de desarrollo industrial, "La -
industria del cuero y productos de cuero en América Latina", *Revis-
ta de la Federación Mexicana de Químicos y Técnicos del Cuero*, Año
VII, No. 6, 191, (1977).

- 11.- Domínguez M., Gpe., "Investigación analítica de los constituyentes de la vaina del cascote (Caesalpinia Coriaria)", Tesis -- Profesional, Fac. de Química Berzelius, U.N.A.M., México, (1956).
- 12.- Gémiz, R., "Monografía de varias plantas tanantes mexicanas", Tesis Profesional, E.N.C.Q., U.N.A.M., México, (1924).
- 13.- Gobilliard, J., "Tannage et corroyage des cuirs et peaux", -- Eyrolles Editions, París, (1955).
- 14.- Gratacós, E., Boleda, J., Portavella, M., Adzet, J. M., y --- G. Lluch, "Tecnología Química del cuero", Tipografía Emporium, S.A., Barcelona, (1962).
- 15.- Gustavson, K. H., "Journal of the American Leather Chemists' - Association", 20, 382, (1925).
- 16.- Gustavson, K. H., "Journal of the Society of Leather Trades'-Chemists", 31, 181, (1947).
- 17.- Gustavson, K. H., "Journal of the Society of Leather Trades'-Chemists", 21, 4, (1937).
- 18.- Gustavson, K. H., "Journal of the American Leather Chemists'-Association", 21, 22, (1926).
- 19.- Gustavson, K. H., "Journal of the American Leather Chemists'-Association", 47, 425, (1952).
- 20.- Gustavson, K. H., y B. Holm, "Journal of the American Leather Chemists' Association", 47, 700, (1952).
- 21.- Gustavson, K. H., "Journal of the American Leather Chemists'-Association", 50, 414, (1955).

- 22.- Gustavson, K. H., "Journal of the American Leather Chemists' Association", 42, 13, (1947).
- 23.- Ham, A. W., "Tratado de Histología", 6a. Ed., Nueva Editorial Interamericana, S.A. de C.V., México, (1975).
- 24.- Hermann, F., y C. March, "Clínicas médicas de Norteamérica", mayo 1959, Editorial Interamericana, S.A., México, (1959).
- 25.- Highberger, J. H., "Journal of the American Leather Chemists' Association", 31, 345, (1936).
- 26.- Kipnis R., S., "Fabricación de curtientes sintéticos a partir del licor sulfítico de desecho", Tesis Profesional, E.N.C.Q., ---- U.N.A.M., México, (1950).
- 27.- Kirk-Othmer, "Enciclopedia de Tecnología Química", 6, 1a. Ed. en español, U.T.E.H.A., México, (1962).
- 28.- Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2a. Ed.,- 10, 12, Interscience Publishers, New York, (1967).
- 29.- Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2a. Ed.,- 12, 313, Interscience Publishers, New York, (1967).
- 30.- Klanfer, K., y P. Kenedi, "Journal of the American Leather -- Chemists' Association", 46, 78, (1951).
- 31.- Knapp, F., "Journal of the American Leather Chemists' Association", 16, 658, (1921).

- 32.- Kritzinger, C. C., y E. R. Theis, "Journal of the American --
Leather Chemists' Association", Parte I, 43, 379, (1948); Parte II,
43, 443, (1948); Parte III, 43, 515, (1948).
- 33.- Landmann, M. L., y R. G. Mitton, "Revista de la Federación --
Mexicana de Químicos y Técnicos del Cuero", Año V, No. 3, 550, (1974).
- 34.- Lollar, R. M., Ma, W. H. F., y R. C. Pierle, "Journal of the -
American Leather Chemists' Association", 41, 281, (1946).
- 35.- McLaughlin, G. D., Cameron, D. H., y R. S. Adams, "Journal of
the American Leather Chemists' Association", 29, 657, (1934).
- 36.- McLaughlin, G. D., Adams, R. S., y D. H. Cameron, "Journal of
the American Leather Chemists' Association", 35, 694, (1940).
- 37.- Mertz, E. T., "Bioquímica", la. reimpresión en español, Publi-
caciones Cultural, S.A., México, (1971).
- 38.- Miñón Sch., E., "Estudio y proyecto de una tenería para la --
manufactura de ante de piel de cabra", Tesis Profesional, E.N.C.Q.,
U.N.A.M., México, (1947).
- 39.- O'Flaherty, F., Roddy, W. T., y R. M. Lollar, "The Chemistry -
and Technology of Leather", 1-4, Reinhold Publishing Corporation, -
New York, (1956).
- 40 - 49.- O'Flaherty, F., Roddy, W. T., y R. M. Lollar, "The Che--
mistry and Technology of Leather", 2, 290, 293, 289, 236, 295, 300,
217, 216, 284, 287, Reinhold Publishing Corporation, New York, (1956).
- 50.- Page, R. O., "Journal of the Society of Leather Trades' Che--
mists", 37, 183, (1953).
- 51.- Pressley, T. A., "Journal of the Society of Leather Trades' -
Chemists", 33, 351, (1949).

- 52.- Rakoff, H., y N. C. Rose, "Organic Chemistry", The Macmillan-Company, New York, (1966).
- 53.- Reed, R., "Science for students of leather technology", Pergamon Press Ltd., London, (1966).
- 54.- Ritter, G. J., "Industrial and Engineering Chemistry", 17, -- No. 11, 1194, noviembre, (1925).
- 55.- Roux, D. G., "Journal of the Society of Leather Trades' Chemists", 34, 122, (1950).
- 56.- Serfass, E. J., Wilson, C. D., y E. R. Theis, "Journal of the American Leather Chemists' Association", 44, 647, (1949).
- 57.- Shuttleworth, S. G., "Journal of the Society of Leather Trades' Chemists", 38, 419, (1954).
- 58.- Shuttleworth, S. G., "Journal of the Society of Leather Trades' Chemists", 34, 410, (1950).
- 59.- Shuttleworth, S. G., "Journal of the Society of Leather Trades' Chemists", 32, 281, (1948).
- 60.- Shuttleworth, S. G., "Journal of the American Leather Chemists' Association", 47, 387, (1952).
- 61.- Shuttleworth, S. G., "Journal of the Society of Leather Trades' Chemists", 33, 328, (1949).
- 62.- Shuttleworth, S. G., y G. E. Cunningham, "Journal of the Society of Leather Trades' Chemists", 32, 183, (1948).
- 63.- Smith, P. J., "Manufactura de pieles livianas; principios y - procesos", Ediciones del Tridente, S.A., Buenos Aires, (1945).

- 64.- Solodkin, M., "Revista de la Federación Mexicana de Químicos y Técnicos del Cuero", Año V, No. 3, 555, (1974).
- 65.- Stiasny, E., "Journal of the American Leather Chemists' Association", 28, 383, (1933).
- 66.- Sykes, R. L., "Journal of the Society of Leather Trades' Chemists", 38, 51, (1954).
- 67.- Sykes, R. L., "Journal of the Society of Leather Trades' Chemists", 39, 56, (1955).
- 68.- Theis, E. R., y A. W. Goetz, "Journal of the American Leather Chemists' Association", 26, 505, (1931).
- 69.- Theis, E. R., Serfass, E. J., y C. L. Weidner, "Journal of -- the American Leather Chemists' Association", 32, 166, (1937).
- 70.- Thompson, F. C., y W. R. Atkin, "Journal of the American Leather Chemists' Association", 17, 571, (1922).
- 71.- Veis, A., y J. Cohen, "Journal of the American Chemical Society", 77, 2364, (1955).
- 72.- Veis, A., y J. Cohen, "Journal of the American Chemical Society", 76, 2476, (1954).
- 73.- Von Vlimmeren, P. J., "Journal of the Society of Leather Trades' Chemists", 31, 259, (1947).
- 74.- White, T., "Journal of the Society of Leather Trades' Chemists", 40, 78, (1956).

75.- White, T., Kirby, K. S., y E. Knowles, "Journal of the Society of Leather Trades' Chemists", 36, 148, (1952).

76.- Wilson, J. A., "Journal of the American Leather Chemists' --- Association", 12, 108, (1917).