



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE PROCESOS DE CURTIDO DE
PIELES CON BAJO CONSUMO DE AGUA**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO DE ALIMENTOS**

P R E S E N T A:

HÉCTOR ANAYA RANGEL



MÉXICO, D. F. 2013



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Adela Castillejos Salazar
VOCAL: Hermilo Leal Lara
SECRETARIO: José Guadalupe López Cortes
1^{er} SUPLENTE: María Kenia Zamora Rosete
2^{do} SUPLENTE: Hiram Fernando Ramirez Cahero

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

Laboratorio 324, Departamento de Alimentos y Biotecnología, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA:
Dr. Hermilo Leal Lara

ASESOR TÉCNICO:
Dra. Rebeca Ramírez Carrillo

SUSTENTANTE:
Anaya Rangel Héctor

AGRADECIMIENTOS.

Entonces no había ni gente, ni animales, ni árboles, ni piedras, ni nada todo era Un erial desolado y sin límites.

Al Señor de los Mundos que me ha dado una gran fe y enseñanza humana, la cual en los momentos más difíciles y azarosos de la vida, ha protegido mi ser con el propósito de ser un mejor ser humano para así ayudar a nuestros enemigos

A mis queridos Padres Antonio y Florisa Miriampor darme la vida y apoyarme en los momentos tan difíciles que pasamos en casa,, por tenerlos aun con vida los quiero mucho.

A mi familia, Quetzalli y en especial a mi Hija divina Cibel Leonora que me alimenta día adía con su energía atómica, llanto y alegría sincero.

Amis hermanospor haber encontrado en ellos apoyo,comprension,en los momentos de obscuridad y de luz

Ami gran amigo y hermano inseparable donde convivimos momentos inexplicables .gracias Pedrito Sandoval Rocabado por haberme enseñado tan profunda filosofía de ser y haberme apoyado en el dolor y la dicha..

Gracias Maria Beda Sandoval Rocabado por apoyarnos y por preocuparte por nosotros en los tiempos más desolados eres carne viva de Dios.En ti se encuentra el amor,la fe y la esperanza y la honestidad.te quiero mucho

Gracias a toda la Familia Sandoval Rocabado en especial aPedrito,Yolanda,Mary,Jorge,Carmen Gloria, y jose

Ami Tio el General Brigadier Ingeniero Industrial Hector Rangel Pimemntel por el apoyo que nos brindó a la familia ejemplo a seguir por su rectitud, honestidad y sabidurias Hombre de la Patria.

Amis tias Blanca Rangel Pimentel y Gloria Rangel Pimentel, Que a diario me brinda su ayuda mutua y sincera

A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO por haberme formado como profesional en el sentido científico,critico,político y humano en bienestar de nuestro país

A el Dr.Hermilo Leal Lara que con su gransabiduria ,inteligencisa y viveza, me brindó su ayuda y confianza sincera para la investigacion de esta Tesis, hombre de ciencias y Un gran ser humano, momentos e que la agonia en la elaboracion de esta tesis nos llenava de extasis.

A la Doctora Rebeca Ramírez Carrillo por su gran humanismo incondicional en apoyarme en laedición de ésta tesis ,la admiro como gran mujer el sentido mas estricto.asi sea.

Al Lic. Joaquín Francisco Guzmán López por su gra labor altruista a la formación del conocimiento Humano.y a su esposa Yanina Abigail Gómez Rodríguez por ayuda incondicional y por ser amigos de la infancia gracias.

Al Ing. Eusebio del Cueto creador del Método Xipe por su valioso y desinteresado apoyo

Se me ordena que me rinda al señor de los mundos.es el quien te creo del polvo.



XIPE--TOTEC

	Páginas
Contenido	
RESUMEN	7
1. INTRODUCCIÓN	9
2. ANTECEDENTES	11
2.1 NATURALEZA DE LA PIEL Y SU TRANSFORMACIÓN EN CUERO	11
2.2 COLÁGENO	15
2.2.1 Composición y estructura química del colágeno	15
2.2.2 Estructura molecular del colágeno	19
2.2.3 Morfología de la fibra de colágeno	21
2.3 EL CURTIDO DE PIELES A TRAVÉS DE LA HISTORIA	23
2.3.1 La piel en el mundo antiguo	24
2.3.2 La piel en la Edad Media	25
2.3.3 La piel en la actualidad	28
2.4 ETAPAS BÁSICAS DEL PROCESO “TRADICIONAL” DE CURTIDO	28
2.5 EL CURTIDO CON CROMO	32
2.5.1 Basicidad	38
2.5.2 Mecanismos de curtido al cromo	40
2.6 RECURTIDO	42
2.7 TEÑIDO	47
2.7.1 Mecanismos de teñido	49
2.8 ENGRASADO	51
2.9 SECADO	52
2.10 ACABADO	55
2.11 PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS DE LOS PROCESOS TRADICIONALES DE CURTIEMBRE	58
2.11.1 Generación de residuos y aspectos ambientales.	58
2.11.2 Prevención de la contaminación y optimización de procesos.	63
2.12 PROCESO DE CURTIDO “XIPE”	66
3. JUSTIFICACIÓN	70
4. OBJETIVOS	73
5. HIPÓTESIS	73
6. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPO	74
6.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES SALINAS, ALCALINAS Y CURTIENTES	74
6.2 PROCEDIMIENTOS PARA LA CURTIEMBRE DE PIELES PROCESADAS CON EL MÉTODO XIPE	75

6.3	CURTIDO DE PIELES POLLO, PESCADO (DELGADO Y GRUESO), VÍBORA, BOVINO, CAPRINO VACUNO Y CONEJO CON PELO Y SIN PELO.	75
7.	EXPERIMENTOS Y RESULTADOS	77
7.1	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NaCl EN LA ETAPA DE ACONDICIONADO SOBRE EL HINCHAMIENTO DE DIFERENTES TIPOS DE PIEL	78
7.2	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NaOH EN LA ETAPA DE DESENGRASADO DE DIFERENTES TIPOS DE PIELES	81
7.3	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NaCl EN LA ETAPA DE LAVADO DE DIFERENTES TIPOS DE PIEL	83
7.4	CONDICIONES PARA EL ADECUADO CURTIDO DE DIFERENTES TIPOS DE PIEL CON Cr(OH)SO ₄ . Y Al(OH)SO ₄	86
7.5	CONCENTRACIONES ÓPTIMAS DE DIFERENTES TIPOS DE RECURTIENTES NATURALES PARA EL ADECUADO RECURTIDO DE DIFERENTES TIPOS DE PIELES	87
7.6	CONCENTRACIONES ÓPTIMAS DE ANILINAS ACIDAS PARA EL ADECUADO TEÑIDO DE DIFERENTES PIELES RECURTIDAS (OPCIONAL)	89
7.7	CONCENTRACIONES ÓPTIMAS DE ACEITE DE MANITAS PARA EL ENGRASADO DE DISTINTOS TIPOS DE PIEL	90
7.8	CONDICIONES ÓPTIMAS PARA EL SECADO DE DISTINTOS TIPOS DE PIEL	91
7.9	ACABADO DE PIELES	92
7.10	CONDICIONES PARA EL CURTIDO DE PIELES DE POLLO CON EL MÉTODO XIPE EN LA ETAPA DE RIBERA	94
7.11	PROPUESTA PARA RECUPERACIÓN DE EFLUENTES EN EL CURTIDO DE PIELES UTILIZANDO EL MÉTODO XIPE EN LA ETAPA DE RIBERA	100
8.	DISCUSIÓN	105
8.1	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIONES SALINAS EN LA ETAPA DE RIBERA CON EL PROCESO XIPE	105
8.2	COMPARACIÓN DEL PROCESO DE CURTIDO AL CROMO EN PIELES APELAMBRADAS POR EL PROCESO CONVENCIONAL Y POR EL PROCESO XIPE	111
8.3	OBSERVACIONES SOBRE LA CALIDAD DE LAS PIELES PROCESADAS CON EL METODO XIPE:	117
9.	CONCLUSIONES	119
10	BIBLIOGRAFÍA	121

RESUMEN

EL curtido de pieles en México y en muchos países es un proceso altamente contaminante en cuanto al consumo de agua y los efluentes generados principalmente en la etapa de ribera, la cual consiste en una serie de etapas físico-químicas en donde la piel es lavada y acondicionada con un correcto grado de humedad para ser curtida. La etapa de ribera se caracteriza por el consumo de grandes volúmenes de agua, de lo cual se deriva su nombre. La etapa de ribera consiste en una serie de pasos los cuales son: Remojo, Pelambre, Desencalado, Descarnado y Rendido. Si bien las industrias de la piel han tratado de mejorar sus procesos para reducir el impacto ambiental, los resultados han sido mínimos: El **Método Xipe** surge como una propuesta para reformular métodos de curtido de antaño como un método novedoso con un mínimo consumo de agua y sin efluentes contaminantes tóxicos. El principal cambio que se presenta con el método **Xipe** es usar una solución salina y una solución alcalina (NaOH) en la etapa de ribera para acondicionar y desengrasar la piel. La concentración de la Solución salina es un factor que determina el agotamiento de cromo en la etapa de curtido, lo que a su vez se refleja en la calidad de la piel. El desengrasado con la solución alcalina de NaOH produce cadenas de colágeno libres de grasa que se mantienen separadas debido a que los carboxilos se encuentran ionizados en toda la superficie de la piel. La matriz proteica es estabilizada cuando estos grupos carboxilos ionizados reaccionan con un curtiente como el sulfato básico de cromo o aluminio, que normalmente es utilizado al 33% de basicidad. Las soluciones salinas alcalinas recuperadas después del desengrasado de la piel son neutralizadas acidificando con HCl, se separan lodos alcalinos (con grasa pigmentos y proteínas) y la solución salina neutra resultante puede usarse junto con la solución salina recuperada del acondicionamiento de la piel para procesar nuevos lotes de piel, reduciéndose drásticamente el consumo de agua.

Dada las bondades del proceso Xipe, en esta tesis se estudió su adecuación para el curtido de diversos tipos de pieles como: **pollo, pescado delgado y grueso,**

víbora, bovino, caprino vacuno y conejo con pelo y sin pelo. Las pieles se sometieron a condiciones salinas de 5, 10,15,18,20 y 25°Be en un tambor de 10L, para determinar la concentración óptima de las soluciones salinas en la etapa de acondicionamiento, cuyo propósito es regular el hinchamiento osmótico de la piel y mantener separadas las fibras colágeno para un agotamiento adecuado del complejo cromo. Se observó que dependiendo del grosor de la piel, se requerirá una mayor presión osmótica de la solución salina (concentración) para contrarrestar la mayor abundancia de colágeno en las pieles gruesas respecto a las delgadas (Tabla 5).

En un segundo experimento las pieles se sometieron a la etapa de desengrasado usando 6 concentraciones de NaOH: 5, 10, 15, 18, 20 y 25°Be procesándolas en un tambor de 10 L que se agitaba a 14 rpm durante 15 minutos en intervalos de cada 6 horas por un total de 24 horas de desengrasado. Se observó nuevamente que al aumentar el grosor de la piel se requieren una mayor concentración de la solución alcalina de NaOH(Tabla 6). De igual manera, la óptima concentración de la solución salina para el lavado de las pieles alcalinas y el apelmbrado previo a la etapa de curtido depende directamente del espesor de la piel (Tabla 7). Utilizando las condiciones más adecuadas para cada tipo de piel, para producir fibras abiertas de colágeno, con un adecuado hinchamiento y grupos reactivos en la superficie de la piel a un pH=10, las distintas pieles fueron curtidas usando sales de cromo y aluminio al 33% de basicidad (Tabla 8). Se utilizó un tambor de plástico de 10 L para procesar la piel en una solución de 50 mL de curtiembre por 100g de piel lavada, limpia y descarnada. El tambor se agitaba a 14 rpm durante 5 minutos cada 6 horas variando los tiempos de curtido para determinar el momento en que se observaba que el cromo era agotado por la piel, en ese punto la solución salina con curtiembre, originalmente de color azul se tornaba clara y sin rastro de cromo, es decir se obtenían pieles curtidas con buen agotamiento del cromo. Finalmente se propone el balance de materia en la etapa de ribera utilizando el método **Xipe** para el procesamiento de 1000g de piel de pollo fresca y piel de pollo almacenada por más de 2 años en solución salina concentrada, indicando los volúmenes de las soluciones salinas utilizadas y con potencial de ser recicladas en el proceso.

1. INTRODUCCIÓN

Desde los tiempos más remotos el hombre se ha dedicado a trabajar el cuero de una forma principalmente empírica, con el transcurso del tiempo aprendió lentamente algunas técnicas para transformar la piel en cuero: dicha transformación química fue llamada Curtido.

En la actualidad la Curtiembre se ha catalogado desde el punto de vista ecológico como una industria contaminante, ya que hace uso de grandes cantidades de agua, y al no aprovechar los subproductos altamente putrescibles y de biodegradación lenta, produce una severa contaminación de los mantos acuíferos. Estos subproductos incluyen entre otros: pelo, pedazos de piel, carne, sangre, estiércol, sales, sales de cromo, sulfuros, anilinas, grasas, proteínas, entre otros; los cuales son arrojados al drenaje por no contar con plantas de tratamientos de aguas residuales, afectando por un lado al alcantarillado, provocando incrustaciones de carbonato de calcio y gran acumulación de sólidos en las tuberías, también la presencia de sulfuros, sulfatos los cuales aceleran el deterioro de materiales de concreto. Por otra parte provocan una drástica disminución de oxígeno disuelto en el agua originando grandes daños a la flora y fauna. Es alarmante el grado de contaminación de parte de la industria curtidora, por lo que es urgente resolver y atacar el problema de contaminación del agua diseñando procesos de curtido de piel en donde se reduzca el consumo de agua así como el tratamiento del agua utilizada y de los residuos sólidos que durante el proceso se generan.

El presente trabajo de investigación propone el desarrollo de métodos de curtido de pieles novedosas (pescado, pollo, víbora, conejo, y de bovino), utilizando la tecnología de curtido llamada "Proceso Xipe" (Del Cueto, 1991). Este proceso se caracteriza por un consumo mínimo de agua y el uso de sustancias que no generan residuos peligrosos (al menos en la etapa de ribera), permite también el aprovechamiento de los subproductos generados en el curtido de dichas pieles.

Este método de curtido tiene grandes ventajas ecológicas, además de un menor costo en comparación con el método de curtido tradicional. Sin embargo, las curtiembres mantienen sus métodos y sus líneas de producción ya establecidas, estas industrias han tratado de mejorar sus técnicas de curtido con el objeto de disminuir los residuos generados en el curtido de piel, pero sus esfuerzos han tenido resultados no muy alentadores para el medio ambiente.

Esta tesis de investigación aborda el tema de la contaminación del agua y sus residuos tóxicos generados durante el curtido de pieles. La curtiduría tradicional presenta un consumo de agua irracional y genera efluentes contaminantes que al ser arrojados al medio ambiente provocan grandes daños a la flora y fauna. El “Proceso Xipe” (Del Cueto, 1991) propone una solución a este problema en cuanto al consumo de agua y la generación de residuos generados en la etapa de Ribera. En esta Tesis se plantea la aplicación de el “Proceso Xipe” para darle un uso a pieles no aprovechadas en la actualidad, como pollo y pescado, subproductos de la industria alimentaria con alto contenido de proteínas, las cuales al ser transformadas a cuero se evita que provoquen problemas de contaminación cuando son arrojadas al medio ambiente, al mismo tiempo que se generan opciones para darles valor agregado y creación de fuentes de empleo

Cabe señalar que la confección de artículos de pieles de pescado y pollo tiene adicionalmente un valor económico alto ya que estas pieles simulan el tipo de escama de reptiles por lo que también sirven como una medida para evitar el consumo de pieles de serpientes y cocodrilo, ayudando a la mejora de la biodiversidad.

2. ANTECEDENTES

2.1 NATURALEZA DE LA PIEL Y SU TRANSFORMACIÓN EN CUERO

Antes de abordar los procesos de transformación de la “piel” en “cuero”, parece sensato definir estos términos lo más preciso posible. Según el *Diccionario de uso del Español* de María Moliner (1980), la palabra “piel” viene del latín *pellis*, y sus tres acepciones más significativas, comunes son:

- Capa de tejido resistente y flexible que recubre el cuerpo de los animales;
- Esta capa separada del cuerpo de los animales;
- La misma capa despojada de pelo y generalmente curtida, empleada como un material para elaborar diferentes utensilios

El primer concepto se refiere al tejido intacto que recubre al cuerpo de los animales y los 2 conceptos siguientes se refieren a este material ya retirado del cuerpo de los animales y procesado de alguna forma, es decir esto corresponde más al concepto de “cuero” o “piel curtida”. En el mismo diccionario hallaremos la siguiente definición de la palabra *cuero* del latín *curium*: “Piel de los animales, curtida”. La piel también se puede definir utilizando tres criterios diferentes: estructural, embriológico y funcional.⁽¹⁾

1. Criterio Estructural: Desde este punto de vista, se define como un órgano constituido por 3 capas, Epidermis, Dermis e Hipodermis. En cada una de estas tres capas están presentes los tejidos epitelial, conjuntivo y nervioso. Toda la epidermis es un epitelio especializado sumamente complejo, mientras la hipodermis está constituida principalmente por tejido conjuntivo.

2. Criterio Embriológico: Está constituido por tres capas: Ectodermo, Mesodermo y Endodermo.

3. **Criterio Funcional:** La piel es un órgano vital que tiene funciones específicas:

- Órgano de protección sumamente eficaz.
- Órgano termorregulador, cumple eficazmente con la función de mantener la temperatura corporal para lo cual utiliza determinadas estructuras fundamentales que son las glándulas sudoríparas y la vascularización (irrigación sanguínea)
- Órgano sensorial ya que posee esparcidos en toda su superficie una serie de nervios con funciones motoras, y la cumple sobre la base de
 - Ser un reservorio sanguíneo.
 - Actúa como depósito de determinadas sustancias químicas, como son los lípidos
- Órgano de secreción de diferentes productos que van desde el sudor a la secreción de productos mucho más elaborados como la secreción Láctea
- Órgano de la sexualidad.

La piel está organizada por un conjunto de estructuras organizadas en tres capas diferentes que son: **Epidermis**, **Dermis** y la **Hipodermis** o **Tejido subcutáneo** (Figura 1)

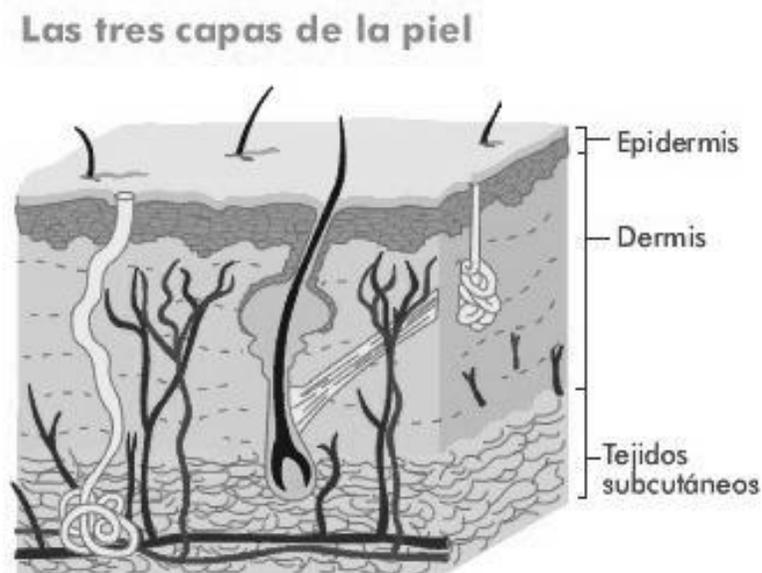


Figura 1. Esquema de corte de la piel

La epidermis es la capa exterior de la piel, constituida esencialmente por colágeno y elastina organizada como una película continua que constituye la primera barrera de contacto con el medio ambiente. La dermis está constituida a su vez por 2 capas, la capa reticular y la capa de flor. La capa flor es la más externa y en ella se encuentran las glándulas sebáceas y sudoríparas así como el folículo piloso y el correspondiente músculo erector de pelo. El funcionamiento de las glándulas sebáceas (fibras asociadas a los pelos, denominado complejo pelo sebáceo) y de las glándulas sudoríparas es controlado por hormonas sexuales. El pelo es un cilindro de células queratinizadas que adoptan una estructura especial, los pelos no llegan a la hipodermis sino que se ubican en la dermis. Las glándulas sebáceas están también a la altura del cuello del folículo piloso. El Músculo pilo rector (MPE), se llama así porque su contracción provoca endurecimiento del pelo, se contrae por impulsos nerviosos, la pilo erección se debe a reacciones psicológicas del animal. El pelo no tiene un crecimiento continuo, sino que lo hace en fases. El pelo se va formando por una acumulación de escamas córneas. Por gran proliferación de células basales que por un periodo largo, sufren por una queratinización intensa. Todo esto se encuentra a lo largo del folículo piloso. Las glándulas sudoríparas se ubican en la parte profunda de la dermis o hipodermis. Es un tubo que forma un ovillo y tiene punta ciega. Luego se dirigen estos tubos hacia la superficie en forma más o menos sinuosa. Estas son la más comunes y se llaman ecrinas.

En la capa reticular está en la base de la dermis, en la frontera con el tejido subcutáneo, y es normalmente muy gruesa. Está constituida por un denso tejido conectivo y recibe su nombre por la gran concentración de fibras de colágeno, elásticas y reticulares interconectadas entre sí. Estas fibras proteicas le proporcionan a la dermis sus propiedades de resistencia, extensibilidad y elasticidad. Se encuentran también en esta región las bases de pelo, de las glándulas sebáceas y sudoríparas, receptores nerviosos, uñas y vasos sanguíneos. La hipodermis no es realmente parte de la piel, su función consiste tanto en anclar la piel a los huesos y músculos así como en la conexión con los vasos sanguíneos y los nervios. Está compuesta de tejido conectivo poco denso

y elastina y en ella se encuentra casi 50% de la grasa corporal lo que proporciona al cuerpo aislamiento térmico.

En un animal vivo, su piel es suave, flexible y le brinda una protección al medio ambiente a través de su resistencia al embate de factores físicos como daños mecánicos o cambios de temperatura pero tiene también la capacidad de permitir el paso de vapor de agua impidiendo al mismo tiempo la entrada de agua al interior. A la muerte del animal, la piel pierde estas características, si se le mantiene húmeda se pudre y si se le seca, se torna dura y quebradiza. El proceso de curtido tiene como objetivo mantener las propiedades naturales de la piel, manteniendo su estructura procesándola químicamente para evitar que sufra putrefacción.

El cuero o la piel curtida, es la piel animal tratada de tal forma que se retengan sus propiedades naturales. La piel está constituida de muchas haces de fibras de proteína entrelazadas que no obstante tienen la posibilidad de moverse entre sí cuando la piel está viva, lo cual le proporciona su flexibilidad característica. Al morir el animal, estas fibras tienden a contraerse y pegarse debido a varias causas. Por un lado, la evaporación *post mortem* causa un aumento en la concentración de electrolitos que provoca una disminución del valor de aw provocando a su vez una mayor interacción tanto entre aminoácidos hidrofóbicos como entre aminoácidos hidrofílicos. El mismo efecto se genera debido a la disminución del pH como resultado del metabolismo anaeróbico del glucógeno *post mortem*. Esencialmente, al curtir la piel, se aplica un tratamiento químico para fijar las fibras de proteína manteniéndolas separadas y al mismo tiempo lubricándolas para que pueda presentarse un cierto movimiento entre ellas. De esta manera en una piel bien curtida se preserva tanto la flexibilidad como la resistencia mecánica. Al mismo tiempo, la piel sigue siendo permeable al vapor de agua, es decir “respira” pero mantiene un cierto grado de “impermeabilidad”. Precisamente estas características son las que le confieren el confort a las prendas de vestir y calzado elaboradas de piel genuina. El proceso de curtido le imparte a la piel también un cierto grado de resistencia al calor, que es un factor

importante para muchos usos de los productos de piel. Adicionalmente al proceso químico de curtido, el procesamiento de la piel se acompaña con distintos procedimientos para darle color, textura y acabado con lo cual se le acondiciona para distintos aplicaciones.

2.2. COLÁGENO

2.2.1. Composición y estructura química del colágeno

Una de las más completas revisiones sobre la estructura y comportamiento del colágeno es la publicada por Maldonado (1999) y resulta una obra de consulta imprescindible para entender las transformaciones que sufre la piel durante el proceso de curtido. Varios aspectos son de destacar; en una primera instancia es que como Cassel y Mckenna (1954) demostraron, el 99,8% del nitrógeno total en el colágeno procede de los aminoácidos que lo componen, es decir que ésta proteína prácticamente sólo está constituida por aminoácidos. Adicionalmente, Crosby (1960) determinó que el colágeno se caracteriza por la alta proporción de glicina y prolina en comparación con otras proteínas además de que contiene dos aminoácidos muy peculiares: hidroxiprolina e hidroxilisina y que de acuerdo a O'Flaherty et al. (1958), los aminoácidos cisteína y cistina, característicos de las queratinas, y el triptófano no se presentan en la proteína colagénica

La secuencia de aminoácidos del colágeno es notablemente regular y periódica: uno de cada tres residuos suele ser glicina (Figura 2) repitiéndose con frecuencia la secuencia P-G-X-P-G-X, donde P representa la prolina o hidroxiprolina, G la glicina y X un aminoácido de los otros existentes en la proteína. La cadena de colágeno puede considerarse como el resultado de la polimerización de tripletes de aminoácidos, ya que estos se repiten secuencialmente. En el triplete Gly-X-Y, la glicina ocupa siempre la posición 1, como se requiere para la estructura de triple hélice según se verá más adelante.

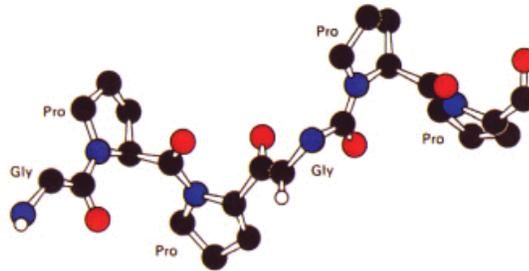


Figura 2. Conformación de un sólo filamento de triple hélice de colágeno, la secuencia que se muestra Gly-Pro-Pro-Gly-Pro-Pro (Lehninger, 1984).

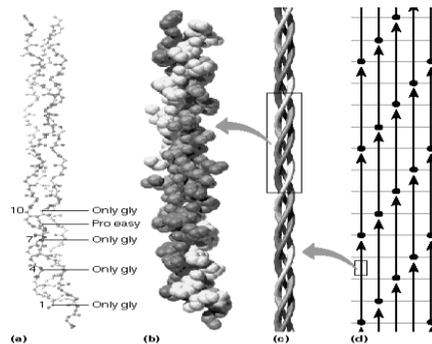


Figura 3. Modelo esqueleto de la triple hélice del colágeno, la secuencia repetitiva es –Gly-Pro-Pro–

También Maldonado (1999) señala que Salem y Traub (1975) demostraron que algunas de las diferentes distribuciones están directamente relacionadas con interacciones intramoleculares que podrían estabilizar la estructura molecular. Las protofibrillas están formadas por tres cadenas polipeptídicas en una conformación helicoidal (Figura 3) y los tres filamentos se unen entre sí mediante puentes de hidrógeno, donde actuarían como dadores los grupos NH peptídicos de los residuos de glicina, y los aceptores del hidrógeno serían los grupos CO peptídicos de los residuos de las otras cadenas. En la revisión de Maldonado (1999) cita a Ramachandran y Sasisekharan (1968) que señalaron que los grupos hidroxílicos de los residuos de hidroxiprolina y las moléculas de agua también participan en los enlaces de hidrógeno, aportando una mayor estabilidad a la triple hélice.

En el colágeno existen grupos iónicos positivos (lisina, arginina e histidina) y grupos negativos (ácidos aspártico y glutámico), que son capaces de ligarse electrostáticamente, desde cadenas polipeptídicas adyacentes, creando enlaces de carácter electrovalente (Figura 4).

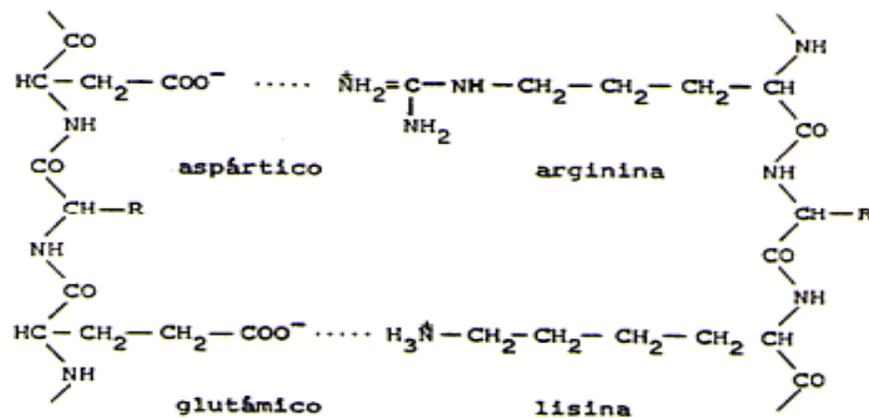


Figura 4. Representación esquemática de los enlaces iónicos que tienen lugar entre los residuos de ácido aspártico y arginina, y entre los residuos de ácido glutámico y lisina.

La energía y fuerza de estos enlaces dependen de la distancia entre los grupos cargados y de las características dieléctricas del medio. De acuerdo a Maldonado (1999) este tipo de enlaces fueron puestos en evidencia en los trabajos que encontraron que la cantidad de energía requerida para alargar las fibras de lana se reduce en soluciones ácidas, respecto al agua, y en proporción directa a la concentración del ácido. Esto mismo ocurre en el colágeno. Este efecto se atribuye a la ruptura de los enlaces electrostáticos por descarga de los iones carboxílicos. Por la acción de disolventes de baja constante dieléctrica, como los alcoholes, las fuerzas dipolares se debilitan, facilitando la descarga de los grupos por el pase del protón desde el grupo catiónico al grupo aniónico. El resultado final es la creación de acuerdo a Gustavson (1956) de un enlace por puente de hidrógeno, que explicaría el sensible aumento de la temperatura de contracción, y en consecuencia estabilización de la molécula colagénica que se observa en medio acuoso a partir de un determinado contenido en alcohol. La unión iónica se

puede romper por ácidos y bases o por cualquier agente que interaccione con una de las dos cadenas laterales que intervienen en su formación. Así, los ácidos descargan los grupos carboxilo, disminuyendo las fuerzas cohesivas de la proteína, y los álcalis ejercen un efecto similar por descarga de los iones amonio.

Como consecuencia del carácter anfótero que tiene el colágeno, la carga global varía con el pH del medio en que se encuentra. En disoluciones muy ácidas los grupos carboxílicos se encuentran en su forma no disociada, y la carga total es fuertemente positiva; por el contrario, en disoluciones muy básicas los grupos carboxílicos están disociados, y la carga global es negativa. En consecuencia debe existir un valor de pH intermedio donde la carga global sea nula, que se denomina punto isoeléctrico de la proteína (PI). La representación gráfica de los miliequivalentes de ácido o base combinados por gramo de proteína en función de los valores de pH, da lugar a las llamadas "curvas de valoración de las proteínas" (Bowes y Kenten, 1948).

Las cadenas polipeptídicas de las moléculas proteicas se disponen espacialmente de una forma precisa, siendo fundamental la participación de los enlaces de hidrógeno en las configuraciones de estas moléculas. Los enlaces de hidrógeno $N-H...O=C$ pueden formarse entre grupos peptídicos de las cadenas (Figura 5) o entre las cadenas laterales de los residuos de los aminoácidos. La estabilidad estructural del colágeno se debe en un elevado porcentaje a este tipo de enlace. Individualmente su fuerza es pequeña pero al actuar simultáneamente un gran número de ellos a lo largo de las cadenas polipeptídicas confieren gran estabilidad a la estructura colagénica. En un enlace por puente de hidrógeno, un átomo de hidrógeno queda compartido por otros dos átomos. El átomo al que está unido covalentemente el hidrógeno se denomina átomo dador, mientras que el otro átomo es el llamado aceptor de hidrógeno. Este último posee una carga negativa parcial que atrae al átomo de hidrógeno.

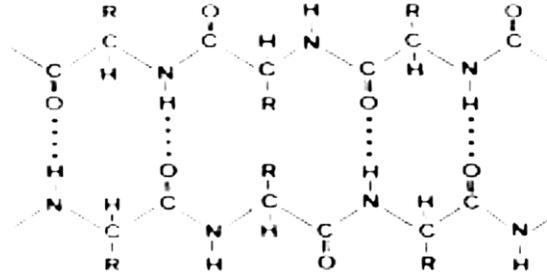


Figura 5. Enlaces por puente de hidrogeno

En el colágeno se presentan uniones de este tipo entre cadenas polipeptídicas y dentro de la misma cadena, entre el grupo amino y el grupo carboxilo y de manera especial entre el grupo carbonilo y el grupo hidroxilo de la hidroxiprolina (Gustavson, 1956). Un importante aspecto de los enlaces por puente de hidrógeno es que son direccionales. El enlace de hidrógeno más fuerte es aquel en el que los átomos dador, de hidrógeno y aceptor están alineados. De la misma manera que en el enlace iónico, el agua debilita las interacciones por puente de hidrógeno. El agua que posee una alta cohesividad conseguida precisamente por enlaces de puente hidrógeno, compite con la proteína con este enlace. Por el contrario, el medio orgánico favorecerá el enlace por puente de hidrógeno. Gustavson (1956) atribuye una gran importancia a la intervención del enlace de hidrógeno en la fijación de ciertas sustancias en el cuero, como los curtientes vegetales. Sin embargo, Hoff y Armstrong (1980) presentaron evidencias de la importante participación de las interacciones de tipo hidrófobo en la adsorción de estas sustancias curtientes por la proteína colagénica.

2.2.2. Estructura molecular del colágeno

El colágeno se encuentra bien dotado para sus varias funciones estructurales y mecánicas, por ser una molécula con una conformación única en forma de triple hélice altamente ordenada, de sus propiedades de agregación y de una composición en aminoácidos inusual expresada en una secuencia casi polimérica. Las interacciones entre los residuos vecinos en la secuencia juegan un papel determinante en la definición de los aspectos conformacionales del colágeno.

Las características conformacionales del colágeno están propiciadas, al menos en parte, por la contribución estereoquímica de los residuos de prolina e hidroxiprolina presentes en una concentración elevada en esta proteína, y también por la presencia de glicina cada tres posiciones en la secuencia. Muchos modelos de colágeno se basan en secuencias que contienen prolina, glicina y un tercer residuo que usualmente es un aminoácido asimétrico (Rapaka y Col., 1977). Cada cadena en la triple hélice puede considerarse como constituida por tripletes iniciados en glicina o sea, que podría contemplarse como un polímero (Gly-2-3)_n. En aproximadamente un cuarto de los tripletes aparecerá la prolina en segunda posición, en un quinto de estos tendríamos hidroxiprolina en tercera posición, y una décima parte de los tripletes serían del tipo (-Gly-Pro-Hyp-). La ubicación de estos residuos imino en relación con los residuos alfa-amino en un triplete afecta profundamente a las propiedades conformacionales de la secuencia (Bhatnagar y Rapaka, 1977).

El super enrollamiento de las tres cadenas peptídicas dentro de la triple hélice está facilitado por la presencia de glicina cada tres posiciones en la secuencia. Los residuos de glicina permiten el máximo acercamiento de los ejes de la triple hélice, la cual estará estabilizada por los enlaces de hidrógeno inter cadena, en los que intervienen los grupos -NH de la glicina y otros alfa-aminoácidos en la secuencia. Otros factores además de los enlaces de hidrógeno juegan un papel importante en la estabilidad de la hélice de colágeno, ya que los residuos imino constituyen aproximadamente una cuarta parte del total y carecen de grupos -NH libres por lo que no pueden participar en enlaces de hidrógeno. A diferencia de otras formas helicoidales que están estabilizadas en una amplia extensión por enlaces de hidrógeno, las hélices de colágeno deben su estabilidad conformacional a las propiedades estereoquímicas de los enlaces imino-peptídicos y a las interacciones de los anillos imino con los residuos vecinos. En un enlace peptídico que incluye un residuo imino, el enlace N-C está formando parte de un anillo rígido de cinco miembros, y entonces no tiene ninguna libertad de rotación. La consecuencia principal de esto es el incremento en rigidez que se produce en la vecindad inmediata de un residuo imino. Esta restricción estabiliza la conformación de la

triple hélice de colágeno, de esta forma la situación de residuos imino en relación con residuos alfa-aminoácidos ópticamente activos en la secuencia de tripletes puede tener un profundo efecto sobre la estabilidad conformacional.

Mediante estudios sobre modelos polipeptídicas de colágeno (Bhatnagar y Rapaka, 1977) se demuestra que la presencia de residuos imino y de glicina cada tres posiciones en la secuencia permiten la generación de triples hélices, pero la estabilidad de éstas depende de la posición del residuo alfa-amino en relación al residuo de prolina. También se sugiere que los agregados de triple hélice se estabilizan por enlaces de hidrógeno (-NH---O=C). Por otro lado se encuentra que las interacciones no enlazantes (de naturaleza todavía no determinada) del enlace imino-peptídico pueden jugar un papel importante en la estabilidad de la triple hélice.

2.2.3 Morfología de la fibra de colágeno

Las fibras de colágeno se dan en toda la extensión de las dermis, muy finas por el lado flor (capa hialina) y más gruesas en el córium, donde van paralelamente formando un tejido característico a modo de fieltro. Como puede observarse en la Figura 6, estos haces pueden subdividirse en elementos intermedios llamados fibras, y éstas a su vez, pueden dividirse en los elementos fibrosos más pequeños observables al microscopio electrónico, denominados fibrillas (Maldonado, 1999). Los haces de fibras, con un diámetro aproximado de 20 μm son los elementos de mayor tamaño de la estructura fibrosa del colágeno. Los cortes transversales de estos haces, dejan ver que poseen diferentes formas y tamaños, a diferencia de las fibras elementales cuyas secciones transversales son muy uniformes; el diámetro de estas es de aproximadamente 5 μm . En esta estructura se encuentran distintas sub-unidades, las fibrillas, que tienen un diámetro aproximado de 100 nm. A su vez las fibrillas están formadas por 700-800 protofibrillas. El estudio en el microscopio electrónico de estas fibrillas llevó a observar unas débiles estrías transversales en su eje, formadas por una sucesión de bandas alternadas claras (interbanda) y oscuras (banda). Se encontró que el intervalo de repetición es de

unos 67-70 nm .Los residuos fuertemente polares se localizan, en general, en las regiones "banda" y los residuos con cadenas laterales menos polares se sitúan en las regiones interbanda. Las regiones que contienen predominantemente grupos laterales polares se presentan como zonas amorfas o poco ordenadas, por poseer los restos laterales más voluminosos y más fuertemente polares. La reacción de estos grupos polares con determinados reactivos origina la coloración oscura característica de las bandas observadas en el microscopio electrónico. Las zonas donde predominan los grupos no polares o débilmente polares que generalmente poseen cadenas laterales más cortas, corresponden a las interbandas de color claro. La protofibrilla está formada por tres cadenas polipeptídicas en forma de hélices-alfa, las cuales contienen aproximadamente 1000 aminoácidos por cadena. Estas tres cadenas se enrollan entre sí, con 22 giros por molécula, para formar la triple hélice, característica de la molécula de colágeno. La molécula de colágeno tiene una longitud y un diámetro aproximado de 300 y 1,4 nm respectivamente; sus tres cadenas están unidas entre sí por uniones químicas estables de tipo éster y por enlaces tipo puente de hidrógeno entre un átomo de hidrógeno de una cadena con un átomo de oxígeno de otra cadena vecina (Stryer, 1985).

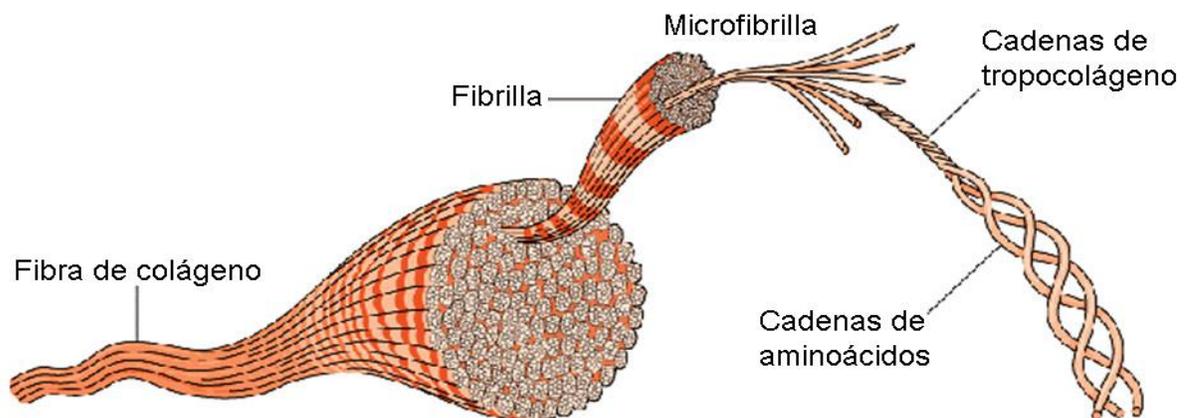


Figura 6. Disposición morfológica de una fibra de colágeno en diferentes niveles de organización.

2.3. EL CURTIDO DE PIELES A TRAVES DE LA HISTORIA

Por obra del azar, y de sencillos métodos empíricos, el hombre primitivo aprendió lentamente algunas técnicas para preservar durante cierto tiempo las pieles de los animales que cazaba. Fue con toda probabilidad en asentamientos establecidos cerca del mar, donde pieles de jabalí o de antílope abandonados sobre la arena húmeda de la playa, al parecer endurecidas y sin síntomas de putrefacción después de varios días, hicieron concebir la idea del *curado por salazón*. Gracias, tal vez, a otras pieles expuestas al aire, que tras secarse de forma natural mostraron luego una mayor resistencia, se llegó probablemente al *curado por secado*. Asimismo, la combinación entre el azar y la curiosidad con sustancial al hombre llevó, a lo largo de juegos y ritos con el fuego apenas domesticado, al descubrimiento del humo como método para conservar las pieles y a la elaboración de una rudimentaria técnica de curado por ahumado. Toda esta tecnología elemental perdura hoy entre determinados pueblos de África, América o Polinesia que, excluidos por diferentes motivos del progreso se han convertido en una suerte de laboratorios naturales para antropólogos ⁽²⁾

Paralelamente, el hombre del paleolítico descubrió otro fenómeno singular en materia de conservación de pieles; si se las dejaba varias semanas sobre troncos de árboles, en contacto directo con la corteza, o si se sumergían en aguas pantanosas ricas en materias vegetales en putrefacción, adquirirían una mayor consistencia al tiempo que se tornaban más dúctiles. Lo mismo sucedía con pieles usadas y en avanzado proceso de deterioro, tras pasar una temporada metidas entre hierba seca, residuos vegetales y excrementos. Este milagro aparente obedecía en realidad a la acción de una sustancia natural, los taninos, que origina el curtido de la piel y su transformación en cuero, material al que, como ya hemos señalado, se le apreciaron desde el primer momento enormes ventajas con respecto a la piel en bruto.

Durante miles de años, los avances en el arte de preparar la piel han evolucionado paralelamente a los que el hombre ha experimentado como

especie. Con la gran revolución neolítica iniciada aproximadamente hacia el 6000 a.C. se modifican los hábitos de trabajo y se establecen pequeñas comunidades, algunas de ellas sedentarias, que sustituyen gradualmente la caza por la ganadería y finalmente, está por la agricultura. Ahora el hombre no dependía tanto de las pieles de los animales para resguardarse de las inclemencias del tiempo, aunque con el cuero comenzó a elaborar muy pronto nuevas vestimentas, así como otro tipo de utensilios. Se perfeccionaron, las técnicas de coloración, gracias al dominio de diferentes pigmentos vegetales que permitían teñir los curtidos con los colores rojo, amarillo, verde, azul o negro. El rojo procedía de las flores de la fucsia, el amarillo de la corteza de la granada fruto conocido en Irán con el nombre de *fruta del cuero*, y los demás colores de minerales como la azurita y la malaquita.

Entre los años 4000 y el 3000 a.C. florece el valle del Nilo y en las cuencas de los ríos Tigris y Éufrates, una civilización considerada como el antecedente directo de nuestra historia. Será en esta zona, donde la vida estable y en comunidad, facilita la transmisión del conocimiento y da lugar a un progreso más acelerado. El descubrimiento del bronce y posteriormente del hierro desplazará los raspadores rudimentarios de sílex que durante miles de años fueron la base de la primitiva industria de la piel.

2.3.1 La piel en el mundo antiguo

Geográficamente la fuente, el origen y el centro irradiador de la cultura en desarrollo y por lo tanto de nuevos métodos que permitían la utilización más eficaz de las pieles, está localizado en el antiguo Egipto, Palestina y la antigua Mesopotamia. Allí tuvieron lugar diversos descubrimientos, las grandes innovaciones en cuanto a pieles utilizadas, formas de curtir y también la creación de una variada gama de nuevos objetos de piel. El oficio de curtidor, en la época griega y de dominación Romana toma gran importancia como para necesitar mediadas oficiales destinadas a regular su comercio. La estrecha relación, entre Egipto y Mesopotamia, el sincronismo entre ambos pueblos durante los primeros

siglos de subsistencia tuvo como consecuencia una simbiosis cultural, que se extendió también al arte del curtido y trabajar la piel. Quedan, testimonios materiales de artesanías que permiten el contacto directo con la piel en el mundo antiguo; por ejemplo, en la sepultura de Tutankamón abundan este tipo de objetos: Féretros adornados con pieles de león, de vaca, cocodrilo, rinoceronte; respaldos de piel con incrustaciones de oro.

También en el mundo persa, el descubrimiento de yacimientos arqueológico en el actual Irán pone de relieve que, desde épocas antiguas, la piel constituyó en esta zona un material de gran importancia. En los ritos del Egipto faraónico se utilizaban pieles de leopardo a modo de ornamento que, dependiendo de la ocasión, eran llevadas por el sacerdote o por el propio faraón. Alejandro Magno comprobó la importancia que la piel tenía durante sus conquistas, ya que, en una ocasión a falta de madera, utilizó como flotadores tiendas de piel herméticamente cocidas. También adoptó el modo de vestir de los Medos, al advertir que los pantalones de piel eran más adecuados para cabalgar que el faldellín utilizado en Grecia. En la época del imperio Romano, el principal consumidor de cuero fue el ejército, y este tipo de comercio estuvo regulado por las autoridades centrales. Existieron, no obstante, tenerías en todas las grandes ciudades latinas a través del gremio de comerciantes de cueros y pieles. A partir del siglo III a.C., especialmente en la época imperial las tenerías proliferan en todo el mundo Romano, fueron el sur de Francia y casi la totalidad de la península Ibérica las zonas más abundantes en este tipo de industrias.

2.3.2 La piel en la Edad Media

Europa Occidental durante siglos mantuvo separados a los Bárbaros al otro lado de unas imprecisas fronteras, a partir de las cuales comenzaba lo desconocido. Pero, poco a poco, la necesidad de tropas mercenarias para controlar un enorme imperio, así como la de gladiadores y esclavos para suministrar diversión y mano de obra gratuita a la metrópoli, motivó la afluencia de oleadas de gentes extrañas al Mediterráneo. Los ciudadanos romanos comenzaron por despreciar a los

germanos, sucios, melnudos, barbudos y vestidos con burdas pieles, sin considerar que en sus remotas tierras de allende el Rhin, gélidas y duras, éstas les servían de protección contra el frío. Se burlaron, por tanto, del aspecto de los bárbaros, cuyos aderezos a base de orejas de lobo, cabezas de oso o cuernos en el casco, no hacían sino aumentar su parecido con las bestias salvajes. Después, el trato constante, el hábito de verlos a diario, originó un curioso proceso. Primero a modo de parodia o de disfraz para los días de carnavales, por puro sentido práctico más tarde, fueron adoptando alguna de aquellas prendas tenidas hasta entonces por aberrantes y de baja estofa. De este modo, ilustres personajes que en público se exhibían dignamente vestidos de la toga no desdeñaron ponerse, en la intimidad de sus hogares y durante la estación fría, túnicas peludas.

Con la decadencia del Imperio, cada vez son más las hordas que llegan a Roma y menos sumisas su forma de comportarse. El aspecto de sus jefes, feroz, incivilizado, pero también majestuoso y sobre todo muy abrigado, termina por influir en gran medida sobre la moda clásica. Tanto es así que el emperador Honorio se ve obligado a promulgar un edicto prohibiendo, bajo severísimas penas, el uso de pieles. Y hasta los padres de la Iglesia deben intervenir, para anatematizar los forros de piel con los que las mujeres adornan sus vestidos. La prohibición, como suele suceder, consolida definitivamente, dado el humano instinto de transgredir la norma, la tendencia que quería evitarse. En este caso, sin embargo, las causas profundas del fenómeno obedecen a motivos de índole política y social.

La Edad Media posee, según la historia universal, su fecha oficial de nacimiento en el año 476, que corresponde a la caída del Imperio Romano de Occidente. Suele aceptarse esta fecha simbólica, si bien existen excepciones como es el caso de la Península Ibérica, donde se retrasa, pasando por un largo intervalo de dominación visigoda, hasta la invasión árabe en el 711.

En el siglo X comienzan a llegar a Europa las primeras pieles procedentes de Siberia, que debieron revolucionar el floreciente comercio tradicional. Quizá sea

entonces cuando el subconsciente colectivo de los pobladores del Mediterráneo, sorprendido ante tamaño exotismo, asoció el origen de las pieles caras y al alcance sólo de los más poderosos con la lejana Rusia. Para el año 1000, la moda de las pieles se ha impuesto en todo el Occidente cristiano incluyendo, con sus lógicas variantes, a la Península Ibérica, así como en el mundo árabe del Oriente Próximo, norte de África y España musulmana. No obstante, el terror supersticioso ante el advenimiento del milenio llevará a muchos grandes señores y a algunos ricos comerciantes a desprenderse de sus riquezas, las pieles entre ellas, en un desesperado intento de comprar su salvación.

El clero, en su calidad de intermediario entre Dios y los hombres, recibe estas ofrendas y, una vez superado el temido milenio sin fin del mundo, diluvios, fuegos ni ningún otro tipo de hecatombes, muchos sacerdotes, por humildes que sean, no pueden resistir la tentación de endosarse las pieles regaladas. Ni siquiera algunos Papas se sustraen a esta epidemia de vanidad mundana. Hasta bien entrado el siglo XIII, momento en el que los dominicanos lanzan una cruzada moral contra el fasto terrenal, contra los símbolos materiales físicos, dicen ellos textualmente, el auge de las pieles será incesante. Pero, ante el despiadado ataque de esta orden de habitual rigidez, los animales de piel caen en desgracia.

La cruzada dominicana fue frenada, por las de la verdad, ya que los caballeros que parten a liberar el Santo Sepulcro de manos de los musulmanes se convierten a su regreso en grandes propagadores de las pieles. Introducen especies nuevas, refinadas y muy caras, cuyo uso es reservado a la nobleza. El gato casero correspondía a la categoría de animales exóticos, ya que se importaban.

A partir de esta época entra en vigor una reglamentación sobre las pieles, que incluye una denominación de origen muy general, italiana, francesa, española, etc. El oficio de curtidor, muy jerarquizado a consecuencia de la temprana aparición de las asociaciones de curtidores, queda reducido al puro empirismo, de modo que las antiguas técnicas evolucionan lentamente. Sólo en determinados

Países, donde se produce mestizaje cultural se puede hablar de progreso en las técnicas de curtido. Tal es el caso de Italia y el resto de las culturas Mediterráneas y de España, donde se funden y conviven cristiano, judíos y musulmanes.

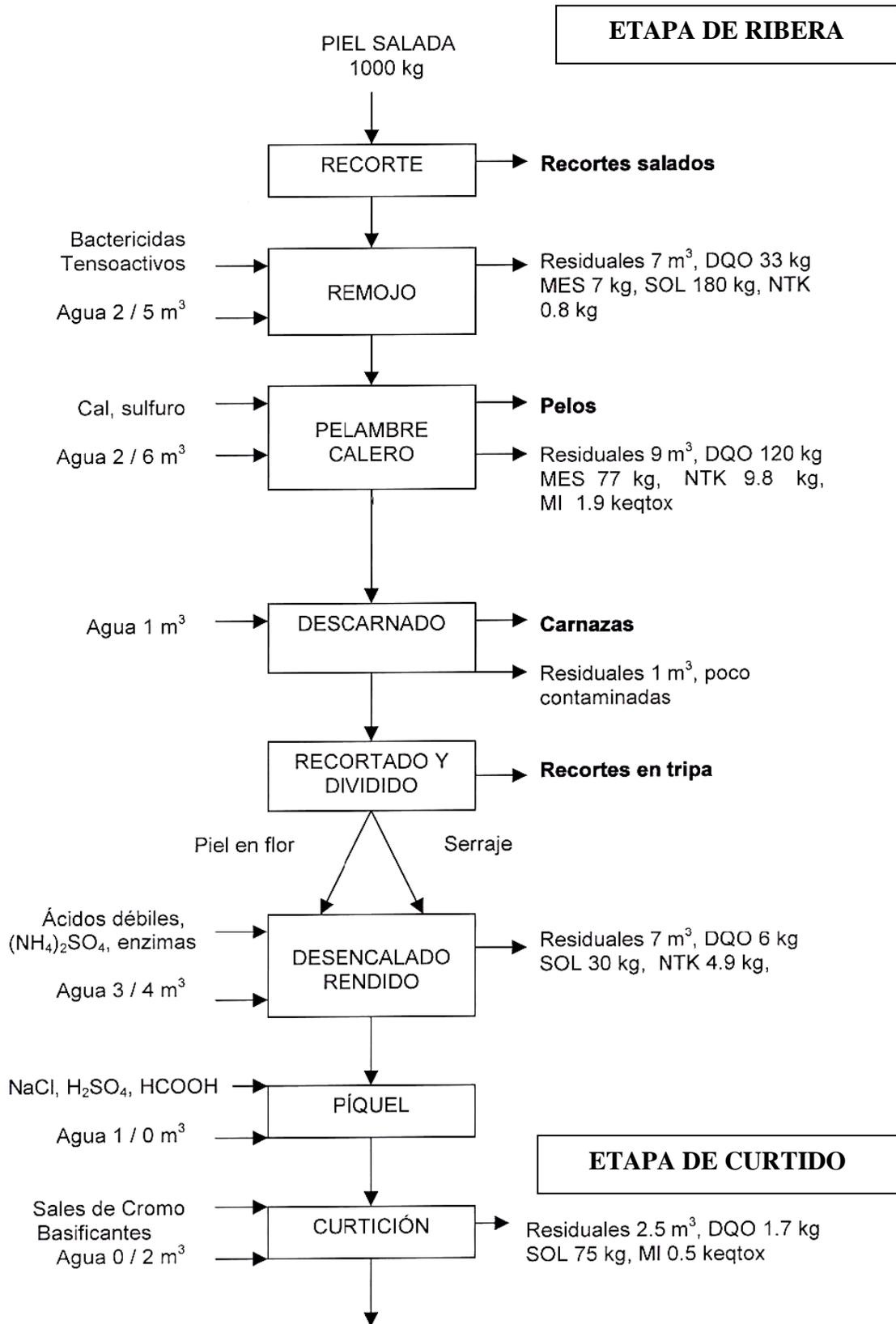
2.3.3 La piel en la actualidad

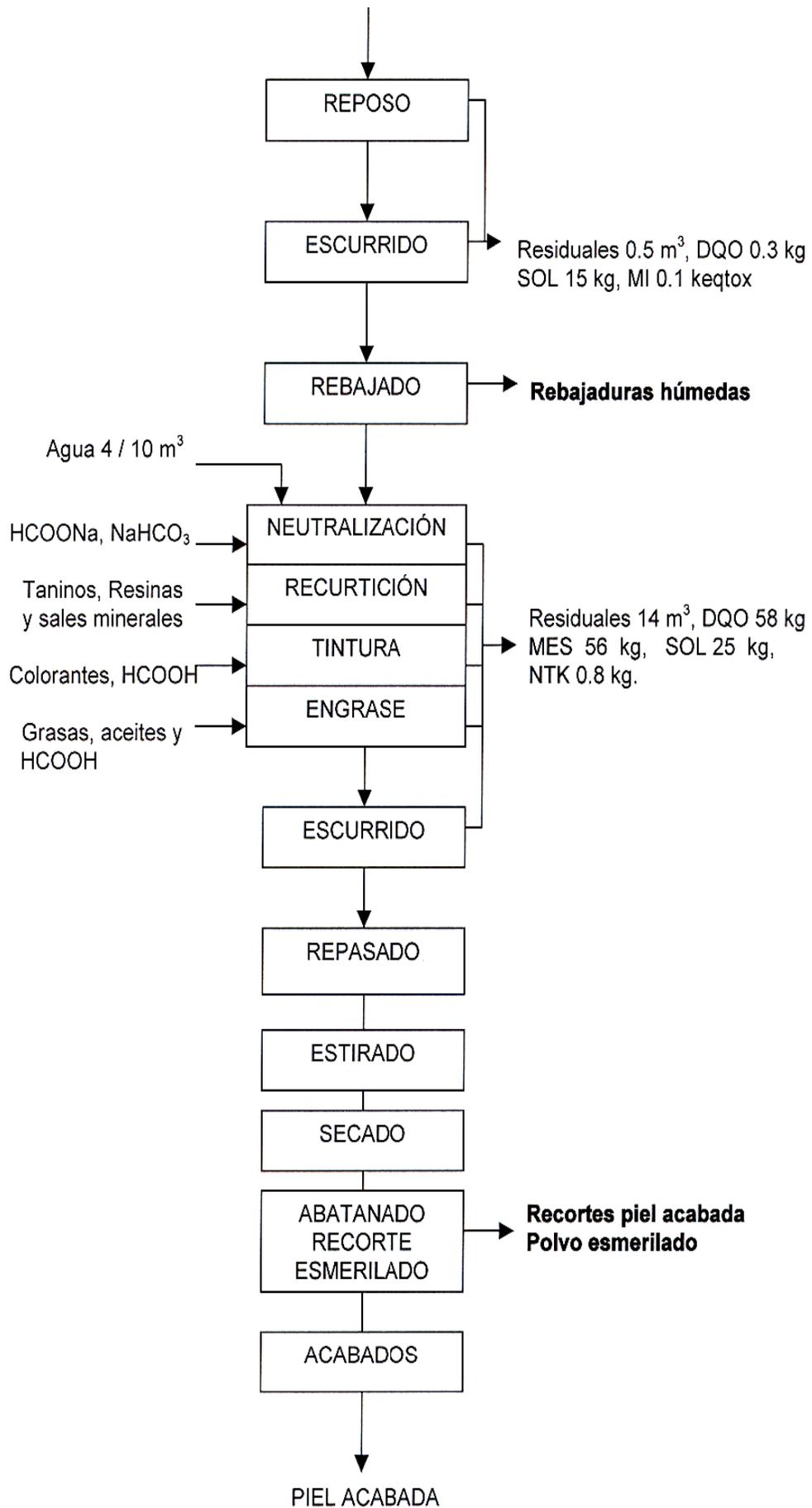
En los últimos años, las nuevas tecnologías han venido a completar este panorama futurista, donde el elemento humano tiende a ser reemplazado por la máquina hasta el límite de lo posible. Sin embargo, el proceso de automatización que afecta a la práctica totalidad de la industria del curtido no consigue desterrar totalmente la imagen del antiguo y entrañable curtidor, calzado con zuecos, ahora con botas de goma, y protegido con su delantal de cuero, ahora de plástico. La imagen pervive en determinados momentos de los procesos, sólo las condiciones de trabajo se han transformado radicalmente, con la incorporación masiva de los instrumentos y máquinas que la ingeniería, la electrónica y la información facilitan, y que garantizan una espectacular optimización, tanto del rendimiento como de la calidad final.

2.4 ETAPAS BÁSICAS DEL PROCESO “TRADICIONAL” DE CURTIDO

Hoy en día, los importantes logros obtenidos gracias al desarrollo de la química, la ingeniería y la electrónica, y los modernos sistemas de medición, análisis y control permiten incrementar la producción y garantizar la calidad de los productos de la curtiembre. Gracias a estos avances el curtidor ahora llamado técnico logra grandes avances tecnológicos e implementa procesos de curtido de piel más limpios y económicos. Es factible dividir en cuatro etapas al conjunto de tratamientos físico-químicos y mecánicos que experimentan las pieles durante el largo y complejo proceso destinado a hacerlas pasar del estado crudo al de "listas para ser usadas". En el Diagrama 1 se muestran las distintas operaciones que se realizan durante las 2 primeras etapas, la etapa de ribera y la de curtido. En cada una de las 4 etapas existen operaciones y objetivos específicos a alcanzar para lograr la transformación de la piel en cuero ⁽³⁾

DIAGRAMA 1. PROCESO DE CURTIDO AL CROMO DE PIEL VACUNA. ⁽³⁾





ETAPA DE RIBERA:

Los trabajos destinados a la preparación de las pieles previos al curtido constituyen la etapa de ribera que consta de las siguientes fases:⁽¹⁾

- Remojo,
- Rehidratación y limpieza
- Pelambre - depilado, eliminación de la epidermis y del pelo o la lana.
- Rendido, aflojamiento de la estructura fibrosa del colágeno.
- Pickle, Someter a la piel a pH ácido en cloruro de sodio

ETAPA DE CURTIDO:

Los trabajos destinados a transformar las pieles en un material resistente, duradero e imputrescible constituyen la etapa del curtido. El curtido debe por tanto respetar las apreciadas características de las pieles y conferirles otras más precisas, acordes con el artículo al que éstas van a ser destinadas. Este proceso suele dividirse en:

- Curtido propiamente dicho
- Recurtido, proceso complementario al anterior que aporta las características diferenciales
- Rebajado, ajuste e igualación definitiva del grueso apropiado.
- Teñido, tintura o coloración de las pieles.
- Engrase, definitivo para obtener el tacto, la suavidad, la morbidez y la flexibilidad deseados

ETAPA DE ACONDICIONAMIENTO Y SECADO:

Este apartado se refiere a los procesos de preparación de las pieles para el acabado. Comprende fundamentalmente las fases de:

- Escurrido, máxima eliminación posible, por medios mecánicos, del agua absorbida en los procesos anteriores.
- Repasado, estirado y alisado para la eliminación de arrugas y recuperación de la máxima superficie posible.
- Pre-secado, ajuste de la humedad para la operación de ablandado.

- Ablandado, conjunto de operaciones mecánicas que darán a la piel el grado de morbidez y suavidad deseado.
- Secado, obtención del definitivo grado de humedad, que las pieles mantendrán a partir de este momento.

ETAPA DE ACABADO:

El proceso que dará definitivamente su aspecto, color, brillo, "toque" (sensación que percibida al tocar una piel: suave, sedoso, ceroso, graso, resbaladizo). Estas cualidades se manifiestan en la operación del acabado así como algunas de sus principales propiedades de comportamiento al uso.

2.5 EL CURTIDO CON CROMO

El termino curtir se emplea para describir el proceso de conversión del cuero animal putrescible en un producto estable. Podemos diferenciar que, curtido son todas aquellas etapas donde la piel es sometida a procesos químicos y físicos con la finalidad de darle características naturales que presentaba la piel antes del postmortem. En particular la etapa de curtido consiste en la interacción química de los grupos carboxilo del colágeno con complejos de cromo, en esta interacción se presenta la unión del cromo con la proteína de la fibra de colágeno formando un complejo proteína-colágeno, se estabiliza así la proteína, haciéndola no putrescible y confiriéndole plasticidad, relleno y textura.

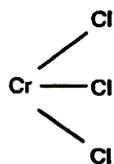
Existen muchas sales para curtir una piel, se pueden utilizar sales de cromo, aluminio, titanio, circonio, hierro, cobre, potasio o curtidos mixtos, naturales, y sintéticos. Cada tipo de sal que se utilice para curtir una piel le va a conferir características únicas a la piel como resistencia, suavidad, estabilidad, tonalidad, es aquí donde el curtidor seleccionará el curtiente de acuerdo a la demanda, costo e impacto ecológico.

El primer criterio para calificar a un curtiente lo da su capacidad para formar una combinación irreversible con el colágeno. El segundo criterio es la estabilización

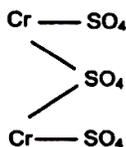
del colágeno por el curtiente, mejorando su resistencia al calor. El descubrimiento del curtido al cromo se atribuye a Augustus Schultz en 1884 en Nueva York, quien produjo cuero al cromo.

El átomo de cromo forma un enlace muy estable con el grupo carboxilo. Tiene un número de oxidación de 3+ y un número de coordinación de 6 y con los grupos coordinados unidos directamente a él, forman un complejo que funciona como una unidad fuera del núcleo de cromo. De acuerdo a Padilla González (1977), los átomos o radicales unidos a la molécula de cromo se encuentran entonces unidos por fuerzas electrostáticas o en posiciones coordinadas y pueden contener moléculas de agua, grupos hidroxilo y grupos carboxilos principalmente

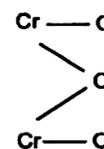
El cromo se presenta con diferentes valencias, pero los compuestos curtientes son sales de cromo trivalentes por ejemplo:



CLORURO DE CROMO: Cl_3Cr



SULFATO DE CROMO: $(SO_4)_3Cr_2$



ÓXIDO DE CROMO: Cr_2O_3

Las sales de cromo se preparan a base de sulfato de cromo, pero no se usan en estado anhidro sino que deben contener moléculas de agua unidas químicamente a la sal, formando complejos con cierta basicidad. Esto es indispensable para que el sulfato de cromo tenga poder curtiente. El cromo tiende a formar complejos, o sea compuestos formados por dos o más moléculas y el tamaño de las partículas de la sal curtiente tiene gran impacto en la curtición. La curtición ocurre cuando se forman moléculas más o menos grandes, esto se consigue con la basificación de la sal de cromo, cuidando de no exceder la basificación pues la molécula formada se hace tan grande que no puede penetrar en la estructura de la piel y llega a formar hidróxido de cromo insoluble, que precipita en forma de gelatina perdiendo el poder curtiente. Los curtientes de cromo se fabrican con una basicidad del 33% hasta 66% como máximo, esto corresponde a una dimensión

de partícula adecuada para el curtido. Esta sal de cromo es incorporada a la piel y se somete a una basificación posterior de la solución que asegura su fijación en la fibra de la piel debido al incremento del tamaño de la partícula, de esta manera se refuerza la combinación química del curtiente y se impide su salida del cuero curtido.

La tendencia de un radical ácido al penetrar en un complejo de cromo, depende del grado de disociación o separación de este ácido. Cuanto más débil es el ácido, más fuerte es su tendencia a formar complejos con las sales de cromo, por esta razón los complejos cloro-crómicos derivados del ácido clorhídrico, que se disocia fuertemente, solo se encuentra en la sal sólida o en soluciones acuosas concentradas, mientras que en las soluciones diluidas, los grupos cloro se separan del complejo muy rápidamente. Los grupos sulfato, en cambio tienen una tendencia muy fuerte a formar complejos, porque uno de los dos iones hidrogeno, pertenecientes al ácido sulfúrico, se disocia más débilmente, teniendo una tendencia más fuerte a formar complejos. Si ambos iones de hidrogeno, como sucede en el ácido sulfuroso, se disocian débilmente, se observa una capacidad, mucho más fuerte a formar complejos. Si una solución de cromo, contiene varias clases de grupos ácido, los de tendencia más fuerte a formar complejos, expulsan a los más débilmente unidos. Por ello, los radicales ácidos pueden clasificarse según su capacidad para formar complejos, en el siguiente orden: (los oxalatos expulsan al resto de los compuestos).

Cloruros → Sulfatos → Sulfitos → Acetatos → Oxalatos

Una característica del átomo de cromo trivalente es su gran tendencia a formar complejos. De acuerdo a Gustavson (1956), citado por Maldonado (1999), estos compuestos formados por dos o más moléculas que pueden existir independientemente. El átomo de cromo trivalente se asocia con seis moléculas de agua, por esta razón en solución acuosa el cromo trivalente se encuentra

formando el ion hexacuocromo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, que es el complejo catiónico más simple, porta tres cargas positivas como resultado de la transferencia de electrones, cada grupo aquo suministra un par de electrones formando una unión coordinada. El átomo donante gana una carga positiva y el receptor una negativa. La unión de la molécula del agua con el átomo de cromo se realiza por medio del átomo de oxígeno de la molécula de H_2O , el cual contribuye con dos electrones para ser compartidos entre el cromo y el grupo aquo o agua. Entonces el oxígeno del H_2O se carga positivamente en el proceso de coordinación, esta carga provocará la liberación de un protón de la molécula de agua (protólisis), se introduce un hidroxilo al complejo formándose hidroxilocompuestos (Figura 7).

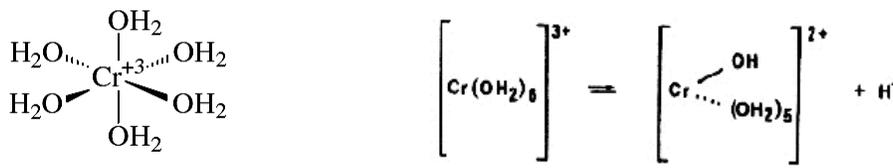


Figura 7. Formación del cromo hexahidratado e hidroxilocompuestos.

El hidroxilocompuesto que se forma se estabiliza por el denominado proceso de olación propuesto por Gustavson (1956), que consiste en la formación de un doble enlace coordinado entre dos átomos de cromo, a través de los grupos hidroxilo (enlace ol), de acuerdo a la estructura de la Figura 8.

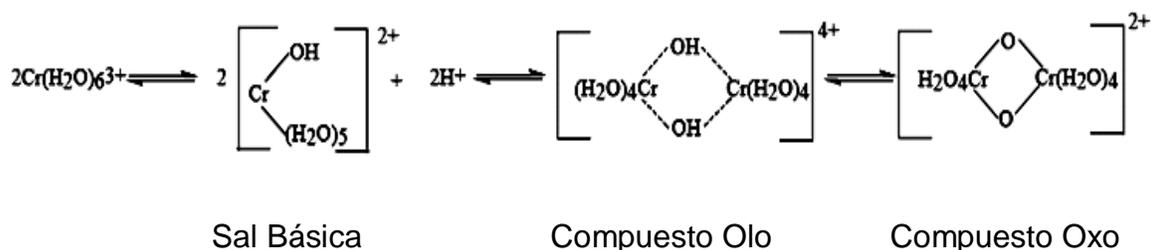


Figura 8. Complejos de cromo en su forma olo y oxo(Covington, 1997)

De acuerdo con la ecuación de la protólisis del catión hexacuocromo, se deduce que la adición de álcali a la solución desplazará el equilibrio hacia la derecha,

ocasionando en consecuencia la formación de mayor número de complejos binucleados. Si se prosigue la alcalinización se llegarán a formar compuestos con mayor número de átomos de cromo en la molécula porque varios átomos estarán unidos por los enlaces ol (OH). El punto final de este proceso se alcanza cuando los grandes complejos no pueden ser acomodados por el solvente, teniendo lugar la precipitación de los compuestos de cromo Insolubles (Brown y Taylor, 2003)

El porcentaje de valencias primarias del cromo en solución satisfechas por grupos hidroxilo se denomina grado de basicidad de la solución curtiente. Las sales de cromo utilizadas habitualmente en la curtición poseen basicidades comprendidas entre el 33 y el 40%. Las sales de cromo más importantes con propiedades curtientes son los sulfatos y cloruros básicos, aunque industrialmente sólo se utilizan los sulfatos básicos de cromo por su mayor poder estabilizante del colágeno. De acuerdo a Gustavson (1962), en los sulfatos básicos de cromo siempre se encuentra presente el grupo sulfato en la esfera de coordinación del cromo, lo que le confiere un efecto óptimo a la facultad coordinadora del átomo de cromo, según se deduce del poder curtiente de sus complejos. Además se ha podido demostrar que las soluciones de cromo curtientes, diluidas y moderadamente concentradas, están formadas mayoritariamente por complejo binucleados de la estructura mostrada en la Figura 9.

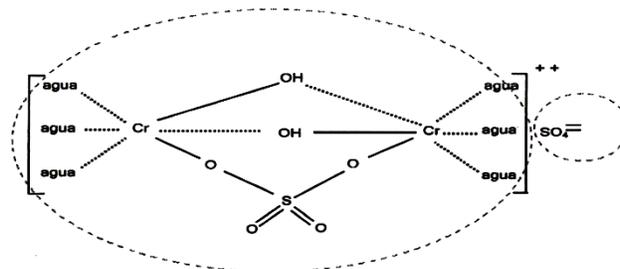


Figura 9. Complejos de cromo catiónico binucleado.

Los iones sulfato, existentes en los curtientes, se encuentran como grupos sulfatos en los complejos básicos de cromo cuando se basicifica la curtición al cromo. La Figura 9 muestra uno de estos complejos, con un grupo sulfato y con dos

hidroxilos, el hidróxido crómico. Un complejo de este tipo es catiónico, o sea tiene doble carga positiva (por la presencia de dos cargas negativas del grupo sulfato). Esta forma de sal compleja es el compuesto curtiente activo, presente en las soluciones de sulfato de cromo y todos los demás complejos, que según la concentración y la temperatura del baño curtiente se forman, pasan o se encadenan a este complejo, durante el agotamiento del licor de cromo, en el proceso de curtido.

Existen también complejos de sulfato de cromo aniónicos, que contienen grupos sulfato complementario, de acuerdo a la estructura de la Figura 10.

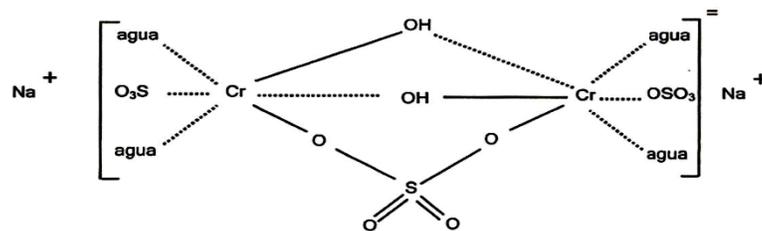


Figura 10. Complejos de sulfato de cromo aniónico.

Estos compuestos se encuentran en las sales básicas de sulfato de cromo o en soluciones concentradas que, al ser diluidas pasan a la forma catiónica anterior, eliminando sulfato de sodio. Resulta entonces claro que después de la disolución de la sal curtiente comercial en polvo, es mejor dejar reposar las soluciones un tiempo para que se forme la estructura catiónica que es más reactiva para curtir. Durante el reposo de cuero curtido con sales básicas de cromo, los licores presentes en el cuero se concentran por la pérdida de agua y la carga catiónica tiende a transformarse en carga aniónica, esta modificación es importante para las etapas posteriores de teñido y engrasado. En el curso del reposo, el sulfato de cromo sufre otra modificación, los grupos OH presentes en la sal de sulfato de cromo se unen formando agua y permanecen en el átomo de oxígeno del complejo curtiente. El curtido de piel consiste en una reticulación que se produce cuando los grupos carboxilos de la proteína penetran en el complejo de cromo formando complejos ácidos al mismo tiempo que los grupos con una menor tendencia a formar complejos, como los grupos aquo, se separan. De esta manera, con la

reticulación se genera la formación de una red tridimensional por la unión de las diferentes cadenas poliméricas. De acuerdo a Padilla González (1977), después de la reticulación, las moléculas adquieren mayor rigidez, ya que los movimientos de relajación se encuentran impedidos.

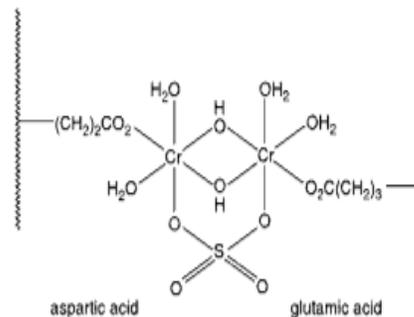


Figura 11. Reticulación del complejo de cromo de 33 % basicidad con el colágeno

2.5.1 Basicidad.

El grado de basicidad se usa para caracterizar los compuestos de cromo. Para compuestos de cromo trivalente, la basicidad en grados Schorlenmeyer se define como el porcentaje del total de valencias primarias de los átomos de cromo presentes que están ocupados por grupos hidroxilo (Gustavson, 1956). Entonces, si cada átomo de cromo contiene un grupo hidroxilo, el complejo es de basicidad 33%; si contiene dos hidroxilos es de 66% de basicidad. El hidróxido de cromo precipitado es de 100% ya que sus tres valencias primarias están ocupadas por grupos OH.

Se entiende por acidez de una sal de cromo el porcentaje de átomos de cromo que no están unidos a grupos hidroxílicos, por consiguiente la suma de la basicidad y la acidez, expresada en porcentaje, que debe entonces ser igual al

100%, por ejemplo el compuesto $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ tiene una basicidad de 66.66% y una acidez de 33.33%).

La basicidad además de poderse expresar en porcentaje o grados Schorlenmeyer, también puede expresarse en doceavas partes o grados alemanes. En resumen, si un átomo de cromo no tiene ningún grupo básico se dice que su basicidad es cero, si existe un grupo hidroxilo por cada átomo de cromo su basicidad será 4/12 grados alemanes o bien 33.33% ó 33.33°Sh. Si cada átomo de cromo tiene dos grupos hidroxilo su basicidad será 8/12=66.66% ó 66.66°Sh, y si existen tres grupos hidroxilo por cada átomo de cromo, su basicidad será de 12/12=100% o 100°Sh, que corresponde al hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La Tabla 1 muestra la correspondencia de las basicidades.

Tabla 1. Correspondencia de Basicidades (Cordero, 2011):

FÓRMULA	GRADOS ALEMANES	BASICIDAD EN PORCENTAJE	GRADOS SCHORLENMEYER
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$	0	0%	0 °Sch.
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{+2}$	4/12	33,33%	33,33 °Sch.
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	8/12	66,66%	66,66 °Sch.
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$	12/12	100%	100 °Sch.

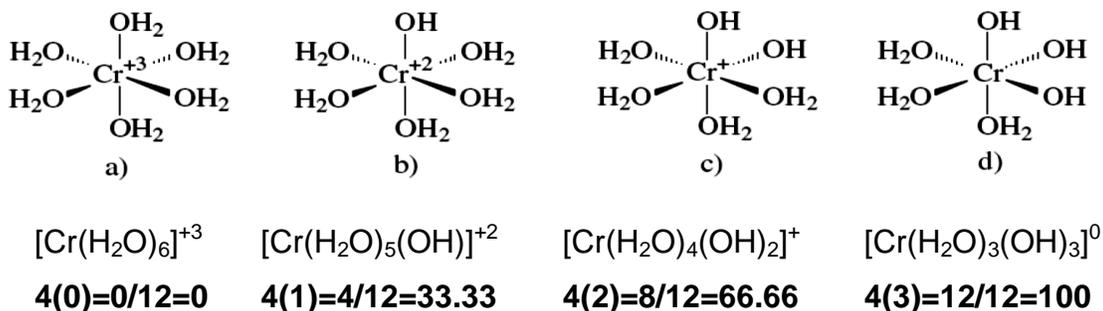


Figura 12. Basicidades en porcentaje de sales de cromo

Las sales de cromo utilizadas en el curtido al cromo tienen basicidades entre 33-45%. La basicidad puede tomar valores fraccionarios de 0 a 100, porque no todos los átomos de cromo en la sal contienen el mismo número de valencias primarias ocupadas por grupos OH, la solución es heterogénea. Las soluciones de sales básicas de cromo son sistemas proteolíticos cambiantes. La hidrólisis y la oxidación producirán incremento en el tamaño de los complejos, parece que se requiere un tamaño mínimo de los complejos para una unión efectiva con la proteína del cuero. Las dimensiones moleculares son del orden de unos cuantos ángström. Para curtir con sales de cromo lo más importante son los sulfatos básicos, estos sulfatos tienen una gran afinidad por el cromo trivalente provocando la formación de complejos hidroxilo sulfato aniónicos y no-iónicos, bajo ciertas condiciones. La presencia de sulfatos neutros como el sulfato de sodio en altas concentraciones, originan también la formación de complejos no-iónicos.

La potencia curtiente de las sales básicas de cromo es principalmente una función de la facultad de la coordinación del complejo de cromo. El signo de la carga de los complejos y su grado de ionización son factores en la reacción inicial, por medio de la descarga de los iones carboxilo del colágeno por los complejos de cromo catiónicos, la penetración del carboxilo dentro del complejo y su coordinación con el cromo. El tamaño del complejo es importante para la fijación múltiple y la unión transversal de las cadenas de colágeno.

Las basicidades bajas normalmente producen una flor lisa y suave y una penetración rápida del complejo de cromo, originan pieles más delgadas. Las basicidades altas producen pieles más llenas y curtido más lento y si la molécula es muy grande se curtirá una piel con la flor más estirada de acuerdo a Padilla González (1977).

2.5.2. Mecanismo de curtido al cromo

El sulfato de cromo es una sal de color verde que al ser hidratado con agua forma hexacuocromo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ con tres cargas positivas, que al basicarse libera un

protón de la molécula de agua transformándose en un hidroxilo compuesto que tiende a estabilizarse por un proceso llamado olación. Este complejo de cromo binucleado catiónico (Figura 8) se coordina con los grupos carboxílicos ionizados de las cadenas laterales de los residuos de ácido aspártico y ácido glutámico, dando lugar a cierto número de enlaces intercadenas en la proteína, que son los principales responsables de la acción curtiende y en definitiva del proceso de estabilización de la estructura colagénica de acuerdo a la Figura 11. Este mecanismo es una serie de reacciones que estabilizan la proteína haciéndola no putrescible. La primera reacción se presenta una unión transversal, basificación-olación y oxolación (Aguilar Gallardo, 1990). En la unión transversal los complejos han reaccionado con los grupos carboxilo de la proteína, al incrementar el pH del curtido, el sulfato asociado al cromo va siendo desplazado por el hidroxilo; estos grupos hidroxilo son compartidos por el átomo de cromo trivalente, por medio de la olación donde se forma un doble enlace coordinado (ol). Finalmente la oxolación se presenta por el efecto del secado estabilizándose el curtido al ceder iones H^+ del complejo de acuerdo a la Figura 13.

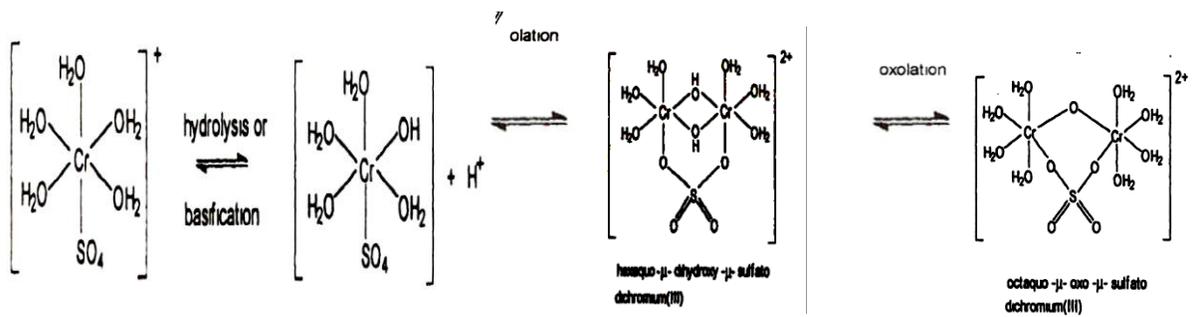


Figura 13. Formación del sulfato básico de cromo y sus complejos olo y oxo (Covington, 1997).

Desde el punto de vista electroquímico, esta interacción del colágeno con el cromo se puede representar de acuerdo a los diferentes mecanismos alternativos de interacción que se muestran la Figura 14, que van desde una interacción de un residuo de colágeno con una molécula de sulfato de cromo en su forma hidratada, hexacuocromo, pasando por la posibilidad de la interacción de una molécula de

colágeno con una molécula de sulfato de cromo al 33 % de basicidad en su forma “olo”, hasta las diferentes interacciones mostradas al final de la Figura 14.

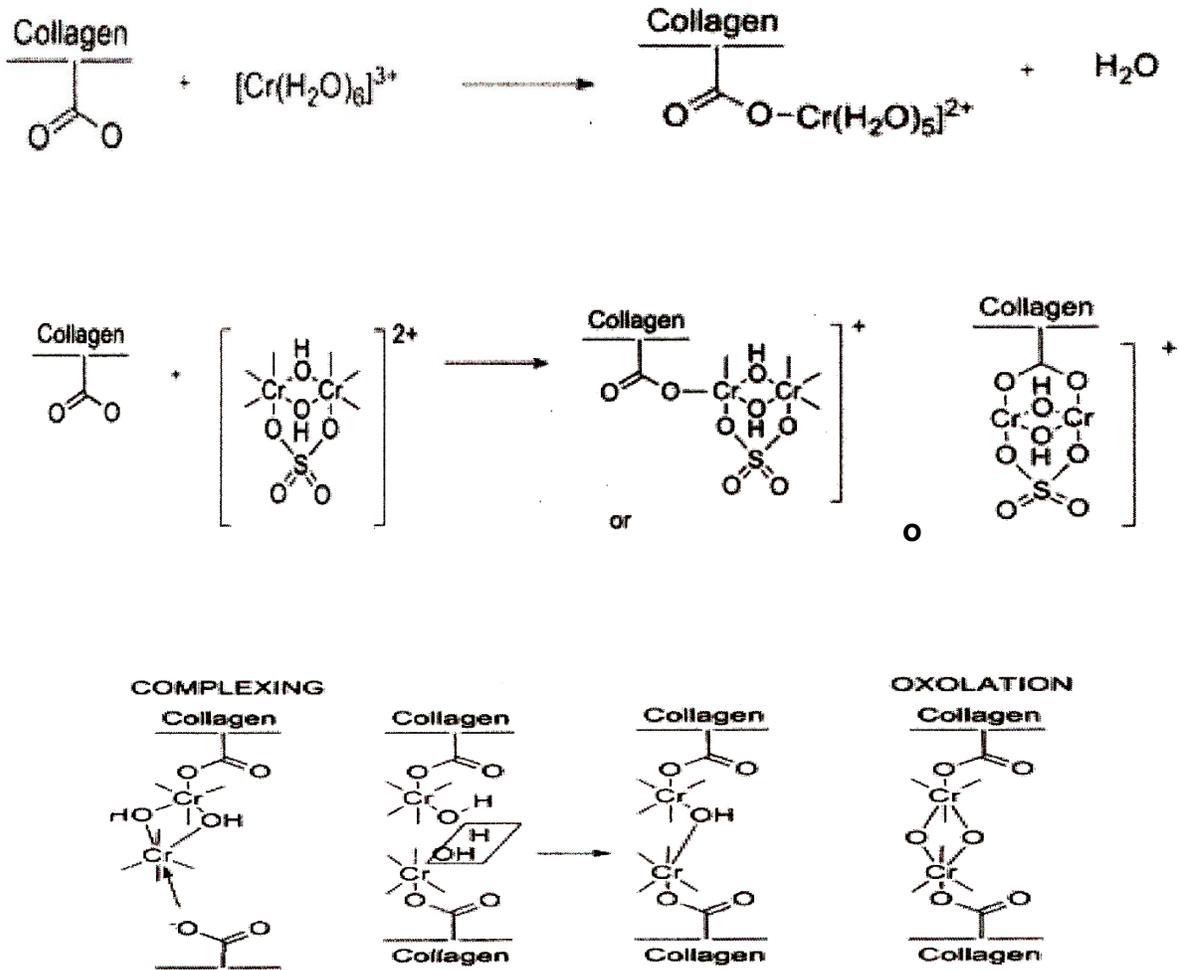


Figura 14. Interacciones químicas entre en complejo de cromo y colágeno

2.6. RECURTIDO

Es el tratamiento del cuero curtido con uno o más productos químicos para completar el curtido o darle características finales al cuero que no son obtenibles con la sola curtición convencional, un cuero más lleno, con mejor resistencia al agua, mayor blandura o para favorecer la igualación del teñido.

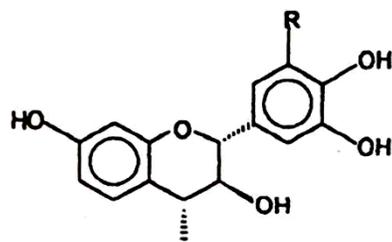
El curtido vegetal surgió a partir de la observación que puso en evidencia que si una piel cruda se ponía en contacto con la corteza, madera u hojas de ciertas plantas se manchaba y esas zonas que en principio se creían dañadas, finalmente resultaban favorecidas al quedar intactas a la putrefacción. A pesar de haber sido casi reemplazados por los curtientes minerales, se continúan utilizando en el curtido y la recurtición (Lacera, 1991). Las materias curtientes vegetales que se emplean actualmente para la fabricación del cuero están resumidas a continuación:

Madera de quebracho. El buen extracto de quebracho colorado se elabora únicamente del duramen del árbol, ya que la corteza solamente puede llegar a contener 3 a 4% de sustancias curtientes. La madera de quebracho es de gran dureza, de ahí su nombre (que rompe el hacha), no flota en el agua y su peso específico oscila entre 1,2 y 1,4. El extracto de quebracho contiene alrededor de 65% a 70% de tanino cuando es de buena calidad, con un 6-10% de materiales insolubles (Figura 15)

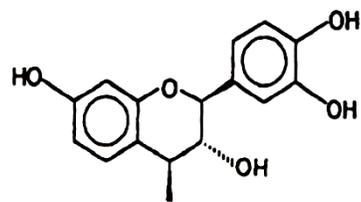
Madera de castaño. El promedio de sustancia curtiente de esta especie, se puede estimar en un 7 a 10%, con un contenido de humedad, como promedio, de 14,5% en Europa, en América del Norte, el porcentaje de tanino que produce el curtiente de esta madera oscila en un 7% para la región norte y un 10% en los bosques del sur. Las raíces son las que tienen mayor proporción de materia curtiente, pudiendo ella llegar a un 18 o 20% con una humedad promedio de 14-15%.

Corteza de pino. Únicamente se utiliza la corteza del pino en la elaboración de los extractos curtientes. El porcentaje de material curtiente que se puede extraer, se estima en un 10 a 12% con una humedad del 14,5%.

Corteza de mimosa. Este tipo de recurtiente contiene mayor proporción de materia curtiente, que puede llegar a tener un 40% -60% de material curtiente. El extracto es de muy buena penetración y se lo utiliza en la recurtición de cueros ligeros como en la producción de cueros pesados (Figura 15).



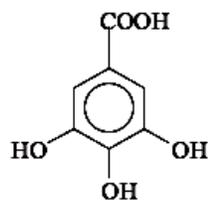
Mimosa



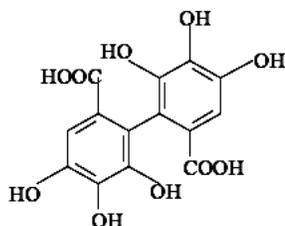
Quebracho

Figura 15. Estructura químicas de recurtientes naturales (Covington, 1997)

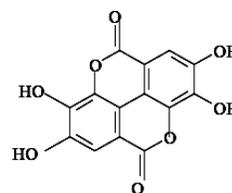
Taninos. El componente fundamental de los extractos curtientes son los **taninos** que son capaces de transformar las pieles en cuero. Los taninos son compuestos polifenólicos de gran complejidad que pueden tener composiciones y estructuras muy diferentes dependiendo de su procedencia (Figura 16).



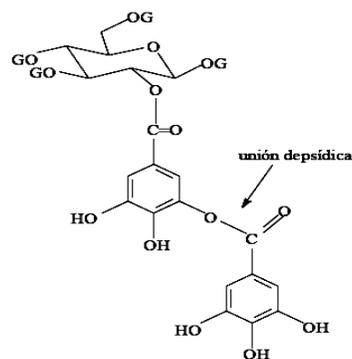
Ácido gálico



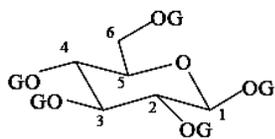
Ácido hexahidroxidifénico (HHDP, GG, D)



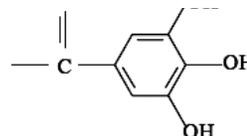
Ácido elágico



Galotanino con uniones depsídicas



β-penta-O-galoil-glucopiranososa



G = galoilo

Figura 16. Estructuras químicas de taninos hidrolizables (Covington, 1997).

En los extractos tánicos, junto a los taninos, se encuentran sustancias no curtientes las que se han separado de los vegetales durante el proceso de extracción. Estas materias, llamadas **no taninos**, están constituidas por hidratos de carbono de diverso tipo, ácidos orgánicos, fenoles simples que no alcanzaron la magnitud molecular de los taninos, sales contenidas en el tejido vegetal y las provenientes del agua que se utiliza para su extracción, proteínas y compuestos de lignina. Entre estos no taninos hay sustancias que no son absorbidas por la piel, pero que durante el proceso de curtido pueden evolucionar y transformarse por polimerización en verdaderos taninos (Cordero, 2011). Los taninos son compuestos fenólicos que abundan en plantas y frutos, son astringentes, son polvos amorfos de color amarillento, aspecto grasiento, poco denso, solubles en agua y alcohol e insolubles éter, benceno y cloroformo. Los taninos son una mezcla de variable y compleja de compuestos químicos, de sabor amargo y astringentes general son esterres de azúcar con un número variable de ácidos fenólicos. El azúcar es generalmente glucosa y el ácido fenólico es ácido gálico o ácido hexahidroxifenólico uno de los componentes comunes de los taninos es el pentagalactoglucosa, a esta mezcla de esterres fenólicos se les conoce como ácido tánico.

Los taninos tienen la propiedad de formar complejos con macromoléculas, particularmente con las proteínas; así formando enlaces entre las fibras de colágeno de la piel de los animales por lo que se usan para curtir, dando flexibilidad, resistencia, tonalidad y relleno. Químicamente se diferencian los taninos como hidrosolubles o hidrolizables (pirogálicos: se hidrolizan en ácidos fenólicos y azúcares) y los taninos condensados no hidrosolubles taninos catequínicos y los leucoantocianos. En la Figura 17 se muestra la interacción que existe entre el tanino y la proteína de la piel. El mecanismo del curtido vegetal, se realiza por medio de enlaces puentes de hidrogeno en la unión de **-CO-NH** de la proteína por medio del grupo hidroxifenólico del tanino (Covington, 1997).

La disponibilidad de enlaces de hidrogeno o de átomos de hidrogeno en la proteína y en el material vegetal es muy importante ya que los valores de pH para

los taninos vegetales van de 5-7, dependiendo del material, pero la ionización del hidrogeno fenólico no es un factor principal para la fijación. La proteína, por otra parte, aumenta su fijación del ion H^+ al disminuir el pH; entonces la fijación del tanino está determinado por la reacción del ion hidrogeno con la proteína, más que del H^+ del tanino vegetal (Padilla González, 1977).

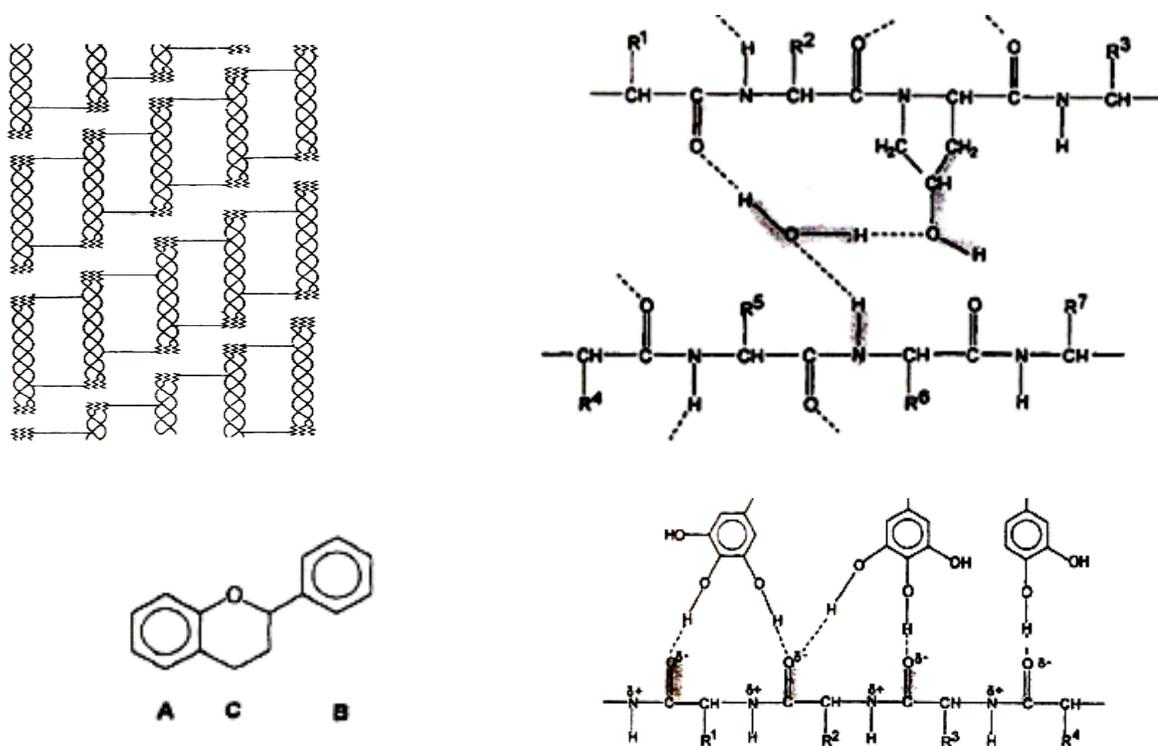


Figura 17. Interacciones químicas del colágeno con el tanino (Covington 1997).

Los **sintéticos de sustitución**, sustituyen a los extractos vegetales en cualquiera de sus aplicaciones, pero en general son más sólidos a la luz, aclaran más el color del cuero, tienen moléculas más pequeñas lo cual los hace menos rellenantes, y con tendencia a dar cueros menos duros. Al ser más aniónicos aclaran más las tinturas pero cambian menos el tono. Son útiles para un blanqueo de la piel cromada cuando hay que efectuar tinturas en tonos muy claros.

Hay varios objetivos que se persiguen con el recurtido. En primer lugar, el cuero sin recurtido, tiende a perder la flor al lijarlo o al secarlo por métodos modernos y

al enriquecer la zona de flor con recurtientes de relleno y que den firmeza, puede evitarse este defecto. En segundo lugar, frecuentemente se lija con mayor o menor profundidad por la parte de la flor por dos motivos tanto para empequeñecer el poro grande y abierto del ganado vacuno como para eliminar parcialmente los numerosos daños de flor. Con el recurtido se disminuyen los daños profundos en flor. Finalmente, mediante un recurtido un poco más intenso, se pueden estirar los cueros más fuertes antes del secado lográndose ganancias en superficie de hasta 10%.

2.7. TEÑIDO

Los colorantes son sustancias orgánicas solubles en medio ácido, neutro o básico, que poseen una estructura molecular no saturada. Es decir son electrónicamente inestables y por eso absorben energía a determinada longitud de onda, si fueran estables absorberían todas o rechazarían todas. Los grupos responsables de la absorción de la luz se llaman **cromóforos** y se desatacan como los más comunes: grupo etileno, grupo carbonilo, grupo carbámico, grupo azo, grupo azoxi, nitro, y grupo quinóideo. Todos ellos son compuestos que tienen electrones resonando a determinada frecuencia por eso absorben y rechazan luz que al unirse por ejemplo con un anillo de benceno, naftaleno o antraceno (anillos insaturados) refuerzan la absorción de la radiación, pero estas sustancias que se forman aún no son auténticos colorantes. En la Tabla 2 se indican los grupos cromóforos responsables de la absorción de la luz. (Cordero, 2011). Los colorantes usados para teñir pieles es necesario que además contengan en sus moléculas grupos auxocromos que son los responsables de la fijación al sustrato a teñir, son capaces de fijar la molécula del colorante y en algunos casos pueden incluso intensificar el papel de los cromóforos. Los grupos **auxocromos** más comunes son: grupo sulfónico, grupo carboxílico, grupo hidroxílico y grupo amino. El grupo sulfónico permite en la mayor parte de los colorantes la solubilidad en agua y el vehículo usado para teñir en la curtiembre es el agua, aunque no todos los colorantes usan como vehículo el agua.

Tabla 2 Grupos cromóforos (Cordero, 2011)

CROMÓFOROS	
ESTRUCTURA QUÍMICA	NOMBRE DEL GRUPO
$-\text{CH}=\text{CH}-$	Etileno
$=\text{C}=\text{O}$	Carbonilo
$=\text{C}=\text{NH}$	Carbímico
$-\text{N}=\text{N}-$	Azo
$-\text{N}=\text{N}=\text{O}$	Azoxi
$-\text{N}=\text{O}$	Nitroso
$-\text{O}=\text{N}-\text{O}$	Nitro
	Quinóideo

Los grupos cloro, bromo e iodo también actúan como auxócromo transmitiendo la solidez a los colorantes. El sulfónico, carboxílico y el hidroxílico dan carácter aniónico a la molécula del colorante, mientras que el amínico le proporciona un carácter catiónico. Aunque hay colorantes que presentan aminas y por lo tanto tienen su parte básica en la molécula, entonces depende a qué pH los usemos, son anfóteros, o sea pueden ser catiónicos o aniónicos, la misma molécula puede estar cargada distinto. Al unirse los grupos cromóforos con benceno, naftaleno o antraceno, que son compuestos orgánicos no saturados, se forman sustancias que no son aún auténticos colorantes, para que lo sean es necesario que contengan moléculas de grupos auxocromos que son capaces de fijar el colorante al sustrato a teñir. La Tabla 3 muestra grupos de auxocromos más importantes.

Tabla 3 Grupos auxocromos (Cordero, 2011)

AUXOCROMOS	
ESTRUCTURA QUÍMICA	NOMBRE DEL GRUPO
$-\text{SO}_3\text{H}$	Sulfónico
$-\text{COOH}$	Carboxílico
$-\text{OH}$	Hidroxílico
$-\text{NH}_2$	Amínico

El grupo sulfónico actúa en la mayor parte de los colorantes, solubilizándolos y dándoles carácter ácido. Los grupos cloro, bromo y yodo también actúan como auxócromo transmitiéndole la solidez a los colorantes.

Los colorantes en términos generales son de 3 tipos, colorantes ácidos (forman complejos con metales), colorantes directos (de naturaleza oxidante) y Colorantes básicos. En México se utilizan principalmente anilinas de carácter ácido en la industria del curtido. Las sales de ácidos sulfónicos colorantes son aniónicas y para evitar posibles precipitaciones no deben mezclarse con sustancias catiónicas, a este grupo pertenecen los azoicos, los nitrados y los trifenilmetanos. Los colorantes ácidos son de peso molecular bajo, contienen grupos ácidos fuertes y se utilizan en cuero al cromo, vegetal o mixta. Al adicionar ácido al baño de teñido se libera ácido colorante, el que puede combinarse con grupos básicos de la proteína del cuero. Al teñir un cuero recurtido al vegetal debe añadirse ácido para agotar el baño de tintura, pues el cuero vegetal tiene mayor afinidad por los colorantes ácidos.

Los colorantes ácidos tienen buen poder de penetración depende del tamaño de su partícula, su peso molecular, solubilidad y del grado de sulfonación. La solubilidad de estos colorantes aumenta con la presencia de grupos hidrofílicos, principalmente los sulfónicos, los hidroxílicos y los aniónicos de acuerdo a la Figura 18



Figura 18. Colorantes ácidos (Cordero 2011).

2.7.1 Mecanismo del teñido

El cuero que puede ser visto como un denso tejido natural hecho a base de fibras proteicas, antes de ser teñido sufre numerosos tratamientos químicos y

enzimáticos que le van proporcionando modificaciones en las cargas negativas y positivas. De tal forma que cuando un cuero se va a teñir van a actuar la afinidad o rechazo de las cargas que posee tanto el cuero como la anilina empleada; dependiendo de la diferencia entre las cargas del cuero y la anilina será la mayor o menor reactividad entre ellas.

En el teñido se ponen de manifiesto, dependiendo de las características del colorante así como del tipo de cuero a teñir varias fuerzas de enlace que actúan en diversas fases escalonadas, según sea su radio de acción. Se podrían considerar tres fases: fuerzas de atracción entre iones que actúan formando uniones salinas, fuerzas de enlace que actúan dando lugar a formación de puentes de hidrógeno y por último, durante el secado se presenta fuerzas de muy corto alcance que permiten una combinación adicional entre el colorante y el cuero. Cualquier sistema que permita que la reactividad entre la anilina y la superficie del cuero sea o muy rápida o muy lenta, resultará en un teñido no uniforme. En un estudio realizado por Schweitzer y Lollar (1995) acerca del mecanismo por medio del cual los colorantes se unían al cuero curtido al cromo, se establecieron las siguientes interacciones:

- Enlaces electrostáticos o, entre los grupos amino libre de la proteína y los grupos ácido sulfónico de los colorantes.
- Puentes de hidrógeno, entre los hidrógenos activos del colorante y los centros de alta densidad electrónica sobre la proteína o entre los hidrógenos activos del cuero y el enlace azo del colorante.
- Fuerzas de van der Waals, establecidas entre el colorante y la proteína
- Enlaces covalente coordinados entre el colorante y el complejo de cromo.

La primera parte del proceso del teñido está condicionada por el pH del baño y por la carga superficial de la piel. El colágeno de la piel en tripa, por tener carácter anfótero puede reaccionar con cationes o con aniones, dependiendo del pH del sistema de teñido. El colágeno en el punto isoeléctrico tiene una débil tendencia a combinarse con los iones del colorante. El punto isoeléctrico de la piel en tripa es

5.2 por lo tanto los iones del colorante se fijan tanto más rápido cuanto más lejos se hallan del pH del proceso de teñido.

En baños de teñido cuyo pH esté por encima del punto isoeléctrico del cuero a teñir, el cuero posee una carga preferentemente negativa y a valores inferiores predominan las positivas. Si tenemos un baño de teñido a $\text{pH}=5$, un cuero al cromo tendrá cargas positivas y uno al vegetal negativas. De esto se concluye que el proceso de teñido debe dirigirse controlando los valores del pH.

Cuando se tiñe un cuero a un pH que corresponde exactamente con su punto isoeléctrico la afinidad entre el colorante y el cuero se frena fuertemente ya que la atracción entre ambos es muy débil. Esto favorece la obtención de teñidos homogéneos.

2.8. ENGRASADO

La función que tiene el engrase es mantener las fibras del cuero separadas y lubricadas para que puedan deslizarse fácilmente entre ellas. Con ello también se aumenta la resistencia al desgarro, alargamiento, flexibilidad, suavidad y resistencia a la rotura del cuero. En esta etapa se producen dos fenómenos distintos, uno físico es decir la penetración de las grasas y químico la fijación de la grasa en las fibras. La emulsión de los productos engrasantes penetra a través de los espacios interfibrilares hacia el interior del cuero y allí se rompe la emulsión y se deposita sobre las fibras. Esta penetración se logra por la acción mecánica del tambor de curtido, junto con los fenómenos de tensión superficial, capilaridad y absorción. ⁽⁴⁾

El punto isoeléctrico del cuero dependerá del tipo de curtido, si el pH es menor que el punto isoeléctrico se comportará como catiónico fijando los productos aniónicos y si el pH es superior lo contrario. La grasa tendrá naturaleza catiónica, aniónica o no iónica según el tratamiento que haya tenido o el tipo de emulsionante que tenga incorporado.

Los Aceites animales son de amplia utilización en la industria del cuero, principalmente aceite de pata de buey y la manteca de cerdo. Estos aceites se obtienen hirviendo pesuñas de buey o carnero; es un líquido amarillento, soluble en alcohol y éter. Al enfriarse, el sobrenadante se recoge en recipiente de cocción y se almacena en frío para separar los triglicéridos sólidos.

También se utilizan grasas minerales como parafinas, aceites minerales, olefinas, hidrocarburos tratados, ésteres sintéticos de ácidos grasos y ceras, alcoholes grasos. La mayor parte de estos productos, en su estado original, no tienen la suficiente capacidad de fijación con el cuero por lo que no son en principio adecuados para el engrase en baño. A través de procesos químicos como la sulfonación, sulfatación, cloración, condensación y otros similares, se hacen emulsionables en agua. Los distintos productos obtenidos a partir de diferentes materias primas y mediante procedimientos diferentes tienen propiedades engrasantes diferentes (por ejemplo, engrase superficial o de profundidad o modificación del tacto). La elección del engrasante y el modo de aplicación permiten variar ampliamente las propiedades del cuero. Las grasas pueden ser usadas como grasas catiónicas para intensificar el teñido y también como engrasantes. Son principalmente aminosales de compuestos cuaternarios, también pueden utilizarse grasas aniónicas, que pueden ser jabones ($R-COONa$), aceites sulfatados ($R-O-SO_3Na$) o aceites sulfonados ($R-SO_3Na$). Los aceites sulfitados engrasan el cuero dejándolo mucho más blando que los sulfatados y sulfonados, aumentando la blandura según se trate el aceite de pata de buey o pescado. Generalmente los aceites animales proporcionan al cuero una textura más sebosa y los vegetales una más seca.

2.9. SECADO

Al llegar a este punto, el cuero se halla impregnado en agua, que fue el vehículo de todas las operaciones anteriores, por lo que pesa el triple de lo que pesa estando seco, el secado consiste en evaporar gran parte del agua que contiene hasta reducir su contenido al 14% aproximadamente. Antiguamente para secar las

pieles se las colgaba al aire y si se necesitaba acelerar el proceso por motivos de condiciones ambientales demasiado húmedas, se utilizaba aire caliente en diversos tipos de secaderos.

El secado se considera una operación simple, tanto al aire como en máquina y aparentemente no influiría en las características del cuero terminado, pero esto no es así. El secado es algo más que la simple eliminación de la humedad para permitir la utilización práctica del cuero, pues también contribuye a la producción de las reacciones químicas que intervienen en la fabricación del cuero, por lo que constituye uno de los pasos más importantes en la calidad del cuero. ⁽⁴⁾

Durante el secado se producen cambios físicos y químicos como la reducción del contenido de humedad del cuero y la contracción de su superficie. Además de esto, también se pueden presentar migraciones de las materias solubles, se modifica el punto isoeléctrico del cuero y se forman diversos tipos de enlaces entre fibras y productos. Dentro de los factores que influyen en el secado se encuentran el espesor del cuero, a mayor espesor el secado es más lento, por otro lado, los cueros curtidos al cromo deben secarse a 60-90°C, y los curtidos al tanino a 35-50°C

Reducción del contenido de agua. Al secar el cuero al aire colgado libremente se produce contracción de la superficie, se encoge, se arquea, se endurece. Para que el cuero quede plano, tenga una flor lisa y el poro fino debe secarse pegado a una placa plana. La contracción depende de la tensión superficial que tiende a reducir la superficie libre de agua, al secar se cierran los capilares y al acercarse las fibras se producen enlaces químicos. La piel está llena de canales capilares llenos de agua. Un cuero al secarse tira y se tensiona; si está muy húmedo y se seca muy rápido y si está muy estirado, llega a fracturarse en una zona de menor resistencia, como puede ser una cicatriz. En la contracción del cuero durante el secado influyen el recurtido y el engrase así como el método de secado utilizado y la tensión a que se somete al cuero.

Migraciones de las sustancias solubles. Para eliminar el agua del interior del cuero ésta debe salir a la superficie externa y cuando llega allí el agua se transforma en vapor pero no los sólidos que pueda contener, por lo que durante el secado puede aumentar la concentración de sólidos en la zona superficial. Si el secado es muy lento los sólidos pueden volver a penetrar hacia el interior del cuero por difusión. Si el secado es muy rápido, y como el proceso de difusión es lento, los sólidos quedan depositados en las zonas superficiales del cuero. El secado del cuero al cromo no acostumbra a presentar problemas, ya que normalmente este tipo de cuero contiene pocos productos solubles. Sin embargo pueden presentarse problemas de migraciones si el cuero contiene recurtientes, grasas, colorantes o sales no fijadas. Mientras haya agua dentro, la grasa está emulsionada. Al extraer el agua violentamente se producen migraciones, pero si se seca lentamente se forman enlaces químicos o se depositan en el seno del cuero. En el cuero curtido con sales de cromo catiónicas, la sal de cromo coordinada con la proteína tiene una doble carga positiva y existe un grupo sulfato iónico que la compensa. Durante el secado se elimina agua, aumentará la concentración de iones sulfato en la solución y llegará un momento en que los iones sulfato se coordinarán con los átomos de cromo, como el nuevo complejo formado tiene carga nula, el punto isoeléctrico del cuero curtido al cromo seco será inferior al del cuero curtido al cromo húmedo.

Formación de varios tipos de enlaces químicos. Durante el secado y a causa de la eliminación de agua, las fibras se acercan entre sí y los grupos iónicos de carga contraria de la propia fibra se pueden acercar suficientemente entre sí para formar enlaces electrovalentes que en estado sólido son muy estables. En el secado los grupos reactivos iónicos de las moléculas de grasa, recurtientes y colorantes pueden formar enlaces electrostáticos con los grupos iónicos de la piel. La acción entre los grupos iónicos tiene lugar a distancias relativamente grandes. Una vez que se han acercado suficientemente existe la posibilidad de que entren en juego otros tipos de enlaces, tales como los enlaces por puentes de hidrógeno que actúan a distancias más cortas, que se entonces pueden formar entre las fibras de colágeno ya curtidas, debido a que contienen numerosos grupos

peptídicos e hidroxilos. La contracción y endurecimiento que experimenta el cuero durante el secado se deben a la formación de diversos tipos de enlace y a la eliminación de agua que actúa como lubricante. Si se logra disminuir la cohesión entre las diversas fibras por interposición de productos recurtientes y grasas se obtendrá un cuero más blando. Si secamos muy rápido y se forman muchos enlaces, hay mucha contracción, no queda plano y queda grueso. Muchos de los enlaces no son reversibles.

Existen diferentes formas de eliminar el agua de los cueros, desde un simple secado al aire libre donde el equipo es elemental y se depende absolutamente de las condiciones climáticas hasta los sofisticados métodos de secado al vacío que requieren un equipo especial y caro y que se adaptan a la curtiembre sin depender de los factores climáticos. El calor necesario para secar los cueros puede transmitirse por convección (de aire), por conducción (placa caliente) o por radiación. Otro aspecto a tener en cuenta es si los cueros están o no tensionados durante la operación del secado.

El secado al aire es una buena opción ya que el cuero llega al equilibrio final en forma lenta. La desventaja es que requiere un tiempo mayor y de un gran espacio al aire libre bajo techo. Se debe procurar que la luz del sol no toque directamente los cueros porque se podrían oxidar los taninos.

2.10. ACABADO

El acabado es el conjunto de tratamientos esencialmente de superficie que se aplican al cuero⁽⁴⁾. El acabado de una piel consiste en la aplicación sobre el lado de flor de varias capas de preparaciones seguidas de los correspondientes secados, al mismo tiempo que las pieles se someten a diversas operaciones mecánicas. Los diversos requisitos que varían según el tipo de cuero y el fin para el que se le destina, sólo se pueden satisfacer mediante la aplicación de varias capas que si bien tienen afinidad entre sí, difieren en mayor o menor grado una de otras y proporcionan características especiales en cada caso.

En general, el acabado se compone esencialmente de las siguientes capas: impregnación o pre-fondo, fondo, capas intermedias, capas de efecto o contraste y top, laca o apresto.

Un acabado puede iniciarse con una impregnación, seguida del fondo, capas intermedias, diversos efectos y terminarlo con aprestos o lacas y a veces con modificadores de tacto. Las características de un acabado no sólo dependen del tipo de película que proporciona una determinada preparación sino también de donde se localiza en el espesor del cuero, es decir si penetra o queda superficial. Ello puede controlarse por el grado de dilución de las preparaciones de acabado, por la humedad del cuero, la densidad de la estructura fibrosa y el método de aplicación. Cuando una dispersión acuosa se aplica directamente a la superficie del cuero, parte del agua es absorbida por las fibras haciendo que la dispersión quede más concentrada, lo cual puede aumentar su viscosidad y llegar a evitar su posterior penetración.

El acabado es de gran importancia, ya que proporciona las características principales que le dan la presentación, mejorando el clasificado, defectos de la flor, iguala el color y proporciona el aspecto natural que requiere el cuero de buena calidad. Es decir devolverle al cuero su aspecto natural.

En general se llevan a cabo acabados combinados de plástico-caseínas y plástico-nitrocelulósico. En el primer caso, se pueden emplear en conjunto los productos plástico y albuminoides y en el segundo caso, debido a los diferentes disolventes necesarios el acabado nitrocelulósico se aplica sobre un fondo plástico o plástico-albuminoide. Las nitrocelulosas emulsionadas constituyen una excepción pues pueden aplicarse en el acabado plástico como en un tratamiento posterior.

El acabado combinado caseína-nitrocelulosa es problemático ya que los ligantes albuminoides no se disuelven ni se hinchan con los disolventes nitrocelulósicos

usuales y por lo tanto la película nitrocelulósica no se hincha en forma suficiente sobre el fondo caseínico o albuminoideo. Para ello se utiliza la emulsión de nitrocelulosa. El acabado abrillantable se va dejando de lado y utilizamos el sistema a la plancha como más frecuente. La causa de esto es el creciente empleo de ligantes de polimerización.

Recortado. El recortado de las pieles blandas se efectúa con **tijeras** y el de pieles más duras con **cuchillas bien afiladas**. Deben cortarse las partes de la piel que no sirven para la manufactura, tales como las marcas de los secaderos de pinzas y las zonas con defectos o cortes. El recortado mejora la presentación de las pieles y facilita el trabajo en las siguientes operaciones.

Esmerilado. La operación de esmerilado de la piel consiste en frotarla con ruedas de esmeril o con cilindros recubiertos con papel de lija. Los papeles de esmeril se clasifican por el tamaño del grano. Los granos gruesos corresponden a los números bajos 50-120, granos intermedios corresponden a 150-220 y los granos finos a 250-400, y los más finos a valores superiores.

El esmerilado puede realizarse por el lado de carne de la piel con la intención de eliminar restos de carnazas y con ello mejorar su presentación, o bien la de obtener un artículo tipo afelpado, para reducir o incluso eliminar los defectos que puede presentar el lado de flor de un determinado tipo de pieles; en este caso la operación se conoce como desflorado. El desflorado permite disimular pequeños daños de la flor así como mejorar su aspecto transformando los poros grandes y bastos en poros más finos. Para proceder a un desflorado uniforme es necesario que los cueros posean un espesor uniforme en toda su superficie. Por ello se empieza esmerilando el lado de carne de las pieles, se pasan por la máquina de desempolvar, Durante el esmerilado de flor es aconsejable utilizar dos tipos de papel de lija, uno de grano medio y después un papel de grano fino. Las rayas que se pueden producir si se utilizan granos de esmeril excesivamente gruesos son prácticamente imposibles de eliminar o disimular posteriormente en el acabado.

Abrillantado. En este tipo de acabado se utilizan como ligantes las proteínas: caseína y albúmina. Se obtienen acabados transparentes de elevado brillo que dejan ver bien el poro de la flor y con ello todos sus defectos, los cuales incluso pueden quedar resaltados en la operación de abrillantado.

2.11. PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS DE LOS PROCESOS TRADICIONALES DE CURTIEMBRE

Desde un punto de vista ambiental, la curtiembre siempre ha sido mirada como una industria contaminante, sin tener en cuenta que aprovecha un subproducto altamente putrescible y de biodegradación lenta. Ahora bien, es cierto que el proceso del curtido genera una importante carga contaminante, sin embargo, tomando las medidas y precauciones necesarias, esta puede contrarrestarse adecuadamente (INTEC-Chile, 1998).

Luego de ser sacrificados los animales, los cueros son tratados con sal por el lado de la carne, con lo que se evita la putrefacción y se logra una razonable conservación, es decir, una conservación adecuada para los procesos y usos posteriores a que será sometido el cuero. Una vez que los cueros son trasladados a la curtiembre, son almacenados en el saladero hasta que llega el momento de procesarlos de acuerdo a las etapas señaladas en el Diagrama 1.

2.11.1 Generación de residuos y aspectos ambientales.

Los materiales que pueden aparecer en los desechos de curtiembre, incluyen entre otros: pelo, pedazos de piel y carne, sangre, estiércol, sales, sal común, sales de cromo y sulfuros entre otros. Los residuos, cuando se presentan, pueden descargarse en estado gaseoso, líquido, o sólido. Los desechos líquidos son los de mayor importancia, sin embargo, los materiales gaseosos y sólidos son importantes en ciertas operaciones individuales y se deben considerar para su disposición.

Después del proceso de curtido, se generan lodos si es que la curtiembre cuenta con planta de tratamiento. Cuando se depuran los efluentes líquidos se produce una gran cantidad de lodo residual, vale decir, aparece un nuevo residuo sólido, que anteriormente no existía por cuanto todos sus componentes eran evacuados en conjunto con el total del agua residual.

Residuos líquidos. Los procesos más importantes para convertir una piel en cuero, se efectúan en medios acuosos. Cada etapa del proceso va generando residuos industriales líquidos con distintos grados de potencial contaminante, siendo la más importante en términos de carga orgánica expresada en DBO, la etapa de ribera. Dadas las características del procedimiento de curtido de pieles, para hacer un adecuado análisis de los residuos industriales líquidos generados, es conveniente separar los procesos en tres etapas: ribera, piquelado y curtición, y procesos de post curtido.

Etapa de ribera. Esta etapa se caracteriza por generar una carga contaminante importante, de la suciedad adherida a las pieles por su cara exterior y de los componentes constitutivos del cuero propiamente que se eliminan durante la etapa de ribera. En general, estos desechos corresponden a todos los componentes del cuero distintos del colágeno, es decir, las proteínas no estructuradas y mucoproteínas, que se encuentran en la sangre y líquido linfático, todo lo cual desde el punto de vista de la curtición es indeseable, por cuanto son estructuras proteicas que reaccionan ávidamente con el cromo, generando cuerpos insolubles y que al quedar en el tejido ínter fibrilar hacen perder al cuero propiedades importantes como son la blandura, flexibilidad, elasticidad y "buen quiebre". Estos componentes proteicos no estructurados deben eliminarse, de preferencia, en la etapa de remojo, ya que justamente actúan degradando y solubilizando especialmente a las globulinas y mucoproteínas. La eliminación de estos componentes por solubilización en medio acuoso se traduce en un aumento de la DBO.

El Pelo es un componente del cuero en bruto, compuesto de queratina. Es química y bioquímicamente muy estable. Su destrucción en el pelambre se hace posible por la acción de grandes cantidades de sulfuro y cal, lo que da un medio altamente alcalino. Esta destrucción conlleva a un drástico aumento de la DBO en el efluente así como también, un importante aumento de los sólidos suspendidos.

Las grasas se encuentran abundantemente como tejido adiposo adherido en el lado de la carne del cuero. Durante el proceso de pelambre se saponifican parcialmente en el medio alcalino, dando origen a una parte del valor del extracto etéreo del efluente total de curtiembre.

Como se indicó anteriormente, el sulfuro es un producto fundamental en el proceso de destrucción del pelo o pelambre. Se trata de un elemento altamente tóxico en medio acuoso, principalmente porque debido a su carácter reductor provoca una drástica disminución del oxígeno disuelto en los cursos de agua y además cuando las soluciones acuosas que lo contienen bajan su pH del valor 10, se desprende ácido sulfhídrico gaseoso que al ser inhalado en determinadas concentraciones puede llegar a ser mortal. La presencia del sulfuro en el proceso de pelambre explica que este proceso por si solo sea responsable del 76% de la toxicidad total del efluente.

Residuos sólidos. En el proceso de curtición, el producto final, la piel curtida, representa menos del 50% del producto inicial, por lo tanto parte importante del producto inicial queda en el camino como residuo sólido. Estos pueden dividirse en residuos sin curtir, procedentes de la zona de ribera, residuos curtidos al vegetal y cromo y residuos de la planta depuradora de efluentes.

Cuando la piel de los animales llega a la industria, se procede al recorte de las partes correspondientes al cuello, cola y las extremidades. En el caso de pieles de ovinos, también se recorta la lana. Los restos de piel que se desechan contienen carnazas, grasas, sangre y excrementos, que aportan la carga orgánica en los residuos de curtiembre.

De una manera muy elemental puede decirse que la composición de la piel fresca está formada por un retículo de proteínas fibrosas bañadas por un líquido acuoso que contiene proteínas globulares, grasas y sustancias minerales y orgánicas. En una piel vacuna recién desollada destaca el elevado contenido en agua. Aproximadamente un 20% de esta agua, se encuentra combinada con las fibras de colágeno de forma similar al agua de cristalización, y por lo tanto no contribuye a dar sensación de humedad; el resto se encuentra en forma libre entre las fibras. El 95% de estas proteínas es colágeno, el 1% elastina y 1-2% queratina, el resto son proteínas no fibrosas. La piel vacuna contiene poca grasa, de la cual, el 75-80% son triglicéridos.

Las carnazas en tripa proceden de las máquinas de descarnar, que arrancan de la piel la parte de tejidos subcutáneos, formados por restos de tejido adiposo, conjuntivo y muscular que ha quedado adherido al desollar al animal. Si el descarnado se hace después del remojo, con el cuero en pelo, no hay duda que la carnaza será más limpia y mejor su aprovechamiento, pero no siempre se puede efectuar de esta manera. La carnaza se presenta en forma de tiras más o menos largas, que son de difícil manejo al estar muy húmedas, pues aparte del agua que ellas aportan, está la que proporciona la máquina de descarnar.

Los cueros, ya sea crudos o después de curtir al cromo, necesitan ser igualados a un grosor determinado, cosa que se realiza en la máquina de rebajar y que da lugar a unas virutas de cuero estrechas y alargadas que se recogen o se trasladan por diversos medios a unos depósitos o contenedores. Según la curtición a la que haya sido sometido el cuero se generarán “virutas” de cromo, vegetal o blancas si se han curtido al aluminio o algún otro metal o sintético.

Residuos líquidos. Las aguas residuales cuando son descargadas directamente a un cuerpo de agua ocasionan efectos negativos en la vida acuática y en los usos posteriores de estas aguas. Un cuerpo de agua contaminado disminuye el valor de su uso como bebida o para fines agrícolas e industriales. Afecta la vida acuática, mueren los peces por disminución del oxígeno disuelto y el agua se convierte en

no apta para el consumo. Fundamentalmente y en forma resumida, los componentes específicos que causan problemas en los cursos de agua son cromo, sulfuro y carga biológica.

Los efluentes crudos de curtiembres, lanzados a una red de alcantarillado, provocan incrustaciones de carbonato de calcio y gran deposición de sólidos en las tuberías. La presencia de sulfuros y sulfatos también acelera el deterioro de materiales de concreto o cemento. Si la carga contaminante presenta sustancias tóxicas como el cromo, y es lanzada a una planta de tratamiento, puede interferir con el proceso biológico de la planta. En lugares donde no existen plantas de tratamiento, estos contaminantes afectan la calidad del cuerpo receptor causando su deterioro. Los residuos industriales líquidos de curtiembre que son descargados sin tratamiento a cuerpos de agua, provocan una drástica disminución del oxígeno disuelto en ella por efecto del sulfuro, además de los fenómenos por depósito de sedimento y el aumento de materia orgánica general, más la presencia indeseada del cromo trivalente.

Efectos sobre el suelo. El suelo tiene cierta capacidad para neutralizar la carga contaminante recibida. Consecuentemente, la descarga de un efluente tratado puede ser benéfica para la irrigación de un terreno agrícola. Sin embargo, los niveles de contaminación deben ser cuidadosamente controlados para evitar el daño de la estructura del suelo, y la consecuente disminución de la producción agrícola y aceleración de la erosión. Tan sólo el riego reiterado con un efluente rico en cloruro de sodio daña la vegetación debido a que el ión cloruro es fototóxico. Por otra parte, el ión sodio también es perjudicial al dañar la estructura del suelo porque desintegra las arcillas afectando la porosidad del mismo.

Efectos sobre la calidad del aire. Materiales articulados y sulfuro de hidrógeno son las dos descargas gaseosas potenciales significativas. Los malos olores como consecuencia de inadecuadas o inexistentes prácticas de limpieza, también afectan la calidad del aire.

2.11.2. Prevención de la contaminación y optimización de procesos

Medidas de prevención. Los problemas de la contaminación mirados al interior de la empresa pueden encontrar soluciones, no tan solo bajo un esquema de rehúso o reciclaje de residuos, sino también considerando alternativas de prevención y minimización de los desechos. En este sentido, los productos, procesos, insumos y residuos deben analizarse cuidadosamente. La idea es minimizar, o mejor aún, evitar la generación de residuos mejorando o cambiando procesos procedimientos, tecnologías y la gestión. En este contexto, el rubro de las curtiembres presenta amplias posibilidades de reducir sus problemas de contaminación. Estas alternativas se pueden dividir en:

- Control de proceso, eficiencia y prevención.
- Posibilidades de producción más avanzada y limpia.
- Posibilidades de minimización, rehúsó, recirculación, recuperación y reciclaje.

Control de proceso, eficiencia y prevención. Una manera de lograrlo es mediante baños cortos, es decir, un baño con bajo volumen de agua, no teniendo este concepto relación con la duración del baño. Para acelerar la penetración de los productos en solución hay que aumentar su concentración y la temperatura del baño, lográndose así disminuir el uso de químicos y su presencia en los residuos líquidos.

Como contraparte, los baños cortos, implican un incremento de la acción mecánica, lo que requiere una mayor potencia de motor y además, puede generar abrasiones en la flor del cuero. Los baños cortos pueden aplicarse a todos los procesos teniendo por limitaciones la potencia del fulón (tambor de rotación), una eventual baja en la eficiencia del proceso y posibles daños mecánicos al cuero.

Los lavados a puerta cerrada en vez de lavados con puerta de reja permiten reducir el volumen de efluentes. Con el lavado en etapas y a puerta cerrada el

ahorro de agua es un 62,5% sobre el total de lavado en continuo con puerta de reja, además se evita que las pieles se estén golpeando dentro del fulón porque el baño se acorta ya que el agua que sale por la puerta es mayor que la que está entrando por el eje. Cabe señalar para una mejor compresión, que los fulones tienen dos tapas, una hermética y otra de reja, que pueden ser intercambiables entre sí.

Residuos sin curtir. Estos pueden ser transformados en productos o utilizados como insumos de otros. A continuación se presenta las principales aplicaciones o usos de estos desechos.

Abono orgánico a través de distintos medios siendo el más recomendado el compostaje. Este procedimiento presenta las siguientes características:

1. Rápido y eficiente proceso de eliminación de toda toxicidad, dejando el sustrato en condiciones inmediatas de biodegradación.
2. Completa degradación de los insumos
3. No genera vectores ni olores
4. Obtención de una buena rentabilidad como negocio, en función de determinados factores (cantidades, precios, mercado, entre otros).
5. Desventaja: puede ser necesaria una alta inversión inicial.

Harina proteica y grasas industriales son alternativas bastante promisorias pero que resultan ser bastante complejas ya que deben automatizarse con el propósito de disminuir los costos. Actualmente, algunas curtiembres están efectuando recuperación de grasa rentablemente, no existiendo ninguna experiencia en harina proteica.

Tripa artificial para industrias de embutidos (trozos de tripa). Se utiliza la parte de recorte del descarte más esponjosa, que corresponde al cuello y falda. Los recortes de descarte se limpian bien de carnazas y se ponen en cal durante varias semanas. Después son lavados, se acidifican con ácidos que tengan efecto liotrópico, lavándose nuevamente, debiéndose llevar hasta un determinado grado

de hinchazón. En este estado pueden ser desintegrados y homogeneizados por un desfibrado mecánico, obteniéndose una masa pastosa que debe manipularse en frío. Esta masa se hace pasar a través de unos tubos, procurando darle vuelta para evitar que adquiriera una disposición paralela, sino que entrelazándose, aumente la resistencia mecánica del tubo formado. Se sopla aire para mantener la forma de tubo del material que sale. Este tubo de colágeno se puede someter a la acción del formaldehído que, por su carácter curtiente, nos producirá una unión de las fibras mejorando su indeformabilidad. Por último, se somete a un proceso de secado hasta una humedad máxima del 10-15%. Después, se puede plegar en paquetes y almacenar durante un tiempo, debiendo volverse a hidratar cuando se vaya a utilizar.

Crin artificial para industria tapicera y para la fabricación de cepillos y escobillas (recortes de descarte y trozos de tripa). Por un procedimiento análogo al de la tripa artificial, y con los mismos subproductos, se puede obtener crin artificial. Una vez formada la masa amorfa se hará pasar por unas toberas circulares finas por donde saldrá en forma de hilo continuo. El tratamiento de endurecimiento se efectúa con sales de cromo que mejoran su resistencia al agua. El filamento que se obtiene se aplica en tapicería, fabricación de cepillos y escobillas.

Residuos curtidos. Estos residuos presentan posibilidades de utilización debido a las propiedades físico mecánicas, capacidad de absorción y resistencia que poseen. Las principales aplicaciones de estos desechos son las siguientes: Placas de cuero para artículos de marroquinería y en plantillas de calzado (rebajaduras y recortes de cuero). La fabricación se desarrolla en cuatro fases: preparación del material fibroso, fijación de ligante, formación de la plancha y acabado.

Producción de energía a través de la incineración de los residuos secos, pudiéndose recuperar el óxido de cromo de las cenizas. La composición de los residuos secos de cuero tiene un elevado porcentaje de Carbono (45%), lo que permite pensar en su utilización para producir energía calorífica por incineración.

Abono orgánico, si los restos de provienen de curtido vegetal. Al ser las rebajaduras del cuero vegetal y sintético biodegradables, al apilarlas en un montón se producirá su fermentación. Este producto contiene grandes cantidades de materia orgánica y de nitrógeno, por lo que podría utilizarse tal cual para abono, pero es preferible proceder a su trituración y mezcla con otros productos para poder obtener un abono con los requisitos nutricionales que requieren las plantas (INTEC-Chile, 1998).

2.12. PROCESO DE CURTIDO “XIPE”

El “Proceso **Xipe**” (Del Cueto, 1991) es un método utilizado para curtir todo tipo de pieles (bovino vacuno, pescado, pollo, cocodrilo, conejo) el cual se caracteriza por ser un método Ecológico y no contaminante y en particular por utilizar un consumo mínimo de agua al eliminar el remojo de las pieles en agua corriente en la etapa de ribera en el proceso tradicional.

Para curtir 1000kg de piel vacuna salada en el proceso tradicional se utilizan 29 m³ de agua⁽⁵⁾, además de una gran número de productos químicos como sulfuro de sodio, cal, enzimas, ácido sulfúrico y fórmico, tensoactivos, sulfato de amonio y otros más. Por el contrario, con el método Xipe, las pieles son procesadas en soluciones salinas y alcalinas que se reciclan y así para curtir 1000 kg de piel vacuna salada se utilizan 10 m³ de agua que al final se encuentra alcalina y contiene todos los residuos extraídos durante la etapa de ribera. Este efluente alcalino se neutraliza con HCl a pH neutro regenerándose así la solución salina y precipitándose los residuos o lodos que contienen queratinas, proteínas y grasas. Se debe tener cuidado en el neutralizado con ácido clorhídrico ya que al neutralizar la solución alcalina final se produce el rompimiento de las proteínas que contienen puentes disulfuro, produciendo ácido sulfhídrico. Este método al utilizar soluciones salinas y alcalinas ablanda e hincha la piel a curtir, libera y extrae las grasa del colágeno y mantiene las fibras limpias, abiertas o separadas y así al mismo tiempo produce un mayor número de carboxilos ionizados en toda la

superficie a la cual se le introduce un metal ya sea cromo o aluminio para estabilizar la proteína de colágeno y así curtirla.

El principal cambio que se presenta entonces con el método **Xipe** es usar una solución salina en la etapa de ribera, cuya función es acondicionar la piel, es decir hincharla de acuerdo a su tipo y uso, también tiene como función mantener las cadenas de colágeno separadas y darle blandura para evitar el quiebre y permitir que pueda ser manejable para las siguientes etapas.

El otro cambio que presenta el método **Xipe** es someter las pieles a soluciones de sosa con el objetivo principal de extraer los compuestos grasos con lo que además se logra:

- Ablandar o destruir la epidermis y dermis para desprender escamas y pelo.
- Hinchar las fibras para facilitar los curtientes.
- Saponificar las grasas.
- Favorecer un hinchamiento de la piel que promueva un aflojamiento de la estructura reticular
- Promover la acción química hidrolizante del colágeno que aumenta los puntos de reactividad en la piel, al mismo tiempo que la estructura sufre destrucción de sus enlaces químicos.
- Extracción y eliminación de las pieles de un grupo de proteínas y otros productos interfibrilares solubles en medio alcalino, o degradables por el efecto de la alcalinidad.
- Aumentar el espesor de la piel para poder ser descarnada y si es necesario para la definición del artículo final, también poder ser dividida.

Un objetivo importante en esta etapa de desengrasado es incrementar el número de carboxilos ionizados en toda la superficie de la piel manteniendo separadas las fibras de colágeno. Posteriormente estos grupos carboxilos ionizados reaccionaran con un curtiente como el sulfato básico de cromo o aluminio, estabilizando la matriz proteica.

Finalmente con el método **Xipe** se utiliza en la etapa de ribera únicamente agua, sal e hidróxido de sodio a diferencia del curtido tradicional que utiliza tan solo para la etapa de ribera grandes cantidades de agua, tensoactivos, cal, sulfuros, enzimas y ácidos entre otros. En el curtido tradicional la piel es lavada con grandes cantidades de agua (Diagrama 1) con remojos prolongados y posteriormente se apelambra con sulfuro de sodio y cal para mantener limpia y purificada la estructura del colágeno. Ya apelambrada la piel, se piclea con el objeto protonar los grupos carboxilo que al estar presente un curtiente como el sulfato de cromo y al ir basificando lentamente con un compuesto basificante como carbonato de sodio, el grupo carboxilo se va desprotonando paulatinamente con el objeto que el cromo reaccione con dicho grupo y de esta manera se curtirá la piel creándose una red del complejo de cromo-colágeno. Cabe mencionar que al principio del picle, el átomo de cromo en el sulfato de cromo se encuentra de tamaño reducido y que al ir basificando poco a poco, el cromo va aumentando de tamaño al ir adquiriendo grupos hidroxilo, formándose así el compuesto olo, que si se excede en la basificación se puede llegar a precipitar como hidróxido de cromo sin algún poder curtiente. Es por ello que el curtidor no debe pasarse del rango de 66% de basicidad. Lo recomendable es llegar a 33% de basicidad en donde el átomo de cromo presenta un tamaño o dimensión adecuado para que de manera más fácil pueda introducirse entre las fibras de colágeno y formar una unión transversal de las redes del complejo de proteína.

Finalmente, comparando el trabajo de ribera del proceso tradicional (Diagrama 1) con el método **Xipe**, en éste último, la piel no se piclea solo se apelambra y es aquí en donde la fibras de colágeno se mantienen separadas, puras y activadas en toda su superficie con los grupos carboxilo ionizados con el propósito de hacer reaccionar las fibras de colágeno con el sulfato básico de cromo de tipo catiónico. De esta manera, el cromo reacciona con los grupos carboxilos de toda la superficie de la piel creándose redes de complejo cromo-proteína. Es de esta forma que se estabilizan las cadenas de colágeno a largo de la superficie de la piel haciéndola no putrescible.

Otra ventaja del método **Xipe** es el tiempo de operación en la etapa de remojo y curtido; para la etapa de remojo o acondicionado se necesita un reposo para pieles ligeras entre 1-3 horas, para el caso de pieles pesada el tiempo de remojo es de 5 horas, para la etapa de curtido el tiempo requerido para pieles ligeras es de 12 horas y para pesadas 24 horas, estos tiempos requeridos en la etapa de curtido garantizan una piel bien curtida y un agotamiento total de cromo. Este aspecto es de gran importancia ya que si el remojo y apelmbrado fueron los adecuados, la piel en la etapa de curtido agotará el sulfato básico de cromo observándose que la piel se torna de un color azulado y con una textura diferente. Si por el contrario, la etapa de acondicionado o apelmbrado fue inadecuada, la piel mostrará en la etapa de curtido poco agotamiento de cromo en algunas zonas de la piel, originando defectos de tinción y engrasado produciendo pieles delgadas, quebradizas, duras y con problemas al teñido y engrasado.

Otro cambio que presenta el método **Xipe** en la etapa de curtido es que la piel no se va basificando poco a poco como en el procedo tradicional si no que se prepara una solución curtiente al 33% de basicidad la cual reaccionará con todos los grupos carboxilo ionizados en toda la superficie de la piel originando la formación de una red complejo-proteína, estabilizando la matriz proteica y haciéndola no putrescible. El curtido de la piel termina de esta manera con el método Xipe; las siguientes etapas, recurtido, teñido, engrasado y acabado, se desarrollan de igual forma al proceso tradicional.

La tecnología **Xipe** no se ha utilizado como un método para curtir pieles de manera generalizada en la industria del ramo ya que la industria curtidora considera erróneamente que al cambiar su proceso de curtido afectará sus costos y calidad, que requerirá de cambios en la maquinaria y una capacitación a los obreros.

3. JUSTIFICACIÓN

Par un uso más consciente del agua en la curtiduría se debe considerar su importancia como un excelente agente de limpieza y como reactivo, considerando su precio por m³ y todas las posibilidades para su reúso. En México y en muchos países en donde la curtiduría se ha catalogado como una industria altamente contaminante y sucia, esta industria ha tratado de mejorar sus procesos en función de proteger al medio ambiente en cuanto al consumo de agua y efluentes contaminantes. Si bien se han logrado grandes avances tecnológicos para reducir el consumo de agua, todavía existen retos enormes por resolver.

En esta tesis de investigación se propuso desarrollar el curtido de pieles tradicionales como (vacuno, caprino y bovinos) y pieles no aprovechadas en la actualidad (pollo y pescado) aplicando un método de curtido de pieles, el “Proceso **Xipe**” (Del Cueto, 1991) caracterizado por un reducido consumo de agua en la etapa de ribera. Es de gran importancia reducir el consumo de agua en el proceso de curtido de pieles ya que por no contar con plantas de tratamientos de agua residuales, la mayor parte de los afluentes son arrojados al drenaje originando muerte y destrucción de flora y fauna. Un dato importante, es que en la ciudad de León en estado de Guanajuato, una tenería promedio consume de 12 a 29 m³ de agua por tonelada de piel salada, mientras que en otros países de Centroamérica este consumo puede alcanzar los 63 m³ de agua /t de piel salada (Manual de buenas prácticas ambientales para la curtiembre en Centroamérica.2006).

De acuerdo a la Tabla 4, el remojo que es la primera operación a la que las pieles se someten en el proceso de fabricación. El propósito del remojo es limpiar las pieles de todas las materias extrañas como estiércol, sangre, barro, microorganismos y productos usados en la conservación como sal. Esta operación implica un consumo de agua de aproximadamente 15m³/tonelada. La siguiente operación, el encalado, tiene una doble función, eliminar la epidermis junto con el pelo y producir un aflojamiento de la estructura fibrosa del colágeno para

prepararla para los procesos de Curtición. Los procesos normales con piel vacuna usan sulfuro de sodio y cal, para eliminar el pelo y producir un hinchamiento y aflojamiento de la estructura fibrosa, eliminando proteínas solubles y saponificando parcialmente la grasa natural de la piel. El consumo está alrededor de 19.8 m³/tonelada.

Tabla 4 Consumo de agua en los proceso convencionales de curtido (Manual de buenas prácticas ambientales para la curtiembre en Centroamérica.2006).

Proceso	Remojo	Encalado	Proceso total de ribera	Desencalado-rendido	Picle - curtido	Proceso total curtido	Neutralizado recurtido	Teñido engrase	Proceso total engrase	Fabricación total
CONVENCIONAL Volumen de flota m ³ /t en 20 ciclos	15	19.8	34.8	10.5	1	11.5	5.75	11.2	17	63.3

El remojo y el encalado son las partes fundamentales de la etapa de ribera, que es el conjunto de las operaciones mecánicas, procesos químicos-físicos y enzimáticas que tienen como función eliminar de la piel pellejos, grasa subcutánea y preparar la estructura fibrosa del colágeno para su curtición. De acuerdo a la Tabla 4, el consumo de agua en la etapa de ribera es de 34.8m³/tonelada de piel. No obstante, las siguientes 3 etapas de los procesos de curtido convencionales son necesarias para lograr logara el curtido de las pieles y su consumo de agua debe ser sumado a los 2 conceptos anteriores. Así, el desencalado se requiere para eliminar la cal y productos alcalinos del interior de la piel para prevenir al mismo tiempo un hinchamiento alcalino excesivo. El rendido se requiere para el aflojamiento del colágeno y también para la limpieza de restos de epidermis, pelo y grasa (se usan enzimas proteolíticos). El consumo de agua del rendido se encuentra entre 10.5m³/tonelada de piel por lo que el consumo de agua para la totalidad de la etapa de ribera en los procesos de curtido convencionales alcanzaría un total de 45m³/tonelada de piel.

El consumo de agua para las siguientes etapas del curtido aunque menor, se suma para ilustrar un proceso con gran presión para el medio ambiente. En la etapa de picle se usa cloruro de sodio, ácidos minerales y orgánicos, con un consumo de agua de $0.6-1\text{m}^3/\text{tonelada}$ de piel. Para el curtido propiamente dicho, el consumo de agua en curtientes minerales con sal de cromo se puede considerar un máximo de $11.5\text{ m}^3/\text{tonelada}$. En la etapa de neutralizado y recurtido, dado que la curtición al cromo deja un cuero con pH ácido y con un contenido de sales elevado, se requiere primero eliminar estas sales y la acidez con lavados que contienen sales ligeramente básicas. Posteriormente, con el recurtido se le proporciona al cuero cualidades como relleno y suavidad. En esta etapa el gasto de agua es de $5.7\text{m}^3/\text{tonelada}$ de piel. Finalmente, con el teñido y engrase se le proporciona al cuero un adecuado aspecto físico, color, tacto y flexibilidad; el gasto de agua de esta operación es de 8m^3

La forma como el método Xipe propone una solución al gran consumo de agua en el curtido de pieles, es procesando las pieles en soluciones salinas y alcalinas que se reciclan. Así, para curtir 1000 kg de piel vacuna salada se utilizan 10 m^3 de solución salina que al final se encuentra alcalina y contiene todos los residuos extraídos durante la etapa de ribera, este efluente alcalino se neutraliza con HCl regenerándose así la solución salina y precipitándose al mismo tiempo los residuos o lodos que contienen queratinas, proteínas y grasas, que pueden ser aprovechados para algunas industrias como cosmética y alimentaria

4. OBJETIVOS

Objetivo general:

Utilización de pieles novedosas, desaprovechadas en la actualidad, que inclusive representan un problema de contaminación ambiental, procesándolas por medio de un proceso de curtido con reducido impacto ambiental, en particular con mínimo consumo de agua. Se consideró que el proceso Xipe (Del Cueto, 1991), desarrollado ya hace unos años, era un buen punto de partida para lograr los objetivos aquí planteados.

Objetivos particulares:

- ❖ Disminuir el consumo de agua y la generación de efluentes tóxicos en el curtido de pieles.
- ❖ Establecer métodos específicos para el curtido de diferentes tipos de pieles con procedimientos ecológicos y rentables.
- ❖ Curtido de pieles desaprovechadas en la actualidad (pollo, pescado).

5. HIPÓTESIS

Será posible aplicar el método Xipe para acondicionar distintos tipos de pieles tales como: Pollo, Pescado, Víbora, Conejo, Bovino, Vacuno y Caprino para lograr un adecuado curtido de las mismas obteniendo pieles de buena calidad, a la vez que se disminuye el consumo de agua y la generación de efluentes tóxicos.

6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES SALINAS, ALCALINAS Y CURTIENTES.

Soluciones salinas. Se disolvió sal común (NaCl) en agua hasta observar que la sal se haya disuelto completamente, esta solución ya formada se deposita en la probeta de 250mL y se introduce un areómetro graduado en grados Baumé en una escala 1-66 °Be, con ayuda del cual se ajustó la concentración deseada

Soluciones alcalinas. Se depositó hidróxido de sodio en escama (NaOH) en un recipiente con agua hasta observar que se haya disuelto completamente. Se espera a que la solución se enfríe a temperatura ambiente, esta solución se deposita en una probeta de 250 mL y se introduce un areómetro o pesa sales en grados Baumé el cual flotará e indicando el valor de la presión osmótica a la que se deseé preparar según el tipo de piel a desengrasar o apelarbrar.

Soluciones curtientes. Se utiliza $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, el cual es soluble en agua pero no tiene poder curtiente y cuya basicidad es cero, es decir el átomo de cromo no tiene ningún grupo básico (OH) unido. Se debe preparar sulfato básico de cromo, $\text{Cr}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$, el cual tiene poder curtiente con la fibra colagénica. Este se prepara de la siguiente manera.

- 100g de sulfato de cromo, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, se disuelven en 400 mL el agua calentando a temperatura de ebullición durante 30 s
- en 100 mL de agua se agregan 12 g de bicarbonato de sodio (NaHCO_3). Esta solución se agrega a la solución ya fría de alumbre poco a poco ya que se desprende CO_2 . Esta solución final tiene 33% de basicidad (el átomo de cromo tiene 33% de sus valencias primarias ocupadas por grupos OH).

6.2 PIELES

En esta investigación se eligieron pieles frescas de pollo, pescado (delgado y grueso), víbora, bovino, caprino, vacuno y conejo con pelo y sin pelo. Estas pieles fueron conseguidas para el caso de pollo y pescado en la central de abastos, para piel de víbora en criaderos registrados y para tipo bovino, caprino y vacuno en el mercado de San Juan del D.F, finalmente para conejo en criaderos del Topilejo. Las pieles de pollo, pescado y víbora se conservaron en soluciones de salmuera concentrada, las pieles pesadas y de conejo se les agregó sal en exceso por el lado de la carne para conservarlas.

6.3 CURTIDO DE PIELES POLLO, PESCADO (DELGADO Y GRUESO), VÍBORA, BOVINO, CAPRINO VACUNO Y CONEJO CON PELO Y SIN PELO

El curtido de los distintos tipos de pieles se inició con una limpieza previa para después pesarlas individualmente. Posteriormente se utilizó el método Xipe para su preparación previo a la etapa de curtido. Las pieles se colocaron en soluciones salinas para la etapa de acondicionado, utilizando distintas concentraciones salinas según se indica en el capítulo de Experimentos y Resultados para determinar la concertación óptima que permitiera obtener un hinchamiento adecuado en la piel y agotar el cromo en la etapa de curtido. Las pieles se introdujeron en un tambor de 10L con una solución NaCl, se usaron diferentes concentraciones ($^{\circ}\text{Be}$) rotando el tambor a 18rpm en intervalos de 15 minutos (Tabla 5). Posteriormente las pieles se exprimieron y se pesaron para ser desengrasadas dentro del tambor con una solución de NaOH, se usaron diferentes concentraciones ($^{\circ}\text{Be}$) rotando el tambor a 18 rpm con un reposo de 24 horas (Tabla 6). Las pieles fueron posteriormente lavadas en tres ocasiones sucesivas con solución salina a diferentes $^{\circ}\text{Be}$ como se indica en la Tabla 7. Se presentó generalmente un desprendimiento de escamas, pelo, pigmentos y tejido subcutáneo; las pieles fueron posteriormente descarnadas, exprimidas y pesadas.

Las pieles ya limpias y pesadas fueron curtidas con sulfato básico de cromo o aluminio al 33% de basicidad, según sea el caso, durante 12-24 horas; las pieles se tornaban de color azul para el cromo o blanco para aluminio lo que indicaba que las fibras de colágeno habían reaccionado y agotado adecuadamente los curtientes. Las pieles ya curtidas fueron a continuación recurtidas en una solución de quebracho, mimosa, castaño dulce o ácido tánico, obteniéndose pieles con una coloración conferida por el recurtiente utilizado. Las pieles ya recurtidas se exprimieron y se pesaron para ser teñidas con soluciones de anilinas ácidas a 40°C durante 30 minutos y 18 rpm. Dado que el pH del cuero era de 4 en el recurtido, para lograr un buen teñido y agotamiento de la solución de anilina, la piel se llevó a un pH de 3 agregando ácido fórmico, Después, las pieles fueron engrasadas en una emulsión de aceite de manitas dentro del tambor con agitación de 18 rpm durante 15 minutos. Terminado el engrasado las pieles fueron clavadas y secadas al natural. Finalmente las pieles fueron acabadas como se indican en la Figura 25 para pieles de tipo escamoso y Figura 26 para pieles de tipo peletero.

La efectividad de los distintos tratamientos evaluados en esta investigación, se estableció en términos de la calidad de las pieles obtenidas después de completar la totalidad del proceso de curtido y acabado. Esta evaluación se realizó calificando la soltura, el tacto (suave o áspero), el grosor, la intensidad de color y la resistencia de las pieles. Adicionalmente, las pieles obtenidas se usaron en algunas ocasiones, para confeccionar artículos de marroquinería, como cinturones y carteras, evaluando que no presentaran dificultades en la manipulación, ni para la confección de estos productos.

7. EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

El objetivo principal de esta investigación consistía en desarrollar un proceso de curtido con mínimo de impacto ambiental; que por un lado redujera el consumo de agua a un mínimo y que permitiera procesar distintos tipos de pieles, en particular pieles novedosas, provenientes de recursos a la fecha desaprovechados, que eventualmente su disposición representa un problema de contaminación ambiental. Se consideró que el proceso Xipe (Del Cueto, 1991), desarrollado ya hace unos años, era un buen punto de partida para lograr los objetivos aquí planteados.

La preparación de la piel para su curtido se conoce como la etapa de trabajo de Ribera, en donde siguiendo el procedimiento del proceso Xipe, la piel es primeramente acondicionada en soluciones de cloruro de sodio para lograr un hinchamiento de la estructura proteica. La piel ya acondicionada, es entonces sometida a un tratamiento de desengrasado en soluciones de NaOH para dejar una estructura proteica abierta, libre de grasas e íntegra, con el objeto de producir pieles de buena calidad. Por lo tanto, después del desengrasado y antes del curtido, las pieles deben ser lavadas para dejarlas libres tanto de residuos de grasas como de restos de NaOH. Esto se logra usando soluciones salinas. Las pieles ya lavadas están ya entonces preparadas para ser sometidas a un proceso de curtido y en estos experimentos se utilizaron sales de cromo y de aluminio como curtientes.

En los experimentos realizados se emplearon pieles ligeras como pollo, pescado (delgado y grueso) y víbora; también pieles pesadas, de bovino, caprino y vacuno. Se usaron también pieles de conejo, con pelo y sin pelo. Las condiciones óptimas de hinchamiento, desengrasado y lavado para cada piel, solo podían evaluarse sometiendo a cada piel a las distintas condiciones de estas etapas, para después someterlas al proceso de curtido y evaluar la calidad de la piel producida.

7.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NaCl EN LA ETAPA DE ACONDICIONADO SOBRE EL HINCHAMIENTO DE DIFERENTES TIPOS DE PIEL

El uso de soluciones salinas en el proceso “XIBE” para “acondicionar” las pieles es una etapa novedosa y distinta de los procesos convencionales de curtido, en el proceso Xipe las pieles son sometidas directamente a un tratamiento alcalino. En el caso del proceso Xipe, el acondicionamiento en soluciones salinas tiene 2 objetivos, se busca que de esta manera las fibras de colágeno se preparen adecuadamente para que el tratamiento alcalino cumpla con sus propósitos y para que después sea posible realizar el curtido al cromo sin necesidad de bajar el pH con soluciones ácidas para realizar el curtido. En el acondicionamiento, el colágeno es hidratado y con la ayuda de puentes salinos, las fibras son separadas de esta manera. La concentración de las soluciones salinas juega un papel importante dada la naturaleza higroscópica del colágeno que compite con los iones Na y Cl por el agua.

El principal efecto que produce el uso de soluciones salinas en la etapa de acondicionamiento es regular el hinchamiento osmótico de la piel y mantener separadas las fibras de colágeno que son higroscópicas y compiten por el agua en la solución con los iones cloro y sodio, los cuales crean puentes salinos y mantienen separadas a las fibras de colágeno para permitir una mayor reacción con las sales de cromo y favorecer así un agotamiento del complejo cromo. Así, dependiendo del grosor de la piel, se requerirá una mayor presión osmótica de la solución salina (concentración) para contrarrestar una mayor abundancia de colágeno en las pieles gruesas respecto a las delgadas.

En un primer experimento, para encontrar las concentraciones salinas más adecuadas y lograr un adecuado hinchamiento en la etapa de acondicionamiento (ribera), se sometieron las pieles de pollo, pescado (grosso y delgado), víbora, bovino, caprino, vacuno y conejo (pelo y sin pelo) a concentraciones de 5, 10, 15, 18, 20 y 25 °Be. Las pieles se procesaron en un tambor de plástico de 10 L que se

agitaba a 14 rpm durante 15 minutos. Como se observa en la Tabla 5 para el caso de pieles de pollo, la concentración óptima de hinchamiento y acondicionado fue en el rango de 15 a 18⁰Be, ahí la piel se mostraba limpia y presentó un hinchamiento favorable al agotamiento al cromo en la etapa de curtido. Para pieles de pescado delgado las concentraciones salinas óptimas de acondicionado se mantuvieron entre 15-18⁰Be, a esta concentración se mostraban limpias y con un hinchamiento favorable al agotamiento al cromo para la etapa de curtido. Por último para pieles gruesas de pescado, el acondicionado óptimo se observó a una concentración salina de 18⁰Be, a esta concentración las pieles se mostraban limpias y con un hinchamiento favorable. Para pieles de víbora las condiciones óptimas de hinchamiento se observaron en un rango de 10-18⁰ Be, mostrando pieles limpias y con buen agotamiento al complejo de cromo en la etapa de curtido. Para pieles de conejo con pelo y sin pelo con 18⁰Be se observó un hinchamiento favorable, produciéndose una piel limpia y buena reacción al cromo.

Tabla 5. Efecto de la concentración de NaCl en la etapa de acondicionado sobre el hinchamiento con diferentes tipos de piel.

NaCl (⁰ Be)	HINCHAMIENTO								
	Pielas Ligeras				Pielas Pesadas			Piel Peletera	
	Pollo	Pescado		Víbora	Bovino	Caprino	Vacuno	Conejo	
		Delgado	Grueso					S/pelo	C/pelo
5	A	R	A	R	A	A	A	A	A
10	R	B	A	B	A	A	A	A	A
15	B	B*	R	B*	R	R	R	R	B
18	B*	N	B*	B	B	B	B	B*	B*
20	N	N	N	N	B	B	B	N	N
25	N	N	N	N	B*	B*	B*	N	N

A - Hinchamiento abundante, desmedido con reacción lenta al Cr(OH)SO₄, pieles débiles con problemas al curtido.

R - Hinchamiento regular, pieles limpias, con lenta absorción al cromo.

B - Hinchamiento favorable, pieles limpias, con buena reacción al cromo.

N - Hinchamiento reducido, escaso, pieles limpias y delgadas.

*Condiciones óptimas

Con pieles de bovino, caprino y vacuno, un hinchamiento favorable en cuanto a limpieza y reacción al cromo, se observó a concentraciones salinas más elevadas, 18 a 25⁰Be, debido a que estas pieles son más gruesas y contiene un número mayor de cadenas de colágeno.

El empleo de concentraciones salinas elevadas (20-25⁰Be) con pieles más delgadas como pollo, pescado, víbora y conejo resultó en un bajo hinchamiento ya que la alta presión osmótica resulta en una baja disponibilidad de agua provocando que las cadenas polipeptídicas se pegaran es decir disminuyendo los espacios interfibrilares; esto a su vez provoca un impedimento en la entrada de moléculas de complejos de cromo en la etapa de curtido.

En general tanto con pieles ligeras y pesadas al usar concentraciones mayores (30⁰Be) se producían pieles delgadas duras, quebradizas y chatas ya que en la etapa de curtido al cromo o aluminio, la penetración de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ó $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ a través de la estructura del cuero se retardaba resultando en una mala distribución de los curtientes en el interior de la piel debido al poco hinchamiento de la piel y también por el exceso de cloruros que compiten por el sulfato, desplazando al cromo. Esto produce pieles débiles al desgarrar, con defectos de teñido y engrasado y quebradizas.

Por otro lado, se observó que con bajas concentraciones de NaCl, 5⁰Be con las pieles delgadas y menos de 15⁰Be con las pieles gruesas, se producía un hinchamiento desmedido debido que las cadenas de colágeno se separaran como resultado de la baja presión osmótica, que implica una mayor disponibilidad de agua, la cual se introduce al interior de las fibras de colágeno. En la etapa de curtido, estas pieles presentan un insuficiente agotamiento de cromo por lo que el entrelazado de las cadenas polipeptídicas es deficiente produciéndose también pieles porosas y débiles al desgarrar, con defectos de teñido y engrasado.

7.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NaOH EN LA ETAPA DE DESENGRASADO DE DIFERENTES TIPOS DE PIELES

En un segundo experimento las pieles se sometieron a la etapa de desengrasado usando 6 concentraciones de NaOH: 5,10,15,18, 20 y 25°Be procesándolas en un tambor de plástico de 10 L que se agitaba a 14 rpm durante 15 minutos en intervalos de cada 6 horas por un total de 24 horas de desengrasado. Cabe aclarar que las pieles fueron previamente acondicionadas utilizando las concentraciones de NaCl que se indican con un asterisco en la Tabla 5 y que ya desengrasadas fueron entonces lavadas en una solución salina de la misma concentración a la usada en el desengrasado.

Con pieles ligeras como la de pollo, a concentraciones de 15-18°Be se observaron pieles íntegras, libres de escamas y con fácil descarnado, las cuales después del lavado producían pieles limpias, con estructura proteica íntegra y con buena reacción al cromo o aluminio y sin problemas en recurtido, teñido o engrasado. Con pieles de pescado delgado, a 10°Be se observaron pieles limpias, con una estructura proteica íntegra y con una buena reacción al cromo y aluminio mientras que con pieles de pescado grueso, con 15 y 18°Be se obtuvieron pieles de fácil limpieza y desprendimiento de escama ya en el lavado, y con buena reacción al cromo y aluminio (agotamiento). Con pieles de víbora, a 10 y 15°Be se encontraron pieles con fácil limpieza al descarnado y una notable conservación de queratina natural, propia de las pieles de víbora. Dado que se pueden presentar pieles de víbora en ocasiones muy delgadas o muy gruesas, la concentración de NaOH puede disminuirse o aumentarse según sea el caso.

En el caso de las pieles de conejo sin pelo, con 15 y 18°Be se obtuvieron pieles con fácil desprendimiento de pelo en el lavado, de estructura íntegra y con buena reacción al cromo (agotamiento). Las pieles de conejo con pelo debieron ser tratadas por el lado de la carne con una solución de NaOH a una concentración de 5°Be para obtener pieles libres de grasa y limpias en la etapa

de lavado y fácil de descarnar. En este caso, los tiempos son importantes para evitar el desprendimiento del pelo y puede variar de 12 a 24 horas.

Tabla 6. Efecto de la concentración de NaOH en la etapa de desengrasado sobre la condición de la piel para el curtido.

NaOH (⁰ Be)	CONDICION DE LA PIEL DESENGRASADA								
	Pieles Ligeras				Pieles Pesadas			Piel Peletera	
	Pollo	Pescado		Víbora	Bovino	Caprino	Vacuno	Conejo	
		Delgado	Grueso					S/pelo	C/pelo
5	G	B	G	G	G	G	G	G	B*
10	R	B*	R	B	G	G	G	B	D
15	B	D	B	B*	R	R	R	B*	D
18	B*	D	B*	D	B	B	B	B	D
20	D	D	D	D	B*	B	B	D	D
25	D	D	D	D	B	B*	B*	D	D

G- Pieles grasosas, el exceso de grasa impide reacción al cromo produciendo pieles duras y crudas con exceso de carne y grasa.

R- Pieles con zonas de grasa y deficiente descarnado que limitan reacción al cromo.

B- Pieles libres de grasa, con facilidad de descarnado, resultando en pieles limpias.

D- Pieles con excesiva degradación por ataque de álcali, muestran destrucción de estructura, produciendo piel delgada, perforada y gelatinosa, con reacción lenta al Cr (OH)SO₄.

*Condiciones óptimas

Para pieles pesadas de bovino, caprino y vacuno, con 20 y 25 ⁰Be se obtuvieron pieles limpias después de ser lavadas, con fácil descarnado y desprendimiento del pelo y con buena reacción al cromo y sin problemas en las etapas siguientes de recurtido, engrasado y teñido.

En general tanto con pieles ligeras y pesadas al usar concentraciones mayores de NaOH (30⁰Be) se producen pieles con pérdida de la estructura por la hidrólisis de los enlaces peptídicos produciéndose gelatina, en particular para pieles ligeras. Para pieles pesadas se producen pieles rotas, perforadas y en

ambos casos, problemas con agotamiento del cromo, también en las etapas de recurtido, teñido y engrase, pieles duras, quebradizas y oscuras.

Por otro lado cuando las pieles ligeras y pesadas son tratadas a bajas concentraciones de NaOH (menor a 4⁰Be), se producen pieles con zonas de grasa, tejido subcutáneo, escamas, pelo, poco hinchadas, estos residuos de grasa se comportan como una barrera e impiden la entrada de los curtientes presentándose un menor número de carboxilos activos en toda la superficie de la piel, con mínimo agotamiento del cromo o aluminio. Se producen pieles duras con zonas de manchas de grasa, recurtido disparejo con problemas en teñido y engrasado.

7.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NaCl EN LA ETAPA DE LAVADO DE DIFERENTES TIPOS DE PIEL.

En un tercer experimento y para conocer el efecto de la concentración de NaCl en la etapa de lavado, las pieles desengrasadas en las condiciones óptimas (indicadas con un asterisco en la Tabla 6) se lavaron en 3 ocasiones consecutivas utilizando soluciones salinas a concentraciones de 5, 10, 15, 18, 20 y 25⁰Be como se indica en la Tabla 7, procesándolas en un tambor de plástico de 10 L que se agitaba a 14 rpm durante 15 minutos en cada lavado

Pieles ligeras como la de pollo, con soluciones salinas de 15 y 18⁰Be, produjeron pieles limpias sin grasa, íntegras, libres de escamas, pigmentos y con fácil descarnado, con un buena reacción al cromo o aluminio y sin problemas en el recurtido, teñido, o engrasado. Con pieles de pescado delgado, con 10 y 15⁰Be se observaron pieles limpias, aunque con residuos de carne en algunas ocasiones, con una estructura proteica íntegra con caída de escamas, sin pigmentos de color plateado o negros, con fácil descarnado y buena reacción al cromo o aluminio. Con pieles de pescado grueso, con 18⁰Be se encontraron pieles de fácil limpieza, desprendimiento de escama y sin pigmentos de color negro, estructura íntegra y con buena reacción al cromo y aluminio. Con pieles de víbora, soluciones salinas

de 10 a 18 ⁰Be produjeron pieles con fácil limpieza al descarnado, estructura íntegra, con conservación de pigmentos naturales propia de las pieles de víbora, con desprendimiento de escama y con buena reacción al cromo o aluminio.

Tabla 7. Efecto de la concentración de NaCl en la etapa de lavado de diferentes tipos de piel.

NaCl (⁰ Be)	CONDICIÓN DE LA PIEL PARA EL CURTIDO								
	Pieles ligeras				Pieles Pesadas			Piel Peletera	
	Pollo	Pescado		Víbora	Bovino	Caprino	Vacuno	Conejo	
		Delgado	Grueso					S/Pelo	C/pelo
5	A	R	A	R	-	-	-	A	A
10	A	B	A	B	-	-	-	A	A
15	B	B*	R	B	A	A	A	B	B*
18	B*	N	B*	B*	B	B	B	B*	B
20	-	-	-	-	B	B	B	-	-
25	-	-	-	-	B*	B*	B*	-	-

A- Pieles muy hinchadas con exceso de grasa y álcali.

R- Pieles con pocas zonas de grasa en la superficie y con presencia de álcali

B- Pieles limpias y libres de grasa con pH alcalino e hinchamiento adecuado.

N- Pieles con superficie muy limpias, con hinchamiento reducido y fuerte reacción al Cr(OH)SO₄ de la proteína produciendo pieles rígidas

*Condiciones óptimas

En el caso de pieles de conejo sin pelo, con 15 y 18⁰Be se observaron pieles limpias, con desprendimiento de pelo en los lavados, con estructura íntegra y con buena reacción al cromo o aluminio. Las pieles de conejo con pelo lavadas a una concentración de 15y 18⁰Be produjeron pieles limpias, con fácil descarnado, con restos de tejido subcutáneo fáciles de quitar.

Para pieles pesadas de bovino, caprino y vacuno, con 20 y 25⁰Be se obtuvieron pieles limpias después de ser lavadas, con fácil descarnado y desprendimiento del pelo y con buena reacción al cromo y sin problemas en las etapas siguientes de recurtido, engrasado y teñido.

En esta etapa las pieles provenientes del apelmbrado (desengrasado), presentan un pH de 14 por lo que el exceso de álcali debe eliminarse con los lavados para evitar que las sales de cromo se basifiquen con mucha rapidez en las zonas exteriores de la piel; al llevarlas a un pH de 10 las sales de cromo reaccionaran con los grupos activos de la proteína en todas las capas de la piel en la etapa de curtido. Por lo tanto la etapa de lavado es muy importante para obtener pieles limpias libres de grasa, pigmentos y sin exceso de álcali y con un hinchamiento y pH adecuado para la etapa de curtido. Las pieles después de ser lavadas tres veces en las concentraciones óptimas indicadas con un asterisco en la Tabla 7 presentaron características translucidas, con buen aflojamiento, limpias e hinchamiento favorable al descarnado y con algunos restos de grasa en epidermis.

En general tanto con pieles ligeras y pesadas al usar concentraciones mayores de NaCl en los tres lavados (30°Be) se producían pieles delgadas duras, quebradizas y chatas debido al poco hinchamiento de la piel ya que en la etapa de curtido al cromo o aluminio, la penetración de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ o $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ a través de la estructura del cuero se retardaba resultando en una mala distribución de los curtientes en el interior de las microfibrillas del colágeno. Esto produce pieles débiles al desgarrar, con defectos de teñido y engrasado y quebradizas.

Por otro lado, se observó que con bajas concentraciones de NaCl, 5°Be en los tres lavados con las pieles delgadas y menos de 15°Be con las pieles gruesas, se producía un hinchamiento desmedido debido que las cadenas de colágeno se separaran como resultado de la baja presión osmótica, que implica una mayor disponibilidad de agua, la cual se introduce al interior de las fibras de colágeno. En la etapa de curtido, estas pieles presentan un insuficiente agotamiento de cromo por lo que el entrelazado de las cadenas polipeptídicas es deficiente produciéndose también pieles porosas y débiles al desgarrar, con defectos de teñido y engrasado. Por lo tanto, la concentración salina y alcalina determinan el estado de la fibra en la etapa de curtido, afectando tanto la tersura del grano como la plenitud y perfección del curtido.

7.4 CONDICIONES PARA EL ADECUADO CURTIDO DE DIFERENTES TIPOS DE PIEL CON $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ Y $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$

En los experimentos anteriores, las pieles de pollo, pescado (grueso y delgado), víbora, caprino, vacuno, y conejo (pelo y sin pelo) fueron tratadas a diferentes concentraciones salinas y alcalinas logrando establecer las condiciones óptimas de hinchamiento (Tabla 5), desengrasado (Tabla 6) y lavado (Tabla 7) de cada tipo de piel, condiciones que se muestran con un asterisco en las tablas antes mencionadas. Bajo esas condiciones, indicadas en la parte superior de la Tabla 8, se lograron producir fibras abiertas de colágeno, con adecuado hinchamiento, con grupos reactivos en la superficie de la piel y un $\text{pH}=10$, encontrándose ya listas para recibir el curtiente. A continuación las distintas pieles fueron curtidas usando sales de cromo y aluminio al 33% de basicidad, aplicado en una solución de 50 mL de curtiente por 100g de piel lavada, limpia y descarnada. Se utilizó un tambor de plástico de 10 L para procesar la piel en la solución de curtiente. El tambor se agitaba a 14 rpm durante 5 minutos cada 6 horas variando los tiempos de curtido para determinar el momento en que se observaba que el cromo era agotado por la piel, en ese punto la solución salina con curtiente, originalmente de color azul se tornaba nítida y sin rastro de cromo (agotamiento). Se utilizó $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ para curtir todas las pieles con excepción de la piel de conejo con pelo ya que el cromo tiñe el pelo. También se utilizó $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ para curtir todas las pieles ligeras y la de conejo con pelo ya que las pieles gruesas requieren de una mayor resistencia que no puede lograrse al usar $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$, curtiente que no produce manchas al pelo de conejo.

Para el caso de piel de pollo, con 12 horas de curtido se lograba buen agotamiento de cromo y aluminio, y con ambos curtientes se observaba una distribución homogénea de cromo de color azul y aluminio de color blanco en toda la superficie de la piel. Para el resto de las pieles, tanto ligeras como pesadas, con 24 horas de curtido se lograban buenos resultados, es decir las pieles se tornaban de color azul con el cromo y blancas con el aluminio. Con pieles delgadas de víbora, con 12 horas de curtido se lograba un buen agotamiento del curtiente.

Tabla 8. Condiciones para el adecuado curtido de diferentes tipos de piel con $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ y $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$

Parámetros	CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE PIELES PARA EL CURTIDO								
	Pieles ligeras				Pieles Pesadas			Piel Peletera	
	Pollo	Pescado		Víbora	Bovino	Caprino	Vacuno	Conejo	
		Delgado	Grueso					S/Pelo	C/pelo
$\text{NaCl} (^{\circ}\text{Be})_{\text{Acond}}$	18	15	18	15	25	25	25	18	18
$\text{NaOH} (^{\circ}\text{Be})_{\text{Deseng}}$	18	10	18	15	20	25	25	15	5
$\text{NaCl} (^{\circ}\text{Be})_{\text{Lavada}}$	18	15	18	18	25	25	25	18	15
CONDICIONES PARA CURTIDO (Concentración y tiempo)*									
$\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Conc*)	50	50	50	50	50	50	50	50	-
$\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Conc*)	50	50	50	50	-	-	-	50	50
Tiempo (h)	12	24	24	12-24	24	24	24	24	24

*Concentración de curtiente: 50mL de solución de curtiente por 100g de piel lavada y limpia

El agotamiento de cromo es el factor determinante para un curtido adecuado ya que así se producen pieles de buena calidad. Bajo las condiciones antes señaladas, las microfibrillas de colágeno en la proteína de la piel se encuentran estabilizadas por diversas interacciones (enlaces electrostáticos entre los iones de cargas opuestas, enlaces por puentes de hidrogeno, enlaces coordinados y fuerzas de Van der Waals) lo que impide que la piel sea putrescible y permanezca estable.

7.5 CONCENTRACIONES ÓPTIMAS PARA EL RECURTIDO CON RECURTIENTES NATURALES DE DISTINTOS TIPOS DE PIEL

Se utilizan recurtientes para rellenar la piel, conseguir firmeza, lijabilidad, ganancia de superficie, facilitar el acabado y obtener un cuero más lleno, con mejor resistencia al agua y mayor flexibilidad. Se utilizaron distintos recurtientes naturales, mimosa, quebracho, ácido tánico, castaño dulce. Se determinó la

concentración óptima de recurtiente procesando las pieles con 20, 25 y 30g de recurtiente por 100g de piel curtida en el mismo tambor de plástico de 10 L, por 24 horas las ligeras y 36 horas las pesadas, empleando el mismo patrón de agitación (14 rpm durante 5 minutos cada 6 horas). En la Tabla 9 se indican las concentraciones óptimas para cada recurtiente dependiendo del tipo de piel.

Tabla 9. Concentraciones optimas de distintos recurtientes (g/100g de piel curtida al cromo o aluminio) para el adecuado recurtido de diferentes tipos de pieles.

RECURTIENTES		CONCENTRACION DE RECURTIENTE (g/100g Piel Curtida)								
		Pieles Ligeras				Pieles Pesadas			Piel Peletera	
Naturales	Color [*]	Pollo	Pescado		Víbora	Bovino	Caprino	Vacuno	Conejo	
			Delgado	Grueso					S/Pelo	C/pelo
Mimosa	Beige	20	20	30	20	25	20	30	20	-
Quebracho	Rojo	20	25	25	20	25	20	30	20	-
Ac. Tánico	Avellana	30	25	25	25	25	25	30	20	-
Castaño D	Pistache	20	20	20	20	25	25	30	20	-
Tiempo (h)		24	24	24	24	36	36	36	24	-

*Tonalidad adquirida por la piel en el proceso de recurtido.

**Condiciones para el recurtido de la piel: 400 ml agua /100g de piel curtida al Cromo o Aluminio, PH= 4-4.5

Con la piel de pollo, al recurtir con mimosa a 20g/100g de piel curtida, la piel cambiaba su tonalidad de azul a beige, y se tornaba más llena y con mayor firmeza, con quebracho, acido tánico y castaño dulce se producían una coloración roja, avellana y pistache respectivamente, lográndose también pieles más llenas y con más soltura en todos los casos. Resultados similares se observaron con las otras pieles al usar estos recurtientes a las condiciones indicadas en la Tabla 9

7.6 CONCENTRACIONES ÓPTIMAS DE ANILINAS ÁCIDAS (g/ 100 g DE PIEL RECURTIDA) PARA EL TEÑIDO DE DISTINTOS TIPOS DE PIEL

El teñido consiste en un conjunto de operaciones cuya finalidad es conferirle al cuero determinada coloración, ya sea superficialmente, en parte del espesor o en todo el espesor para mejorar su apariencia, adaptarlo a la moda e incrementar su valor. Con excepción de piel de conejo con pelo, las pieles se tiñeron usando 1, 1.5, 2, y 3 g anilina ácida por 100 g de piel recurtida como se muestra en la tabla 10. Las pieles se tiñeron en una solución de colorante, colocándolas en un tambor de plástico de 10 L con una agitación de 18 rpm durante 30 minutos a 40°C. Las concentraciones óptimas de anilinas ácidas para cada tipo de piel se determinaron cuando la piel se tornaba del color de la anilina y al mismo tiempo se agotaba el colorante en la solución (Tabla 10). Dado que el pH del cuero era de 4 en el recurtido, para asegurar un buen teñido y agotamiento de la solución de anilina, la piel se llevó a un pH de 3 agregando ácido fórmico.

Tabla 10. Concentraciones óptimas de anilinas ácidas (g/ 100g de piel recurtida) para el adecuado teñido de diferentes pieles recurtidas (opcional)

CONCENTRACION DE ANILINAS ÁCIDAS (g/100g piel recurtida)								
Pielas Ligeras				Pielas Pesadas			Piel Peletera	
Pollo	Pescado		Víbora	Bovino	Caprino	Vacuno	Conejo	
	Delgado	Grueso					S/pelo	C/pelo
1	1.5	2	1.5	2	2	3	2	-

*Condiciones para el teñido: 200 mL de agua / 100g de piel recurtida. Agitación por 20-30 minutos en tambor a 12-18 rpm a 40-60°C

7.7 CONCENTRACIONES ÓPTIMAS DE ACEITE DE MANITAS (g/ 100 g DE PIEL RECURTIDA) PARA EL ENGRASADO DE DISTINTOS TIPOS DE PIEL

La función que tiene el engrasado es mantener las fibras de la piel separadas y lubricadas para que puedan deslizarse fácilmente y con ello aumentar la resistencia al desgarro y a la rotura del cuero. En general, el engrase es el último proceso en fase acuosa en la fabricación del cuero y antecede al secado. Si el cuero se seca después del curtido se endurece debido a que fibras de colágeno se han deshidratado y se han unido entre sí, formando una estructura compacta. A través del engrase se incorporan sustancias grasas en los espacios entre las fibras, donde son fijadas, para obtener entonces un cuero más suave, flexible y resistente al desgarro. Para el engrasado, las pieles, se colocaron en un tambor de 10 L con una agitación de 18 rpm durante 15 minutos, el cual contenía una emulsión de aceite de manitas a una concentración de 5g de aceite/100g de piel teñida o recurtida. La piel de conejo con pelo se engrasó por el lado de la carne embadurnándola con una esponja, para evitar manchar el pelo. Todas las pieles mostraron una mayor flexibilidad pero debe evitarse dejar demasiado tiempo las pieles en la emulsión ya que esto puede provocar agregados y migraciones de grasa.

Tabla 11. Concentraciones óptimas para el adecuado engrasado de diferentes tipos de pieles utilizando aceite de manitas (g/100g de piel recurtida o teñida).

CONCENTRACION DE ACEITE DE MANITAS (g/100g piel recurtida)								
Pieles Ligeras				Pieles Pesadas			Piel Peletera	
Pollo	Pescado		Víbora	Bovino	Caprino	Vacuno	Conejo	
	Delgado	Grueso					S/pelo	C/pelo
5	5	5	5	5	5	5	5	-

*Condiciones para el engrasado: Agua utilizada: 100ml de H₂O / 100g de piel recurtida o teñida, agitación por 10 minutos

7.8 CONDICIONES ÓPTIMAS PARA EL SECADO DE DISTINTOS TIPOS DE PIEL

El secado consiste en evaporar gran parte del agua que contiene la piel hasta alcanzar aproximadamente 14% de humedad para permitir su manipulación para los distintos usos que se le da al cuero; también contribuye a la formación de complejos deshidratados de cromo por oxolación, determinantes para la resistencia mecánica del cuero, por lo que constituye uno de los pasos más importantes en la calidad del cuero.

Al secar el cuero al aire, colgado libremente, se produce una contracción de la superficie, se encoge, se arquea, se endurece y queda con el poro muy abierto por el lado de la flor. Para que el cuero quede plano, tenga una flor lisa y el poro fino debe secarse pegado a una placa plana, al secar el cuero de esta manera, se cierran los capilares y al acercarse las fibras se producen enlaces químicos y la piel contiene abundantes canales capilares llenos de agua. En la Tabla 12 se indican los tiempos requeridos para el secado de las distintas pieles, secadas a la sombra, y clavadas en una tabla. Las pieles de pollo, pescado (delgado) y conejo sin pelo requirieron 24 horas, el pescado grueso 30 horas y la víbora 18 horas. La piel de bovino y caprino se secaron en 48 horas y el vacuno en 72 horas, igual que la piel de conejo con pelo.

Tabla 12. Condiciones para el adecuado secado de diferentes tipos de pieles

TIEMPO DE SECADO (Horas)								
Pieles Ligeras			Pieles Pesadas			Piel Peletera		
Pollo	Pescado		Víbora	Bovino	Caprino	Vacuno	Conejo	
	Delgado	Grueso					S/pelo	C/pelo
24	24	30	18	48	48	72	24	72

*Condiciones para el secado: Las pieles sujetadas sobre mallas metálicas son secadas a condiciones ambientales (15 a 25 °C y 50 a 60%H), evitando secar la piel a menos de 20-22 % de humedad y tensar en exceso las pieles delgadas y/o frágiles

7.9 ACABADO DE PIELES

La finalidad del acabado es proporcionarle al cuero protección contra daños mecánicos, humedad, suciedad, durabilidad y regular las propiedades de superficie (color, brillo y tacto). En la Figura 19 se indican los pasos básicos para el acabado de las pieles sin pelo.

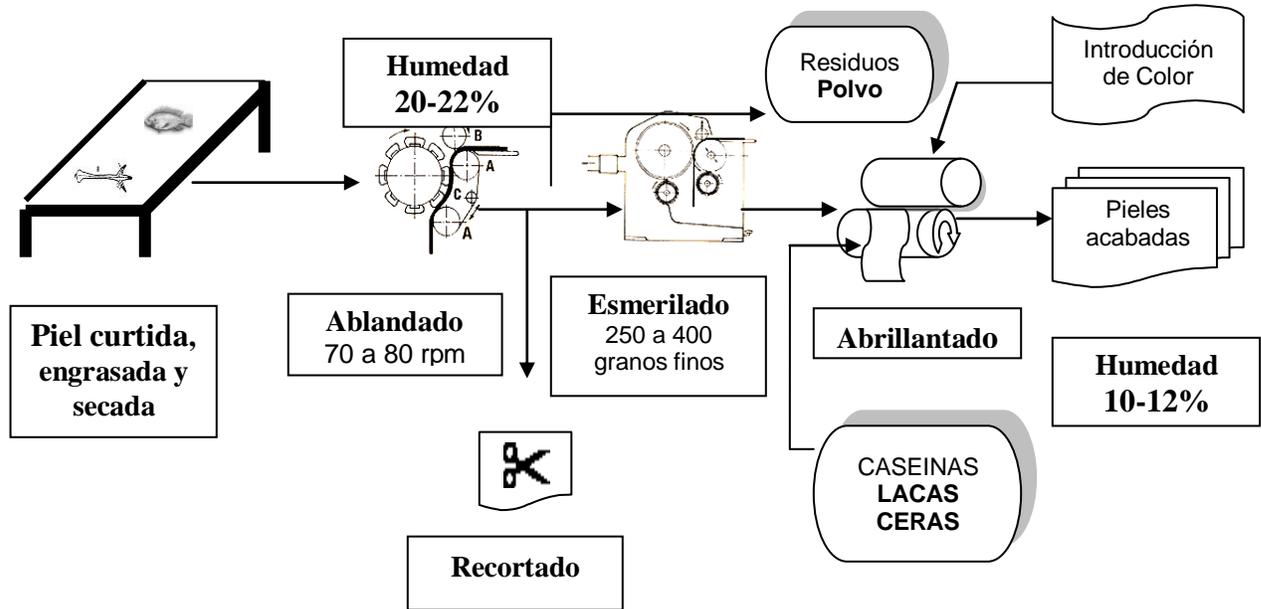


Figura 19. Proceso para el acabado de pieles tipo escamoso (víbora, pollo, pescado)

Las pieles primeramente se sometieron a un ablandado, jalándolas en distintas direcciones con la finalidad de obtener cueros menos rígidos, es decir más flexibles, los cuales deben contener de 20-22% de humedad para evitar que se quiebren. Posteriormente se recortaron con tijeras áreas externas de la piel, eliminando las partes que no servían para facilitar el trabajo para las siguientes operaciones. Las pieles fueron a continuación esmeriladas con papel lija por el lado de la carne de la piel con la intención de eliminar restos de carnaza y mejorar su presentación y obtener pieles afelpadas y superficies más homogéneas. Las pieles de pollo, pescado y víbora fueron sometidas a un abrillantado para darle

brillo e introducir el color a la flor de la piel. Se utilizó una mezcla 1:1 de agua y leche para impregnar la piel para posteriormente secarla y después friccionarla con un vidrio cilíndrico (tubo de ensayo o botellas) mediante un movimiento de vaivén rápido bajo una fuerte presión. De esta manera se logra que la superficie de la piel brille, el color se intensifique y un mayor lustre. Esto es resultado de que los azúcares de la leche (lactosa) se caramelizan por la temperatura producida por la fricción del cilindro de vidrio produciéndose una película brillante, fenómeno que es acrecentado por la presencia de la caseína a través de las reacciones de Maillard y de su propia desnaturalización. Por otro lado la grasa de la leche se introduce en la piel ayudando a producir pieles más flexibles. Se debe tomar en cuenta que las pieles de tipo bovino, caprino y vacuno se abrillantan con caseínas y albúminas, con lo que se obtienen acabados transparentes de elevado brillo sin obscurecimiento, ya que en ese caso no hay azúcares presentes.

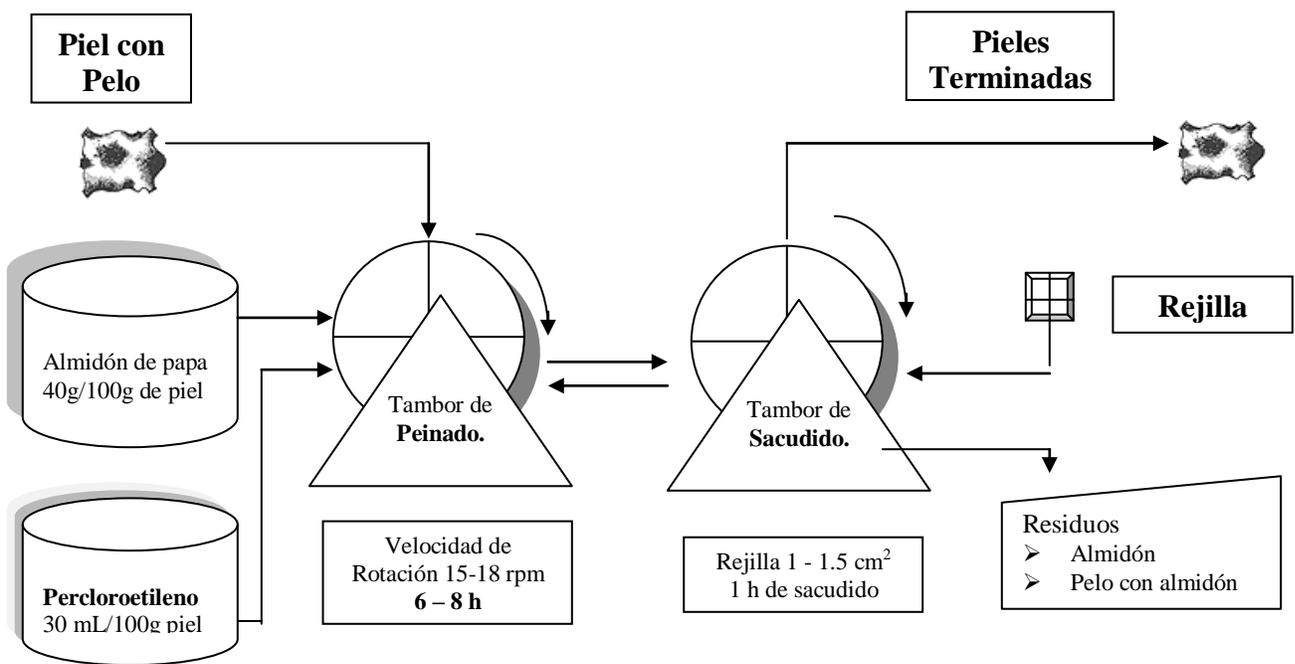


Figura. 20. Proceso para el acabado de pieles tipo peletero (conejo)

El acabado para pieles de tipo peletero es diferente como se observa en la Figura 20. La piel de conejo con pelo, seca y engrasada se colocó en un tambor de rotación de 200L, se agregó 40g de almidón de papa /100g de piel seca, 30mL de

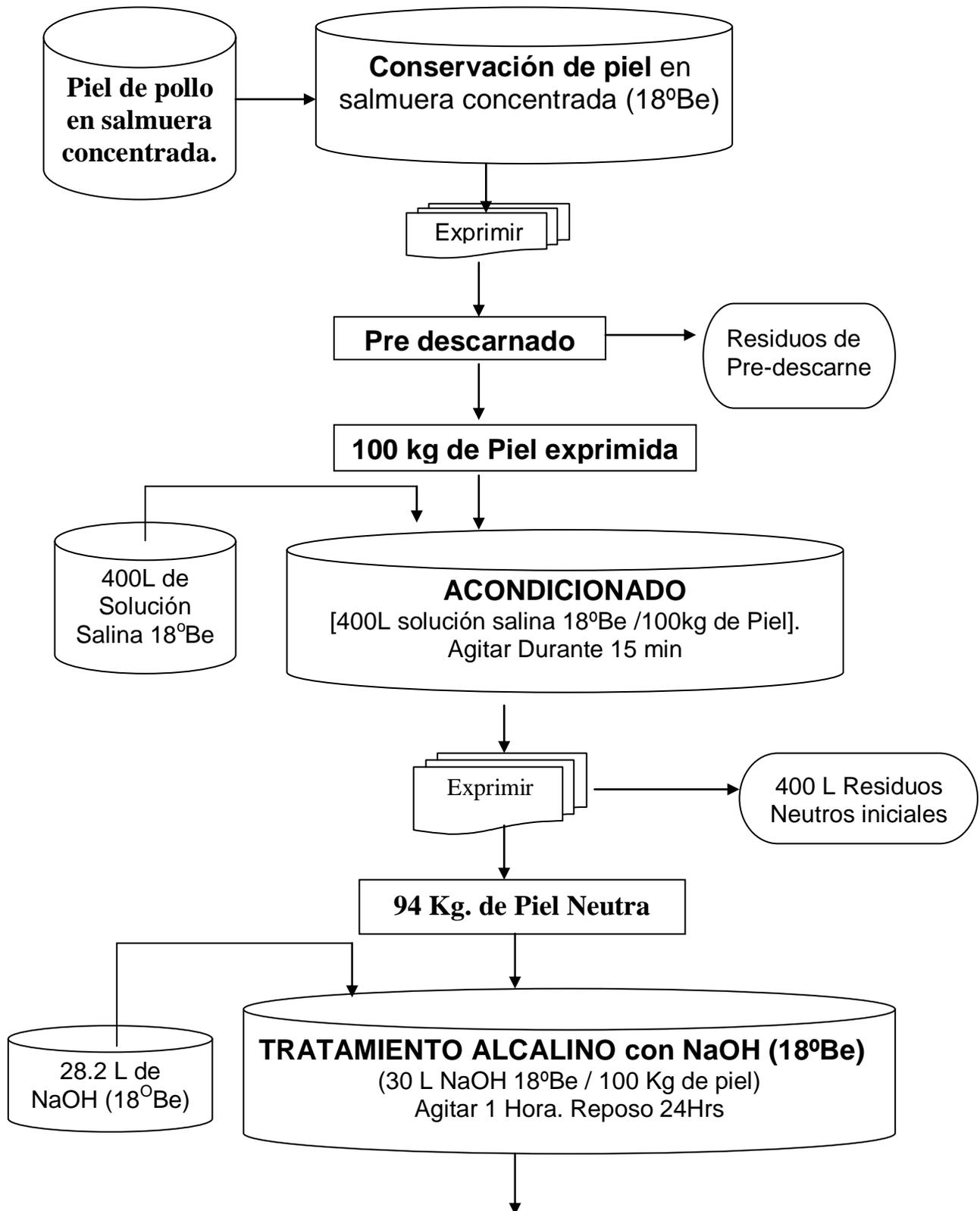
percloroetileno/100g de piel seca. El tambor se agitó durante 5-8 horas a 15-18rpm con el objeto de aflojarlas, estirar el pelo, darle brillo y eliminación de pelo muerto. Posteriormente las pieles se cambiaron a un tambor de sacudido, el cual está provisto de una malla metálica con abertura de 1.2cm^2 , que se operó durante 1 hora a una rotación de 15-18rpm. En esta etapa, las pieles a través del sacudido se les retiran restos de almidón, pelo muerto y son ablandadas por el golpeteo que sufren en el interior del tambor.

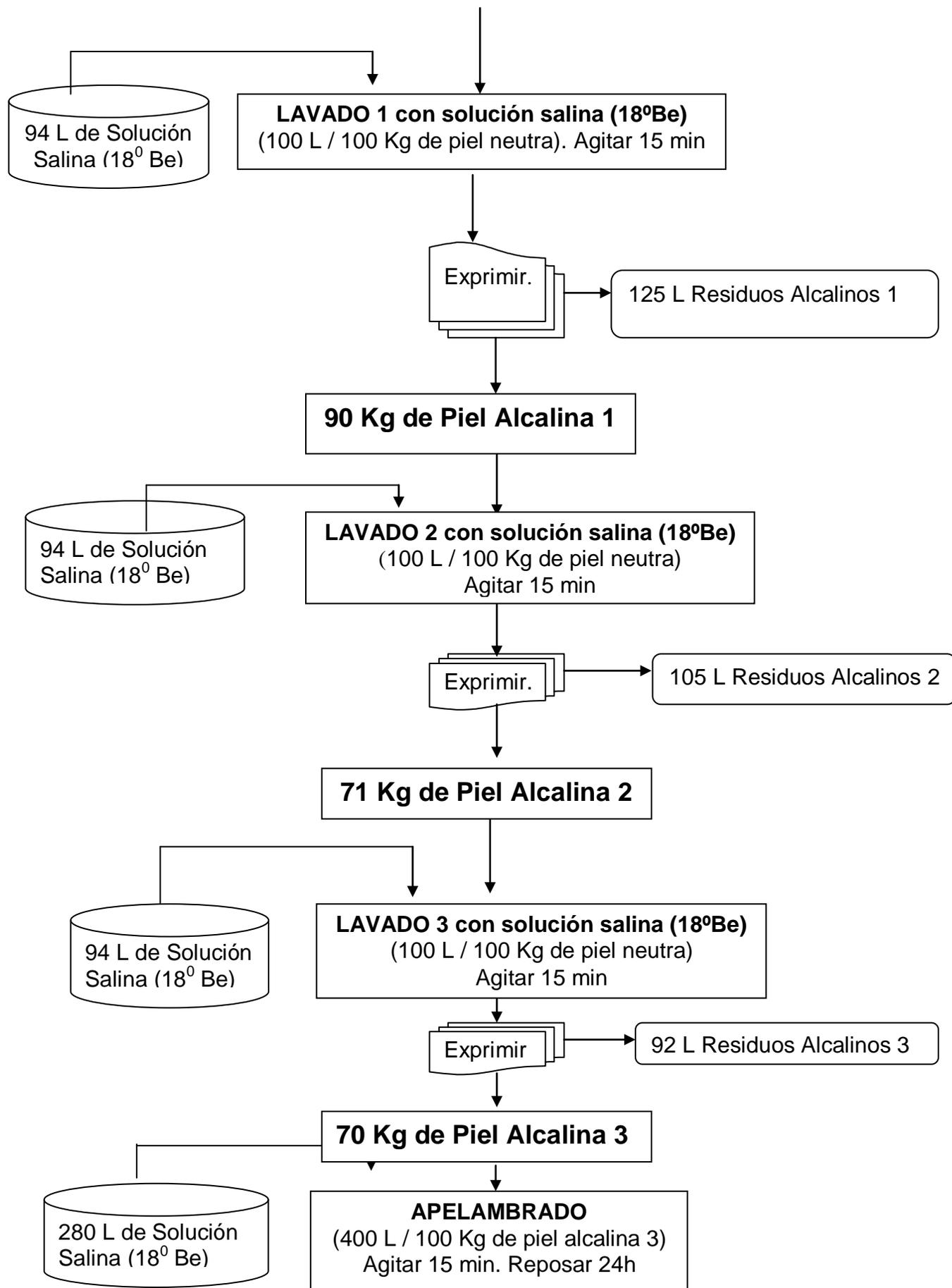
7.10. CONDICIONES PARA EL CURTIDO DE PIELES DE POLLO CON EL MÉTODO XIPE EN LA ETAPA DE RIBERA

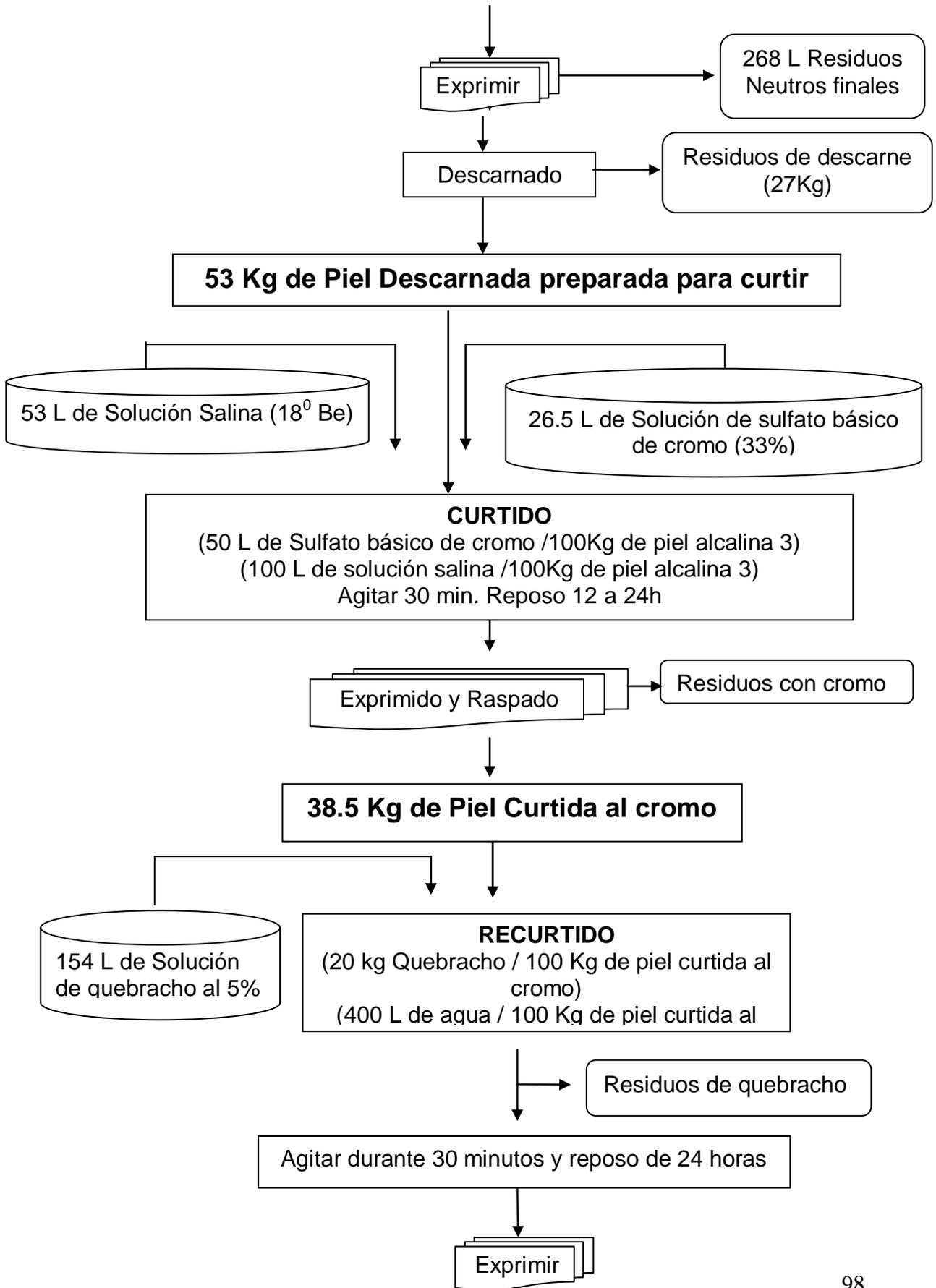
A partir de los resultados experimentales obtenidos en esta investigación, se elaboró un diagrama de flujo para el procesamiento de 100kg de piel de pollo conservada en salmuera concentrada por 1 año, indicando el balance de masa de esta operación con las cantidades de piel fresca a lo largo del proceso así como los insumos y productos generados (Diagrama 2). En este ejemplo se indica que las pieles de pollo fresco pueden conservarse en soluciones de NaCl concentrado, para evitar su descomposición y no dañar o debilitar las fibras de colágeno que la componen. El proceso se inicia eliminando los restos más evidentes de pellejos y carne de las piel (descarnado); después de exprimir el exceso de solución salina, 100kg de piel fresca se acondicionan con 400 L de solución salina 18 °Be agitándolas durante 15 minutos a 18rpm. Las pieles son exprimidas, obteniéndose 96 kg de piel neutra (la diferencia de 4 kg se colectó en los primeros residuos neutros), la cual fue desengrasada agregándole 28.2 L de NaOH (18 °Be). Se agita por 1 h y después de 24 h de reposo, las pieles son lavadas en 3 ocasiones sucesivas con 94 L de solución salina (18 °Be) con 15 minutos de agitación en cada lavado. Como se observa en el Diagrama 2, después del 3er lavado, se producen un total de 322 L de residuos líquidos alcalinos y 70 kg de piel alcalina, la cual es apelambrada con 280 L de solución salina (°Be) con 15 minutos de agitación y 24 horas de reposo. Posteriormente las pieles son exprimidas y descarnadas generándose 268 L de residuos neutros finales y 53 kg de piel descarnada.

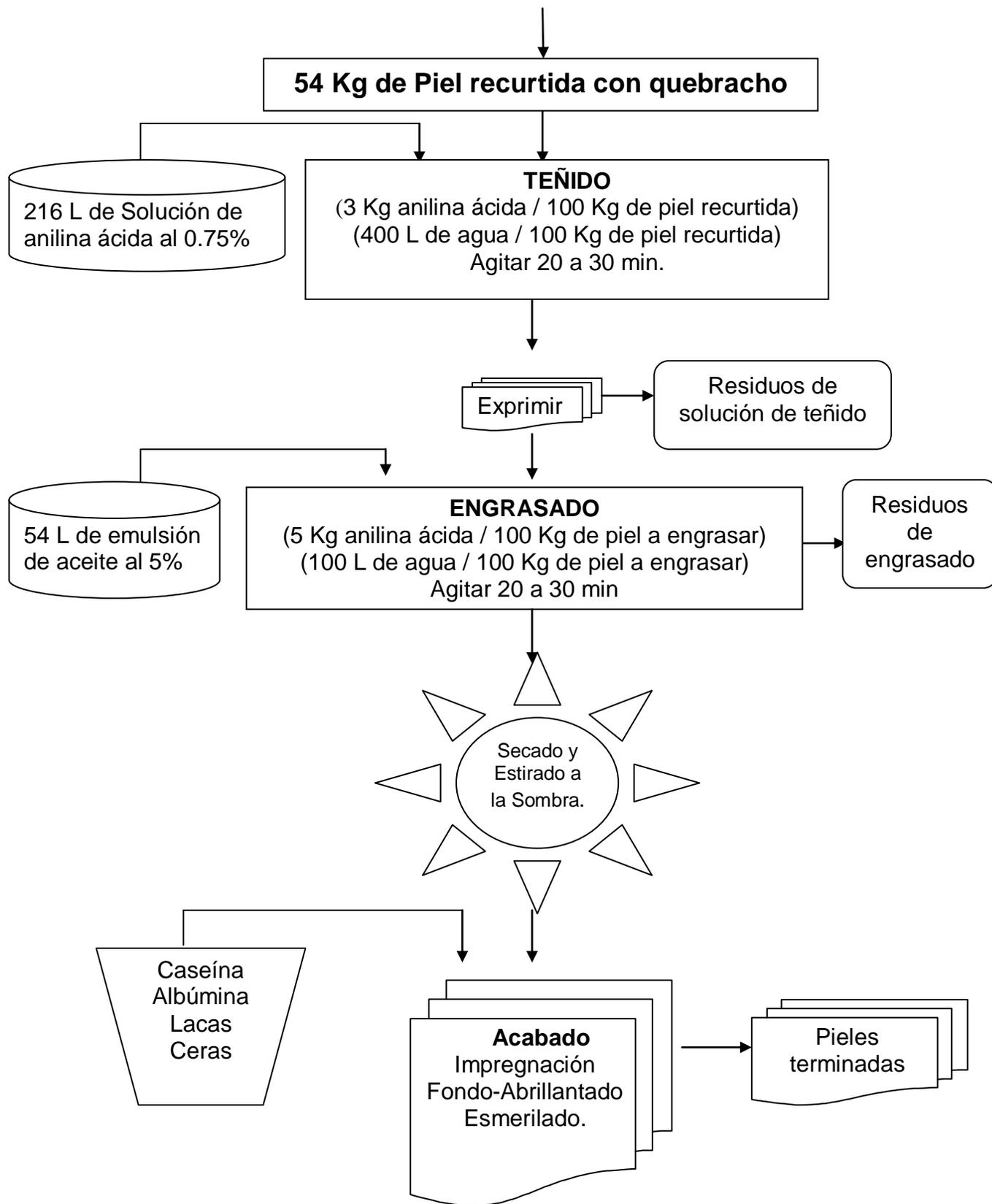
La piel es **curtida** agregando 53 L de solución salina (18° Be) y 26.5 L de solución de sulfato básico de cromo (33%) y después de 30 min de agitación a 18 rpm, se le deja reposar de 12 a 24 horas. Posteriormente las pieles son raspadas por el lado de la carne (residuos de descarte con cromo) y después de exprimirlas se obtienen 38.5 Kg. de piel curtida al cromo. La piel es **recurtida** con quebracho agregando 154 L de solución de quebracho al 5% con agitación de 30 minutos y reposo de 24 horas produciéndose 54 kg de piel recurtida con quebracho. La piel es entonces **teñida** agregando 216 L de solución de anilina ácida al 0.75% con una agitación de 18rpm y reposo de 30 minutos. La piel se exprime (residuos de anilina) para ser engrasada en el tambor agregando 54 L de emulsión de aceite de manitas al 5%, con agitación de 18rpm durante 30 minutos (residuos de engrase). Las pieles son **secadas** al natural estirándolas y clavándolas en superficies planas durante 24 horas. Finalmente se les da el proceso de **acabado** como se indica en la Figura19 para pieles sin pelo.

DIAGRAMA 2. Curtido de 100 Kg de piel de pollo conservada en salmuera concentrada (12 meses) usando el método Xipe en la etapa de ribera.









7.11. PROPUESTA PARA RECUPERACIÓN DE EFLUENTES EN EL CURTIDO DE PIELES UTILIZANDO EL MÉTODO XIPE EN LA ETAPA DE RIBERA

Con los resultados experimentales obtenidos en esta investigación para la etapa de ribera (acondicionado, lavado y desengrasado), se presenta una propuesta para el manejo y recuperación de los efluentes que se producen durante la etapa de ribera del proceso de curtido de pieles (con pelo y sin pelo) utilizando el método **Xipe**. Como se puede observar en el Diagrama 3, el proceso se inicia con las pieles almacenadas en un tambor con salmuera concentrada, que después de exprimirles la salmuera, se colocan en el tambor de proceso para su acondicionamiento con solución salina. Se producen en esta etapa residuos neutros de la solución salina de acondicionado. A la piel ya acondicionada, se le agrega una solución alcalina de hidróxido de sodio (18°Be) para el desengrasado, generándose como subproductos, gas amoníaco, citrulina, ornitina y urea. Las pieles alcalinas son lavadas tres veces con solución salina generándose residuos alcalinos en cada lavado que acarrean restos de grasas saponificales, pellejos, pigmentos y proteínas. Los residuos alcalinos son neutralizados con HCl concentrado, se regenera así una solución salina neutra produciéndose H_2S al mismo tiempo que se precipitan lodos que contienen queratinas, proteínas, grasa y pigmentos extraídos con el tratamiento alcalino. Los lodos son separados por filtración, o por centrifugación para lograr una mayor eficiencia y poder reciclar la solución alcalina neutralizada. La piel desengrasada es también apelambrada en solución salina 18°Be generándose otra solución salina que se mezcla con la obtenida del acondicionado y la neutralizada de los lavados alcalinos para de esta forma reciclar todas las soluciones salinas residuales para el procesamiento de un nuevo lote de pieles frescas. Eventualmente se requerirá añadir una cierta cantidad de solución salina recién preparada dependiendo de la eficiencia de la separación de los lodos generados en el proceso.

Utilizando el método Xipe en la etapa de ribera se reduce de esta manera el consumo de agua produciendo pieles de buena calidad con menores costos y evitando el uso de insumos químicos agresivos al medio ambiente. Al mismo tiempo se recuperan residuos sólidos que contienen queratinas, proteínas, pigmentos, y grasas que pueden tener aplicación en la industria alimenticia, farmacéutica y agrícola.

En el Diagrama 3 se muestra el balance de materia de 1000 g de piel de pollo conservada en salmuera concentrada durante 12 meses en la etapa de ribera, se observó que la piel al sacarla de la salmuera mostraba pérdida de escamas en toda su superficie, coloración amarillenta y mal olor. Con el desengrasado, la piel registró una pérdida importante de peso (30%), la cual se incrementó aún más después del apelmbrado (47%), lo cual indica que la grasa y la proteína de estas pieles estaba muy disponibles al ser tratadas con las soluciones salinas y alcalina. En el Diagrama 4 se muestran los datos obtenidos al procesar pieles de pollo con más de 2 años de almacenamiento en salmuera concentrada, se observó el mismo deterioro inicial en la piel extraída de la salmuera concentrada aunque en este caso las pérdidas de peso en el acondicionado y desengrasado fueron menores. En el diagrama 5 se muestran los resultados del procesamiento de 1000 g de piel fresca de pollo. Se observa que en este caso la pérdida de peso de la piel (20% en total) resultó ser marcadamente menor que cuando se procesan pieles almacenadas en salmuera concentrada. Durante el desengrasado de las pieles frescas se observó la formación de una emulsión amarillenta que se adhiere a la piel y a las paredes del tambor, mientras que con las pieles viejas la emulsión consistía de partículas y gotas de grasa muy pequeñas y de una menor viscosidad y aunque la piel se observaba hinchada, su color tiende a ser más oscuro que con las pieles frescas.

Con relación a las soluciones salinas recuperadas en el etapa de ribera (acondicionado, desengrasado y apelmbrado), en el caso de las pieles frescas los lodos obtenidos eran de color más amarillo, más abundantes y más fácilmente de separar por decantación. No obstante para un reciclado eficiente de las soluciones salinas resulta indispensable una etapa de centrifugación para concentrar los sólidos. Al procesar pieles viejas, las soluciones son menos amarillentas y más oscuras, con una gran cantidad de sólidos finos en suspensión lo que hacía más difícil la separación por decantación.

La solución salina necesaria para el procesamiento de pieles de pollo frescas es ligeramente mayor (10400mL) que para pieles almacenadas en salmuera (9700mL). Se determinó únicamente con la piel fresca de manera parcial, el volumen potencial de la solución salina a reciclar, 6600 mL (Diagrama 5), aunque con un centrifugado aumentaría seguramente este volumen de una forma importante.

DIAGRAMA 3. Balance de materia en la etapa de ribera utilizando el método Xipe para el procesamiento de 1000 g de piel de pollo almacenada en salmuera concentrada (12 meses) (LOTE 1)

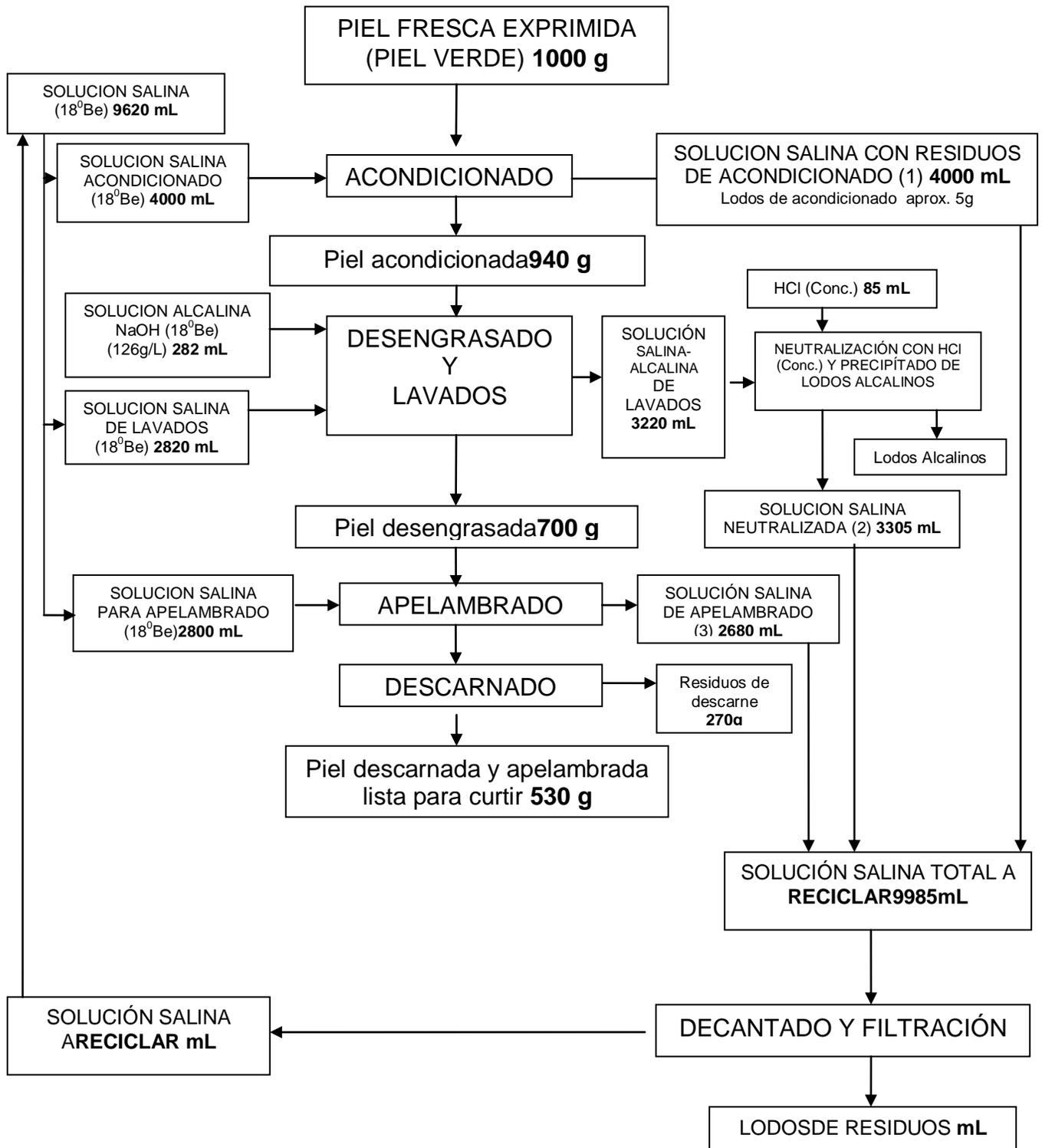


DIAGRAMA 4. Balance de materia en la etapa de ribera utilizando el método Xipe para el procesamiento de 1000 g de piel de pollo almacenada en salmuera por más de 2 años

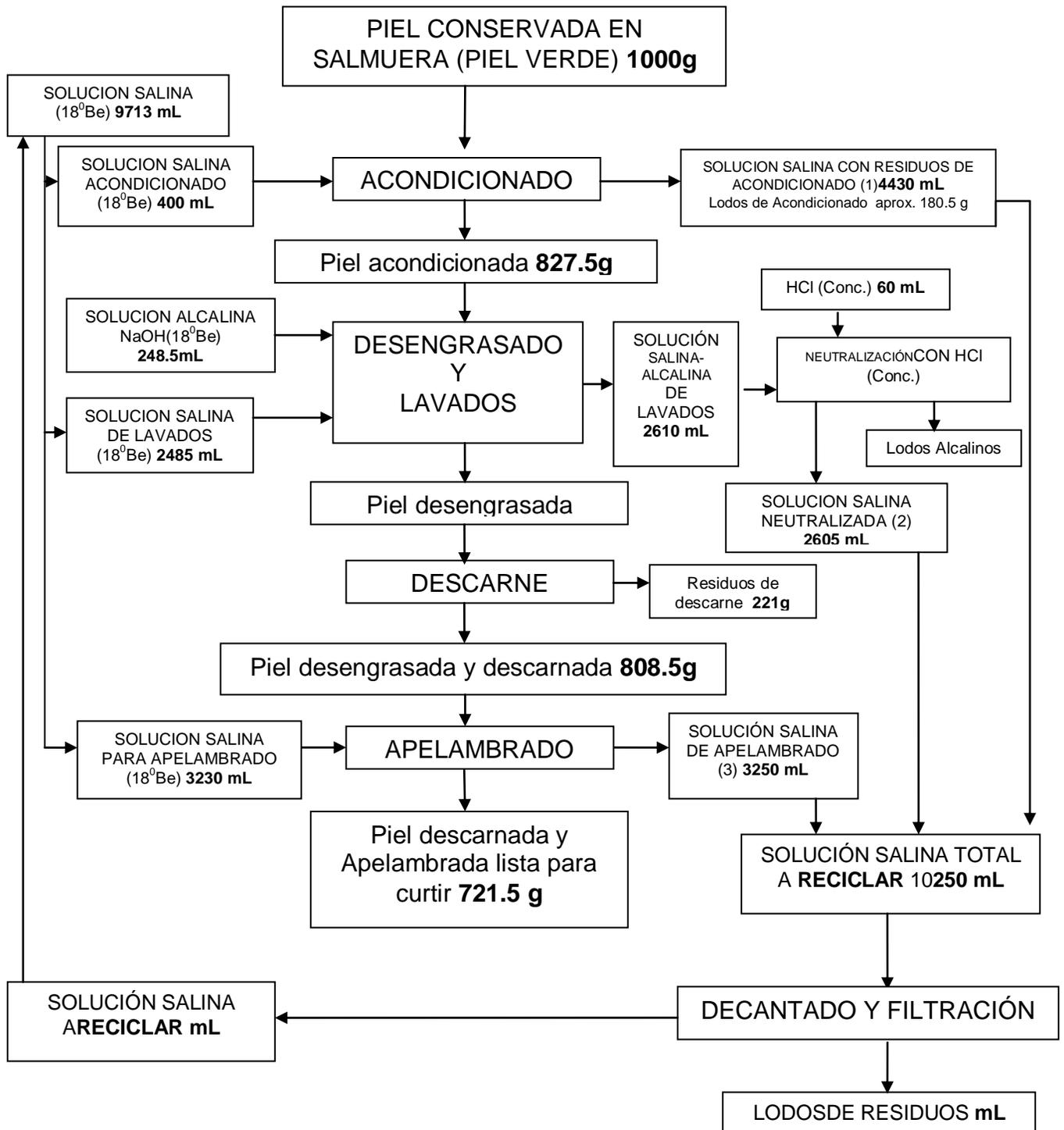
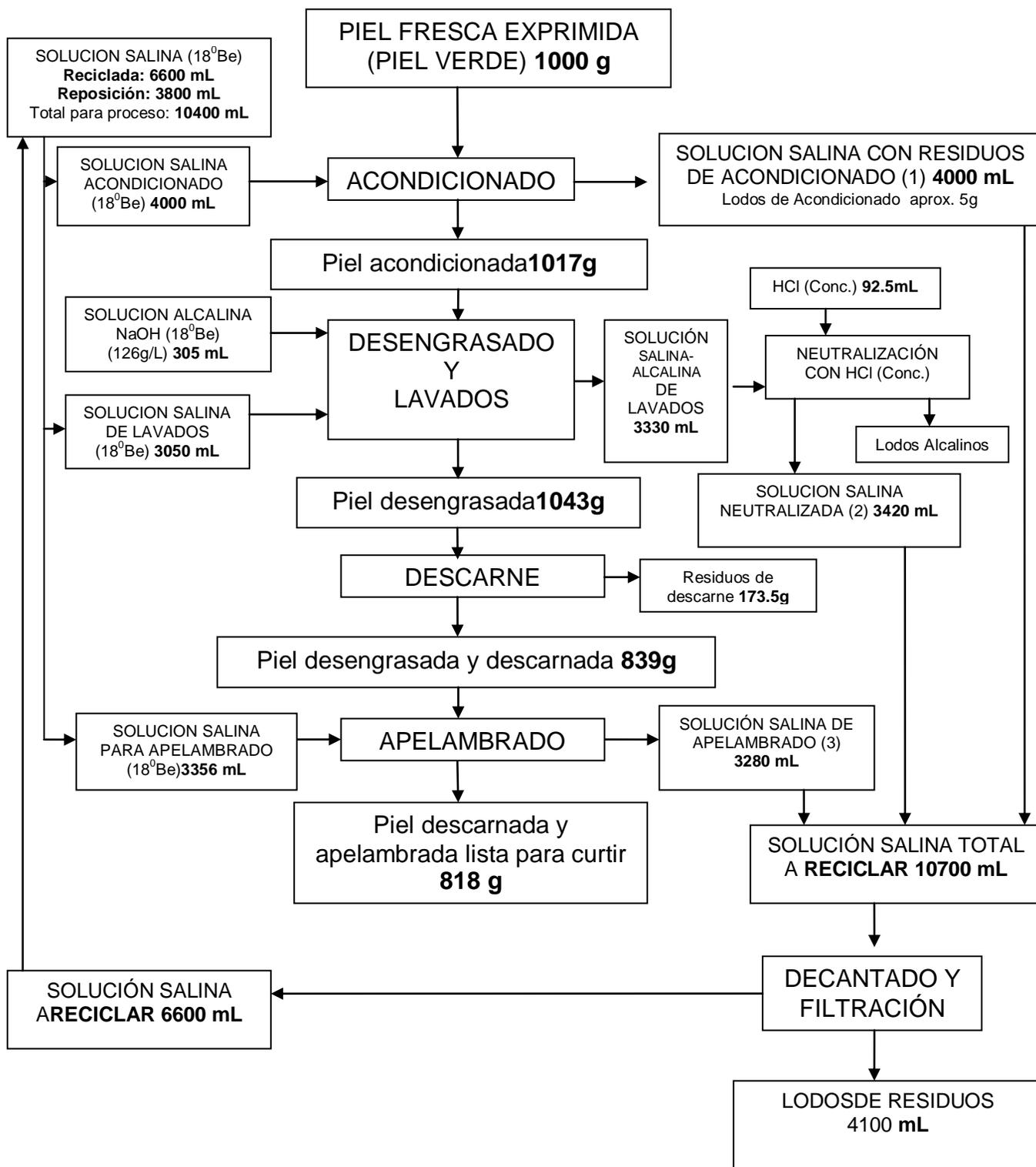


DIAGRAMA 5. Balance de materia en la etapa de ribera utilizando el método Xipe para el procesamiento de 1000 g de piel de pollo fresca (LOTE 2)



En la Figura 22 se muestra la estructura que presentan las pieles cuando llegan a la curtiduría, generalmente secas y saladas o bien, en salmuera concentrada como se propone en el método Xipe. Bajo estas condiciones, las altas concentraciones de sal provocan una deshidratación de las cadenas peptídicas por lo que estas se encuentran muy pegadas, entrelazadas por puentes de hidrógeno intermoleculares, sin la presencia de moléculas de agua dada la alta presión osmótica. Esto ocasiona que las pieles muestren una estructura quebradiza y dura.

El factor que se utilizó para identificar la eficacia de los tratamientos en cada una de las fases de la etapa de ribera usando el método Xipe fue que la piel presentara un curtido adecuado, el cual se detecta cuando las pieles apelmbradas absorben el cromo tornándose de color azul-verdoso en un periodo de 12 a 24 h. En caso contrario, si se observa que la solución salina presenta residuos de cromo (color azulado), esto significa que las pieles no fueron capaces de retener el curtiente (cromo), debido a que se encontraban deterioradas en su estructura proteica o bien a que contenían exceso de NaOH después del apelmbrado como resultado de un lavado deficiente.

El primer paso en el método Xipe consiste en acondicionar las pieles en soluciones salinas y resulta sumamente importante usar una concentración adecuada de NaCl de acuerdo al tipo de piel. En la etapa de acondicionamiento, el NaCl en solución provoca rompimientos de puentes de hidrógeno entre las cadenas proteicas debilitando la estructura del colágeno. Esto provoca un ensanchamiento de las cadenas de colágeno sin que disminuya su longitud permitiendo la entrada de moléculas de agua al interior de la estructura del colágeno. El NaCl es un regulador del hinchamiento de la piel en la etapa de acondicionado o remojo, factor determinante para un adecuado curtido de la piel, ya sea con cromo o aluminio. En términos generales, cuando se usa solución salina a bajas concentraciones, se genera un hinchamiento excesivo, las cadenas de colágeno se separarán entonces demasiado y se crean condiciones desfavorables para el curtido ya que se incrementa la distancia entre las cadenas

contiguas de las proteínas. Esto obstaculiza su unión transversal y el enlazamiento entre cadenas de colágeno por el curtiente, produciéndose entonces pieles débiles que no logran ser curtidas adecuadamente debido a que se presentan zonas en donde no se encuentran suficientes agregados de cromo o aluminio. Como se observa en la Tabla 5 del capítulo de Experimentos y Resultados, para el acondicionamiento de pieles ligeras (delgadas) se requieren concentraciones bajas de NaCl; 5 a 18^oBe resultaron adecuados ya que se observó un completo agotamiento del cromo produciéndose pieles curtidas de buena calidad. Por otro lado, con las pieles gruesas, en términos generales, se requerían soluciones salinas más concentradas, de 18 a 25 ^oBe. Una manera de interpretar esto es que la proteína de la piel compite con el NaCl por el agua en la solución salina. Es decir, a mayor cantidad de proteína, que es el caso de las pieles más gruesas, se requiere una mayor presión osmótica para evitar un hinchamiento excesivo de la piel debido a una mayor hidratación de la misma. Pieles más delgadas presentan una menor capacidad para tomar agua de la solución salina por lo que se requieren soluciones salinas más diluidas, es decir menores presiones osmóticas.

Si se usan concentraciones bajas de NaCl con pieles gruesas, estas se hidratarán en exceso debido al carácter higroscópico de la proteína y se produce entonces una gran separación de las cadenas de colágeno, lo cual impedirá que en el curtido, el complejo de cromo pueda unir de manera adecuada cadenas contiguas de colágeno. Como resultado, el cromo no se agotará y la unión entre cadenas de colágeno no será homogénea y la piel se curtirá pobremente y quedará quebradiza después del recurtido; adicionalmente, presentará problemas en el engrasado y teñido.

La Figura 23 muestra la conformación de la piel cuando es acondicionada a baja concentración de NaCl. Se observa la gran cantidad de moléculas de agua en los puentes de hidrógeno que se generan debido a la baja presión osmótica. La baja concentración de NaCl provoca que las cadenas de colágeno se comporten como si se encontrarán en agua pura, presentándose una excesiva solubilización e hidratación de la proteína.

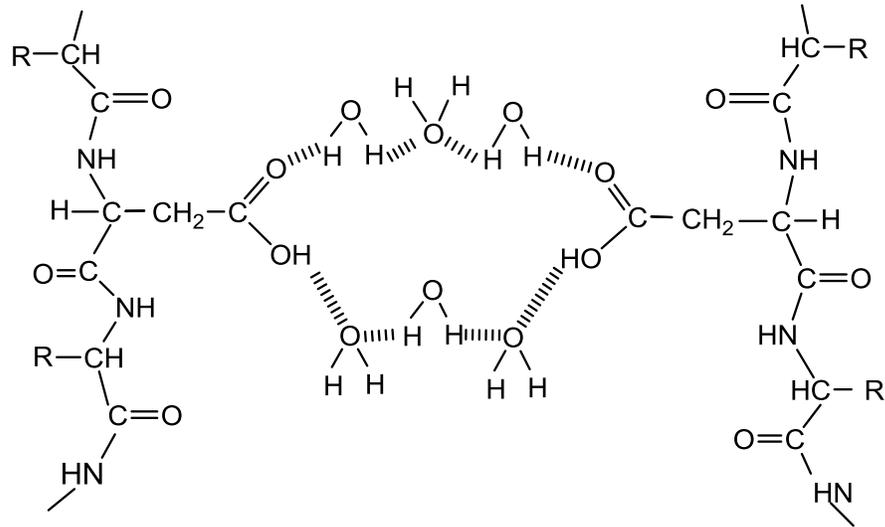


Figura 23. Estructura química de pieles con exceso de hidratación en el acodicionado a muy bajas presiones osmóticas (baja concentración de NaCl)

Por otro lado, Cuando se usan altas concentraciones de soluciones salinas se presentan 2 efectos negativos sobre el proceso de curtido. Por un lado las proteínas son deshidratadas por el NaCl, resultando en una mayor interacción entre los grupos polares de las proteínas por lo que las cadenas de colágeno quedan muy pegadas. El colágeno no podrá hidratarse adecuadamente debido a la baja disponibilidad de agua como se indica en la Figura 22. Se formarán entonces puentes de hidrógeno intermoleculares y las cadenas quedarán muy pegadas. Esto obstaculizará la entrada de los curtientes, las sales de cromo o aluminio, al interior del entramado de las cadenas de colágeno. Las soluciones de cromo no se agotarán y las pieles quedarán duras (chatas), rígidas, quebradizas, sin cuerpo y también con problemas para las siguientes etapas del proceso, resultando difícil teñirlas y engrasarlas. Cuando las pieles delgadas se sometieron a alta presión osmótica, dado que hay un bajo número de fibras de colágeno, estas se hidratarán deficientemente debido a la competencia con el NaCl por el agua. Bajo estas condiciones, los iones sodio interactúan con los grupos carboxilo ionizados desplazando adicionalmente moléculas de agua que estuvieran formando puentes de hidrógeno. Adicionalmente, si se utilizan también altas

concentraciones de NaCl en la etapa de lavado, la piel quedará con exceso de cloruros, que en la etapa de curtido tendrán efectos negativos. Gustavson (1956) considera que a altas concentraciones de NaCl se favorece la formación de complejos no iónicos y aniónicos que tendrán menor afinidad por la proteína, por otro lado Kazuaki (1981) considera que las sales neutras provocan una deshidratación de la proteína, limitando la accesibilidad de los grupos reactivos.

Se observó en términos generales que, con la mayoría de las pieles se presenta una suficiente separación de las cadenas de colágeno al acondicionar en soluciones salinas a 18⁰Be, obteniéndose una disponibilidad adecuada de agua para hidratar los grupos carboxilos ionizados. Para la siguiente etapa, el desengrasado, las pieles acondicionadas se trataron con 6 distintas concentraciones de NaOH (5, 10, 15, 18, 20, 25⁰Be). Se observó que con altas concentraciones de NaOH (20, 25⁰Be), las pieles ligeras y la piel de conejo sin pelo mostraban un deterioro significativo, con perforaciones y un debilitamiento generalizado de la estructura proteica; lo mismo le sucedió con NaOH a 10⁰Be a la piel peletera de conejo (con pelo). Por esa razón a las pieles obtenidas bajo esas condiciones ya no se les continuó procesando. De igual forma se desecharon las pieles pesadas procesadas a bajas concentraciones de NaOH (5, 10, 15⁰Be) debido a su dureza, grosor y a la presencia de tejido subcutáneo. En el caso de las pieles pesadas, al someterlas a concentraciones de NaOH 20 y 25⁰Be, se obtenían pieles de mayor dureza, rígidas y resistentes, mientras que al usar soluciones a 18⁰Be se obtenían pieles más suaves y tersas, adecuadas para vestimenta.

Para pieles ligeras como la de víbora con soluciones de NaOH 10 y 15⁰Be, se lograron pieles con fácil limpieza al descarnado, estructura proteica íntegra y con buena reacción al cromo y aluminio. Para pieles muy delgadas de víbora, con 10⁰Be se lograba una buena conservación de la queratina y de pigmentos naturales, característicos de estas pieles, aunque las concentraciones y tiempos adecuados para procesar estos tipos de pieles deberán ser ajustadas de acuerdo al grosor y estado de la piel.

En el caso de las pieles peleteras, para mantener bien anclado el pelo resultaba adecuada una concentración de 5⁰Be de NaOH, la cual debía ser aplicada embadurnándola por el lado de la epidermis para poderla desengrasar. Para producir piel sin pelo, la piel se sumergía en una solución de NaOH de 15⁰Be con el objeto de desprender el pelo del folículo piloso, el cual después era recuperado para su posterior limpieza y uso.

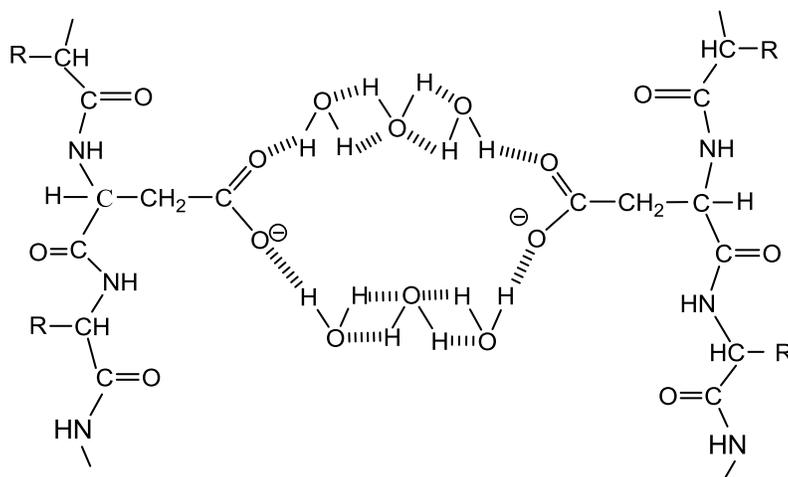


Figura 24. Estructura de la piel después del desengrasado y apelambrado (pile aniónica en condiciones alcalinas)

La concentración de las soluciones salinas para el lavado de las pieles alcalinas y el posterior apelambrado resultó ser también crítica. En la Figura 24 se muestra la condición en que se encuentran las pieles apelambradas, con la totalidad de los grupos carboxilos ionizados. Al usar bajas concentraciones de NaCl, hay poca presión osmótica, una gran disponibilidad de agua por lo que la gran cantidad de grupos carboxilo ionizados interactúan fuertemente con el agua. Por lo tanto la proteína se hinchará excesivamente y entonces la reacción al cromo será escasa, muy limitada o débil debido a los grandes espacios presentes en el interior de las fibras de colágeno que previenen la formación del complejo de cromo. La piel se curtirá pobremente y mostrará defectos posteriores al recurtido y acabado.

Por el otro lado, con el uso de altas concentraciones de NaCl, las altas presiones osmóticas implican baja disponibilidad de agua lo que resulta en un hinchamiento

muy limitado ya que en este caso los grupos carboxilo ionizados formarán puentes de hidrógeno intermoleculares y la reacción al cromo es ahora excesiva, se producen entonces pieles extremadamente rígidas y quebradizas.

8.2. Comparación del proceso de curtido al cromo en pieles apelmbradas por el proceso convencional y por el proceso Xipe

En el proceso convencional de curtido, la piel desengrasada, después de la etapa de encalado y purgado (tratamiento enzimático de depilado) se encuentra a un pH alcalino (aprox. pH=10). En esta condición, los grupos carboxilo están ionizados (desprotonados) por lo que la proteína se encuentra aniónica. Esta piel se acidifica a continuación en una solución salina (NaCl) por arriba de 6°Be con ácido sulfúrico o fórmico. De esta manera se protonan los grupos carboxilo y los grupos amino libre, y la proteína se convierte entonces a un forma catiónica. En esta condición, dado que el número de grupos carboxilo excede marcadamente a los grupos amino libres de los aminoácidos básicos, las cadenas de colágeno se mantienen separadas por las pocas cargas positivas de los grupos amino y se aproximan a una distancia adecuada para que los curtientes metálicos como el sulfato de cromo puedan introducirse entre la totalidad de las cadenas de colágeno de la piel, reaccionando a lo largo de las cadenas.

El átomo de cromo en la solución acida se encuentra más pequeño y de esta manera se facilita su penetración al interior de las fibras de colágeno, distribuyéndose de una forma homogénea. Así, al ir posteriormente basificando la solución salina con ácido sulfúrico y sulfato de cromo, en donde se encuentra la piel, se busca desprotonar el grupo carboxilo e ionizarlo para que el núcleo de cromo en su forma olo tenga una mayor afinidad con el carboxilo del colágeno. La función que desempeña el NaCl es de regular el hinchamiento osmótico de la piel que es provocado por los ácidos.

La Figura 25 muestra como el sulfato básico (33%) de cromo reacciona con los grupos carboxilos ionizados del colágeno formando puentes a lo largo de la

superficie de la piel, estabilizando la estructura colagénica. El carboxilo ionizado presenta una fuerte atracción por el complejo de cromo tipo catiónico; para que esto ocurra, las fibras de colágeno deben mantener un hinchamiento adecuado que esté acorde con la dimensión o tamaño del complejo de cromo, el cual está determinado por el porcentaje de basicidad a que se encuentre.

Posteriormente, la piel ya estabilizada con el sulfato básico de cromo forma el complejo como se muestra en la Figura 26 al desplazarse el grupo sulfato y que más tarde se transformará con la pérdida de agua en la forma “oxo” como se indica en la Figura 27, estructura que se acrecentará durante el secado.

La piel alcalina después del apelmbrado con el método Xipe podría ser curtida por el método tradicional es decir, la piel aniónica primero se acidificaría con HCl, sulfúrico o fórmico convirtiéndola a la forma catiónica, siendo necesario agregar NaCl para evitar un hinchado excesivo de la piel debido a la acción de los ácidos. En esta situación ya se agregaría el curtiente como sulfato de cromo normal con 0 % de basicidad, es decir un átomo de cromo muy chico para poder entrar en todas las fibrillas de colágeno de la piel. Se empezaría a adicionar una solución de bicarbonato de Sodio de forma lenta y gradual para ir aumentando la basicidad del cromo, al mismo tiempo que se desprotonan los carboxilos. De esta manera se irían generando interacciones entre los carboxilos y el cromo es decir sustituyendo las moléculas de agua por grupos hidroxilos, aumentando así su basicidad y su tamaño, pero ya una vez que las sales de cromo estuvieran colocadas dentro de las cadenas de colágeno.

Al llegar a un pH de 5.5 aproximadamente se terminaría la adición de bicarbonato y se dejaría reposar la piel para que se estabilicen las interacciones creadas entre el cromo con las cadenas de colágeno. De esta manera se fortalecerían los entrecruzamientos de proteína, la superficie de la piel quedaría todavía ligeramente protonada lo que serviría para que pudieran fijarse y actuar los recurientes

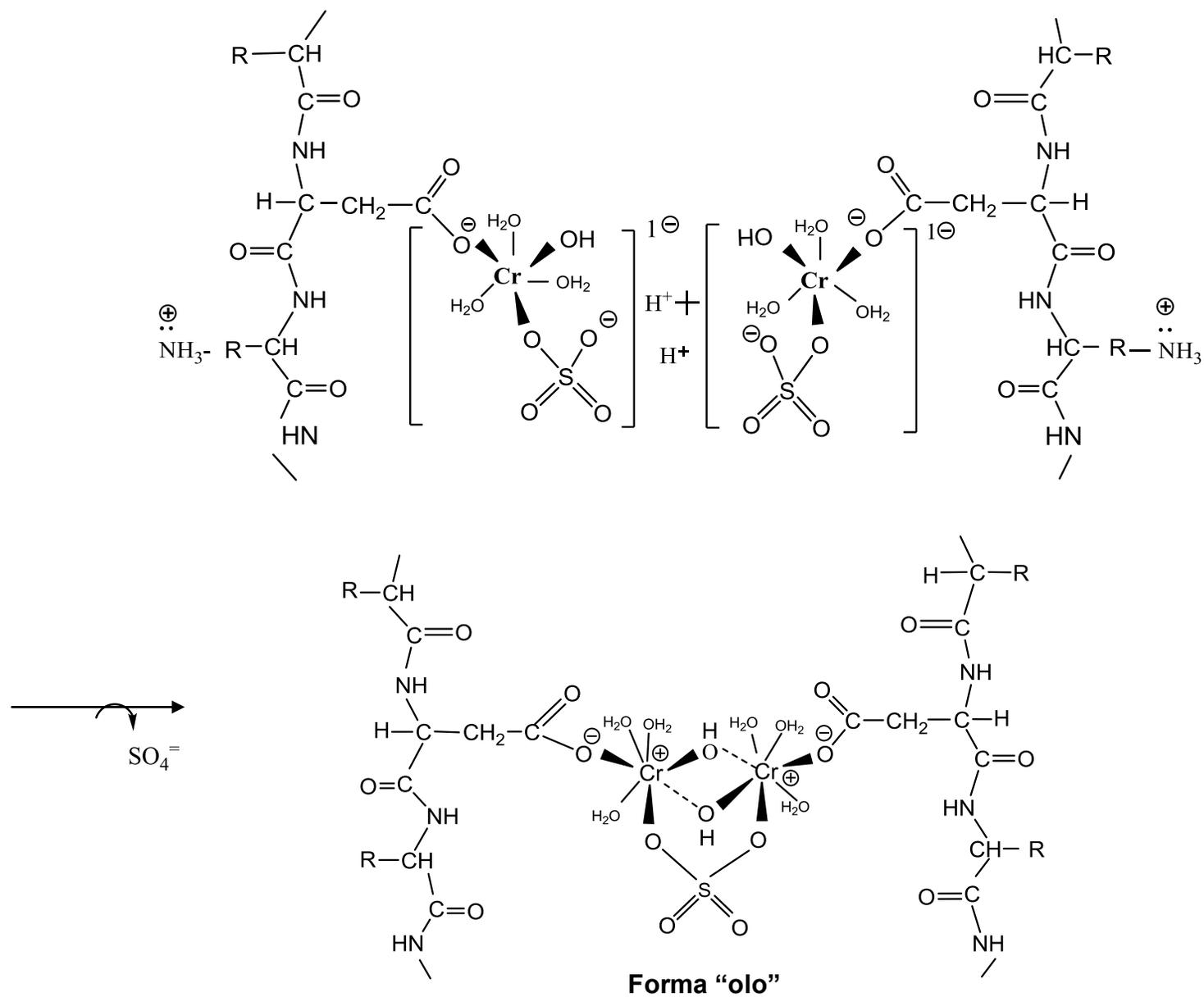


Figura 26. Estructura de la piel reaccionando con Sulfato Básico de Cromo al 33% Basicidad forma (olo) (hexacuo)

Forma (olo) (hexacuo)

Forma (oxo)

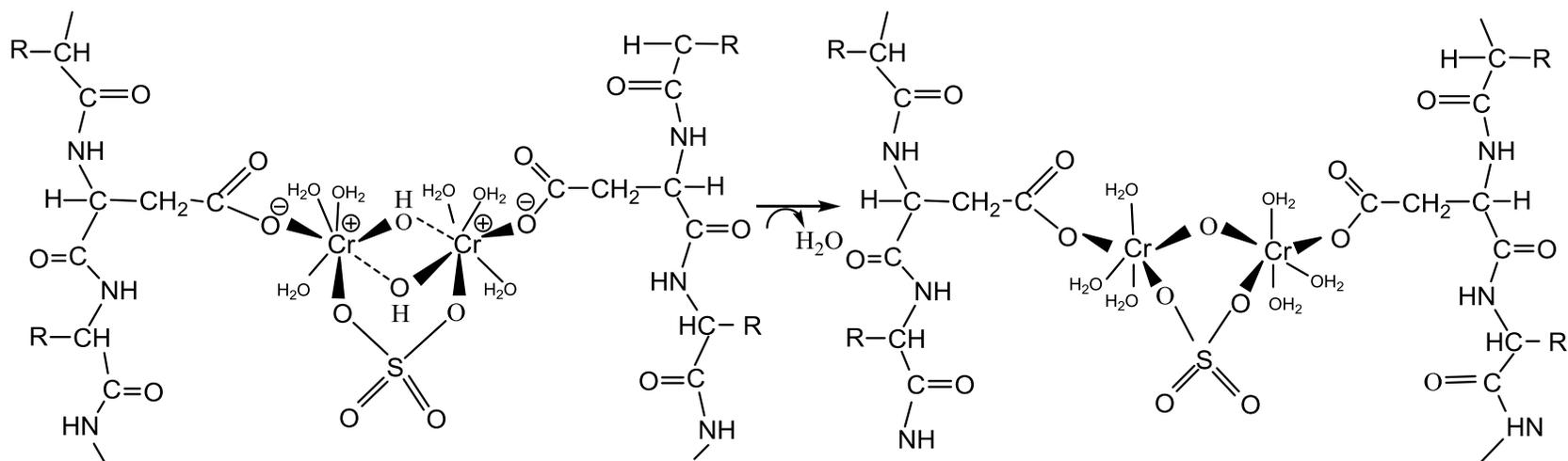


Figura 27. Estructura de la piel reaccionando con Sulfato Básico de Cromo al 33% Basicidad forma (oxo)

En el caso de la piel apelmbrada por el método Xipe, esta se encuentra a un pH alcalino, aproximadamente 10, es decir con la totalidad de los grupos carboxilo ionizados, como piel aniónica. En este estudio, para curtir estas pieles se siguió un procedimiento fuera de los métodos convencionales ya que el curtido se realizó a un pH alcalino. Se agregó directamente la solución de sulfato básico de cromo con 33% de basicidad a la piel alcalina, es decir, a la piel aniónica. Si bien este sulfato básico de cromo al 33% es una molécula de tamaño grande que por el procedimiento de curtido tradicional (en condiciones ácidas) no podría actuar, en este caso, con la piel apelmbrada con Xipe, la reacción ocurre muy rápidamente estabilizándose la proteína formando una red tridimensional.

La posibilidad de curtir una piel en condiciones alcalinas puede explicarse debido a la acción de la alta concentración de la solución salina en que se encuentra la piel aniónica. La presencia de numerosos iones sodio y cloruro, aunado a que los carboxilos se encuentran ionizados, provoca que las cadenas de colágeno se encuentren suficientemente separadas para que el complejo de cromo al 33% basicidad, no obstante su gran tamaño, pueda desplazarse al interior de las fibrillas de colágeno y reaccionar tanto con los grupos carboxilo externos como los que se encuentran en el interior de la piel, en una reacción notablemente rápida.

Por otro lado, la rapidez de esta reacción se debe probablemente a que el complejo de sulfato básico de cromo (33%) se encuentra ya formado y puede reaccionar directamente con los carboxilos de ionizados del colágeno en la piel aniónica y en este caso, no necesita de un tiempo de reposo como cuando se efectúa la reacción con pieles catiónicas que van alcalinizándose gradualmente y en ese caso, el sulfato básico de cromo (33%) requiere de un tiempo de reposo para que se forme.

8.3 OBSERVACIONES SOBRE LA CALIDAD DE LAS PIELES PROCESADAS CON EL METODO XIPE:

Al someter las pieles al proceso completo de curtido, fue posible identificar la presencia de defectos en las pieles asociados a ciertos comportamientos en las diferentes etapas del curtido. Se observó que un hinchamiento excesivo en la etapa de acondicionamiento generaba pieles débiles con problemas al curtido o con reacción lenta al cromo. Por otro lado, un hinchamiento reducido, resultaba en pieles muy delgadas, chatas y sin cuerpo. Con un deficiente tratamiento alcalino se produjeron pieles grasosas, en donde el exceso de grasa impide la reacción al cromo originando pieles duras y crudas con exceso de carne y grasa, con un deficiente descarnado que limita la reacción al cromo. Un tratamiento alcalino excesivo produjo una degradación de la estructura de la piel por el ataque del álcali generando una piel delgada, perforada y gelatinosa, con reacción lenta al cromo.

Uno de los defectos encontrados con un apelmado a baja presión osmótica fueron pieles muy hinchadas con exceso de grasa y álcali que originaban pieles débiles, perforadas en algunas zonas, sin capacidad de absorber grasa en la etapa de engrasado, con zonas oscuras después del teñido y en general con falta de cuerpo. El defecto con un apelmado a alta presión osmótica fue un hinchamiento reducido con una fuerte reacción de la proteína al cromo produciendo pieles rígidas, quebradizas, duras y con grandes dificultades para darle un acabado adecuado.

Respecto a la calidad de las pieles obtenidas al procesarlas usando el método Xipe, con las condiciones más apropiadas según el tipo de piel, se observó que en términos generales se obtenían pieles con una buena resistencia pero con menor flexibilidad. La flexibilidad de una piel curtida resulta del deslizamiento de las cadenas proteicas entre sí a pesar de los complejos de cromo que las mantienen unidas. Estas uniones deben ser por lo tanto no tan extensas para que limiten su

deslizamiento pero por otro lado, la capacidad de deslizamiento resulta también de la presencia de ciertas moléculas entre las cadenas proteicas que hagan una función de lubricante o de relleno *cuasi* inerte. Esta función la cumplen esencialmente las moléculas que se introducen durante el recurtido y el engrasado. Efectivamente se observó en los experimentos con distintos recurtientes, en particular al usar ácido tánico o quebracho, se producían pieles más elásticas, con mayor flexibilidad y soltura. Sería recomendable entonces experimentar con más recurtientes, y al mismo tiempo, variar las condiciones de recurtido para mejorar la flexibilidad del producto.

Otra posibilidad para mejorar la flexibilidad de las pieles sería modificando ligeramente el desengrasado usando concentraciones menores de sosa con tiempos mayores de procesamiento. De esta manera se buscaría disminuir la degradación de las cadenas proteicas y así preservar su longitud, pero buscando lograr una hidrólisis completa de la grasa presente en la piel, al emplear tiempos más prolongados de tratamiento alcalino.

9. CONCLUSIONES

Se puede concluir que el método Xipe no genera efluentes contaminantes tóxicos y el consumo de agua es mínimo con respecto a los procesos convencionales actuales. El principal cambio que se propone con este método es utilizar soluciones salinas y alcalinas en la etapa de ribera. El hidróxido de sodio tiene como función eliminar la grasa de la piel y producir cadenas de colágeno libres de grasas manteniendo las cadenas separadas debido a que los carboxilos se encuentran ionizados en toda la superficie de la piel. Finalmente se estabiliza la matriz proteica haciéndola reaccionar con un curtiente de cromo o aluminio. El consumo de agua con el método Xipe por tonelada de piel fresca es de 10m^3 los cuales son residuos salinos y alcalinos y a estos últimos se les agrega HCl para regenerar la solución salina a pH neutro y así poder reutilizar dicha solución salina para un nuevo lote de pieles. La alta concentración de NaCl que se usa en el proceso Xipe provoca que a través de los grupos carboxilos ionizados se mantenga la separación de las cadenas de colágeno y así sea posible que el $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)$ al 33% de Basicidad penetre al interior de la piel aún en las condiciones alcalinas en que se realiza esta etapa.

Con los experimentos realizados en este estudio fue posible establecer que el NaCl funciona como un regulador de hinchamiento osmótico y mantiene separadas las cadenas de colágeno regulando su distancia entre las fibras de colágeno. Por lo anterior, con pieles delgadas que representan un menor número de fibras de colágeno se requerirá una menor cantidad de iones cloro y sodio, es decir soluciones con menor grado Baumé. Por lo mismo, en el caso de pieles pesadas se necesitan mayores concentraciones de NaCl debido a que contiene mayor número de fibras de colágeno para que los iones cloro y sodio mantengan separadas las fibras de colágeno y así el complejo de cromo pueda interactuar con los grupos carboxilo de todas las fibras de colágeno de la piel para lograr un agotamiento total del complejo de cromo y obtener una piel de buena calidad.

Dentro de las otras ventajas que se logran con la aplicación del método Xipe aparte de reducir el consumo de agua es eliminar la etapa de pickle, es decir la acidificación de la piel aniónica con la consiguiente eliminación de sustancias químicas ya que el curtido de la piel se realiza en condiciones alcalinas. De esta manera se evita el uso de enmascarantes como ácido fórmico o sus sales. El tiempo de curtido es reducido drásticamente y se logra un cuero más lleno con flor fina, con mejor resistencia a la tracción y al desgarramiento y con un mínimo impacto ambiental debido al aprovechamiento total del cromo

Finalmente, fue posible lograr los objetivos y metas que se plantearon en esta investigación, se desarrolló una propuesta para el aprovechamiento de subproductos alimenticios como: pieles de pollo, pecado, res y conejo por medio de un proceso de curtido con bajo consumo de agua y sin efluentes contaminantes.

10. BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar Gallardo R. S., (1990) Curtido de Pieles de Diez Especies de Peces de la Costa Noreste de México, Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM
- Bhatnagar R.S., Rapaka R.S., (1977) Conformational properties of polypeptide models of collagen. *Advances in Experimental Medicine and Biology*. 86A, 491-507
- Bowes J.H., Kenten R.H., (1948) The amino-acid composition and titration curve of collagen. *Biochem. J.* **43(3):358–365**
- Brown E.M., Taylor M.M., (2003) Essential chromium. *Am. Leather Chem. Assoc.* 98, 408-414.
- Cassel J.M, McKenna E., (1954) Swelling of collagen and modified collagen. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 49, 553.
- Colección FAO: Producción y Sanidad animal., (1978) Técnicas de Curtición Rural, organización de las naciones unidas para la agricultura (FAO) (pp204)
- CONACYT-Universidad de Guadalajara, (1975) Proceso Xipe. Una nueva Tecnología para la preparación y curtido de pieles, Serie Estudios, México.
- Cordero Cordero, B. (2011) Tecnología de la Curtición. Cámara ecuatoriana del Libro. Cuenca Ecuador. Edición digital. ISBN 978-9942-03-650-6
- Covinton A.D., (1997) Modern Tanning Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 26, 111-126
- Crosby N.T., (1960) A concise account of our present knowledge of the structure and chemical constituents of collagen. *J. Soc. Leather Traders Chemists* 44, 551
- Del Cueto E., (1991) Trabajo de Ribera sin consumo de agua. XXI CONGRESO DE LA IUTOS. Barcelona, España.
- Gustavson K.H., (1956) *The Chemistry of Tanning Processes*. Academic Press. New York.
- Gustavson K.H., (1962) The chemistry of chrome tanning, past and present. *J. Soc. Leather Trades Chem.* 42, 46-75.
- Hoff J.E., Armstrong G.S., (1980) Hydrophobic interaction in tannin-proteins complexes. *J. Agric. Food Chem.* 28,394-398.
- Intec. Chile., (1998) Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. Curtiembre. Comisión nacional del medio ambiente - región metropolitana. Santiago de Chile. Chile
- Kazuaki T., (1981) Composition of Complexes in Chrome Tanning Liquors and its Effect on Heat Resistance. *Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido University.* 60(3) (PP 194-196)
- Lacera A. M., (1991) Curtición de Cueros y Pieles. Editorial Albatros, Argentina (pp. 32-214)

- Lehninger A.L., (1984) Bioquímica: las bases moleculares de la estructura y función. Omega, Barcelona.
- Maldonado Millan F., (1999) Contribución al estudio del efecto hidrofóbico en la proteína colagénica mediante su interacción con sustancias tensoactivas. Tesis de Doctorado, Facultad de Química. Universidad de Barcelona (pp 22-54)
- O'Flaherty F., Roddy W.T., Lollar .M.,(1958).The Chemistry and Technology of Leather ,VII. Reinhold, New York.
- Padilla González J., (1977) Curtido al Cromo de Pieles. Teoría general, Tesis de licenciatura, Facultad de Química.UNAM (pp 63-100)
- Ramachandran G., N, Sasisekharan V., (1968).Conformation of polypeptides and proteins. Adv. Protein Chem. 23, 283-437.
- Rapaka R.S., Nitecki D. E., Bhatnagar R.S., (1977). Strategies in the racemization free synthesis of polytripeptide models of collagen en Protein Crosslinking. Advances in Experimental Medicine and Biology. 86A, 473-490
- Salem G., Traub W., (1975) Conformational implications of aminoacid sequence regularities in collagen. FEBS Letters 51, 94-99.
- Stryer. L., (1985) Bioquímica, Editorial Reverté. 2a Edición

1. (<http://www.cueronet.com/>).
2. (<http://pieles-decorativos.webnode.es/historia/>)
3. (<http://www.euetii.upc.es/continguts/apunts/curtidos/master/aguas%20residuales/3%20cargas%20contaminantes.pdf>).
4. (<http://www.cueronet.com/flujoograma/engrase.htm>).
5. (<http://www.euetii.upc.es/continguts/apunts/curtidos/master/aguas%20residuales/3%20cargas%20contaminantes.pdf>)
6. (<http://www.euetii.upc.es/continguts/apunts/curtidos/master/aguas%20residuales/3%20cargas%20contaminantes.pdf>)