

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



86

28
311

CURTIDO AL CROMO DE PIELES
TEORIA GENERAL

T E S I S
Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a

JORGE PADILLA GONZALEZ

1 9 7 7



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.

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
SECRETARÍA DE CULTURA

CLAS. Tesis 1977
ADQ. MZ-313 316
FECHA _____
PROC. _____



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
SECRETARÍA DE CULTURA



QUIMICA

Presidente: JORGE SPAMER GARCIA CONDE.

Vocal: ENRIQUE GARCIA LOPEZ.

Secretario: LUIS MIRAMONTES CARDENAS RUIZ.

Primer Suplente: JOSE F. GUERRA RECASENS.

Segundo Suplente: CARLOS CASTAÑEDA ESTRADA.

Lugar de Desarrollo: QUIMICA CENTRAL DE MEXICO, S.A.
Km. 13.5 Carr. León-San Francisco.
San Francisco del Rincón, Gto.

IMPULSORA BUFALO, S.A.
Km. 5.8 Carr. León-San Francisco.
León, Guanajuato.

Sustentante: JORGE PADILLA GONZALEZ.

Asesor del Tema: ENRIQUE GARCIA LOPEZ.

A mi mujer, ADRIANA, con todo el amor
de que soy capaz.

A quienes con su ejemplo y
sacrificio me enseñaron el
camino de la voluntad y el
esfuerzo:
A MIS PADRES.

Con cariño, a mis hermanos

MARIA CRISTINA

CARLOS

ERNESTO

JUAN ANDRES.

Con el cariño de un hijo,
a mi tía
OFELIA GONZALEZ DEL CASTILLO.

A mis abuelos:

VICTORIA G. DE GONZALEZ DEL CASTILLO

JOSE PADILLA GARCIA.

A la memoria de mis abuelos:

MARGARITA VALDEPEÑA DE PADILLA

VICENTE GONZALEZ DEL CASTILLO.

A mi escuela.
A mis maestros
y compañeros.
A mis amigos.

A la memoria de EDMUND STIASNY.
A la memoria de CHAIM WEIZMANN.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION.

- ⊗ 1: ESTRUCTURA DE LOS CUEROS - I (Histología).
 - 1.1: Histología.
 - 1.2: Características de varios cueros.
- ⊗ 2: ESTRUCTURA DE LOS CUEROS - II (Química).
 - 2.1: Aminoácidos y proteínas.
 - 2.2: Queratinas.
 - 2.3: Colágeno.
 - 2.3.1: Gelatina.
 - 2.4: Elastina.
 - 2.5: Reticulina.
 - 2.6: Proteínas globulares.
 - 2.7: Albúminas y globulinas.
 - 2.8: Constituyentes no-proteicos del cuero.
 - 2.8.1: Lípidos.
 - 2.8.2: Carbohidratos de la piel.
 - 2.8.3: Enzimas.
 - 2.8.4: Vitaminas.
 - 2.8.5: Constituyentes minerales.
- ⊗ 3: OPERACIONES PREVIAS AL CURTIDO.
 - 3.1: Preservación o curado.
 - 3.2: Remojo y lavado.
 - 3.3: Depilado o pelambre.
 - 3.4: Desencalado.
 - 3.5: Rendido.
 - 3.6: Pickle.
 - 3.7: Diagrama de procesos previos al curtido al cromo.
- 4: CURTIDO AL CROMO - I.
 - 4.1: Química de las sales de cromo.
 - 4.2: Basicidad.
 - 4.3: Preparación de sales de cromo.
 - 4.4: Química y mecanismo del curtido al cromo.
 - 4.5: Punto isoeléctrico del curtido al cromo.

- 4.6: Secado.
- 5: CURTIDO AL CROMO - II.
 - 5.1: Consideraciones estequiométricas.
 - 5.2: Naturaleza del anión.
 - 5.3: Tamaño de partícula del complejo de cromo.
 - 5.4: Basicidad de la sal de cromo.
 - 5.5: Efecto de la concentración de la sal.
 - 5.6: La cinética del curtido al cromo.
 - 5.7: Efecto de la concentración de ión hidrógeno.
- 6: EFECTO DE SALES NEUTRAS Y AGENTES COMPLEJO-FORMANTES EN EL CURTIDO AL CROMO.
 - 6.1: El efecto de la sal neutra.
 - 6.1.1: Efecto del sulfato de sodio sobre los sulfatos básicos de cromo.
 - 6.1.2: Efecto del cloruro de sodio sobre los sulfatos básicos de cromo.
 - 6.2: El efecto de los agentes complejo-formantes.
 - 6.2.1: Ácidos monobásicos no conteniendo grupos reactivos orto
 - 6.2.2: Complejos oxalato.
 - 6.2.3: Enmascaramiento con algunos dicarboxilatos.
 - 6.2.4: Compuestos sulfito.
- 7: OTROS FACTORES DE IMPORTANCIA EN EL CURTIDO.
 - 7.1: Temperatura.
 - 7.2: El factor tiempo.
 - 7.3: Relación volumen de solución/peso de colágeno.
 - 7.4: El tratamiento previo del colágeno.
 - 7.4.1: Efecto del encalado.
 - 7.4.2.: Efecto del pretratamiento con enzimas.
 - 7.4.3: Efecto del pickle.
- 8: DIFUSION Y CINÉTICA EN EL CURTIDO AL CROMO.
 - 8.1: Distribución del cromo en el equilibrio.
 - 8.2: Cinética del curtido al cromo.
- 9: NEUTRALIZACIÓN Y RECURTIDO.
 - 9.1: Neutralización.

9.2: Recurtido.

9.2.1: Recurtido con taninos vegetales.

9.2.2: Recurtido con taninos sintéticos.

10: OPERACIONES POSTERIORES AL CURTIDO.

10.1: Esquema de los procesos posteriores al curtido.

10.2: Teñido de pieles.

10.3: Engrase.

10.4: Secado de pieles.

10.5: Operaciones de acabado.

11: PROPIEDADES DE LA PIEL CURTIDA AL CROMO.

11.1: Alargamiento y resistencia a la tensión.

11.2: Resistencia al desgarramiento por respunte.

11.3: Resistencia al desgarre en sección transversal.

11.4: Variabilidad de la resistencia con el área y dirección de un cuero.

11.5: Efecto del dividido sobre la resistencia.

11.6: Resistencia a la abrasión y el desgaste.

11.7: Compresibilidad.

11.8: Densidad.

11.9: Flexibilidad.

11.10: Fatiga flexural.

11.11: Resistencia al impacto.

11.12: Penetración del agua.

11.13: Conductividad térmica.

11.14: Calor específico.

11.15: Adsorción de vapor de agua.

11.16: Absorción de agua.

11.17: Permeabilidad al vapor de agua.

11.18: Estabilidad dimensional.

11.19: Deterioro.

11.20: Degradación por temperatura y humedad.

11.21: Efecto de la radiación gamma.

11.22: Otros tipos de deterioro.

BIBLIOGRAFIA.

"Debes tomar una piel de toro e intentar ablandarla con agua que contenga harina, "nisaba" pura, cerveza y vino. Después debes ponerla en grasa de toro enriquecida con aromas extraídos de las plantas y tratarla con harina de trigo, harina de "bitqa", harina de "kurru"; la pones en nueces de agallas, y en la piedra del país de los hititas y con esta piel puedes cubrir el metal de tu tambor."

(Inscripción en una table babilónica de piedra, del tiempo de Sargón II, hacia 721-705 a.C.)

INTRODUCCION

La manufactura de pieles es una de las actividades tecnológicas más antiguas, y se presenta como un descubrimiento empírico, admitida como el primer proceso industrial del hombre. Su uso en artículos útiles se remonta a épocas anteriores a la historia escrita, y para el hombre primitivo la manufactura de pieles llegó a ser en último caso una expresión de la contienda entre sus esfuerzos y las fuerzas destructoras de la naturaleza.

La destreza en el curtido de las pieles fué transmitida de padre a hijo, situación que no fué grandemente modificada con el advenimiento de la Revolución Industrial. La habilidad alcanzada por el curtidor se basaba en años de observación de las relaciones causa-efecto. Al principio del presente siglo, con la organización de entidades dedicadas a la investigación del cuero y la curtiduría, los científicos realizaron un esfuerzo para desarrollar teorías que explicaran el curtido práctico de los cueros. Estas teorías, científicas en esencia, no podían ser entonces utilizadas directamente, ya que el arte de los curtidores excedía con mucho el conocimiento científico aplicable en esa época. Todo ello originó con fusiones notables entre la gente dedicada de una u otra forma a la producción de pieles. Actualmente, con el desarrollo tan notable de la ciencia en todos sus órdenes, ha sido posible la ampliación del conocimiento y las perspectivas, a la par que en vista del desarrollo técnico y económico del campo bajo consideración, se ha hecho necesaria no sólo para el investigador y el científico, sino también para el ingeniero, el químico el técnico en curtiduría y el administrador de una tenería, la mejor comprensión posible de los fenómenos tanto teóricos como prácticos que de una manera u otra se ven involucrados en la producción comercial de pieles curtidas, a fin de lograr un aprovechamiento óptimo de los recursos disponibles de todo tipo.

Siendo (el curtido al cromo^o el método más importante económicamente, el proceso más estudiado, el más utilizado tanto en México como en el resto del mundo, y además porque implica fascinantes e importantes cuestiones desde el punto de vista de la química en general, aparece como el proceso de curtido cuyo estudio es más trascendente.) En la presente monografía

el estudio de tal proceso se ha orientado intencionalmente, en su carácter, hacia el aspecto teórico, en un intento por buscar en la esencia de las cosas, sin dejar de tocar facetas de tipo práctico, presentándose el trabajo realizado como un esfuerzo por exponer los puntos básicos del -- curtido al cromo, así como por ofrecer una vista panorámica de otros aspectos no estrictamente considerados como del curtido, pero que sí involucran su naturaleza en el proceso global de fabricación de pieles curtidas al cromo. Se ha dado también especial importancia a la comprensión de la estructura del cuero, por su trascendencia propia.

El intento general es el de alcanzar un conocimiento más científico del proceso considerado, desde el punto de vista teórico, y de estimular la búsqueda sistematizada de herramientas que permitan, paso a paso, la consecución de tecnologías propias que contribuyan al mejor desarrollo técnico, económico y social de la comunidad.

CAPITULO 1: ESTRUCTURA DE LOS CUEROS - I.

Para la manufactura de pieles curtidas es muy importante el conocimiento de la estructura de la piel animal, la histología del cuero animal fresco, y más aún, los cambios que ocurren cuando el cuero animal se transforma en piel curtida. Por lo tanto, sólo se tratará de la histología de las pieles de un modo relativamente breve, enfocándose más la atención - hacia aspectos tales como su estructura química, física y posteriormente, las propiedades del material.

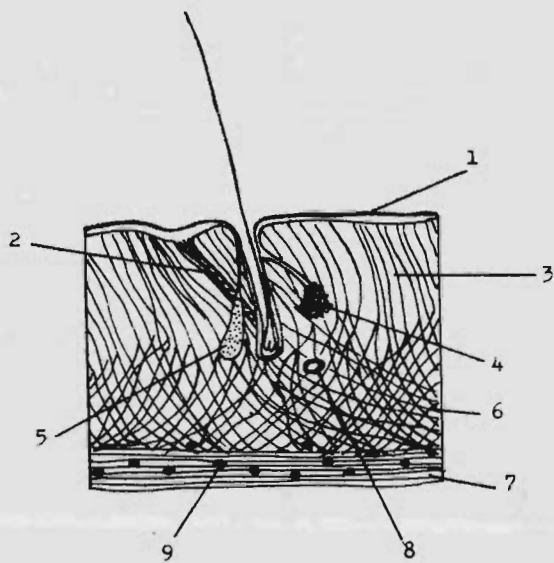
1.1: HISTOLOGIA:

La piel no es solamente una cubierta externa protectora, sino que también tiene otras funciones fisiológicas vitales, las cuales incluyen el mantenimiento de la temperatura corporal, la excreción de desechos del cuerpo, la protección contra daños físicos y bactericos, etc.. La función de protección es la más relevante, con respecto a las características físicas de la piel curtida ya terminada.

El área epidérmica es la porción del cuero que contiene el pelo, los folículos pilosos, la epidermis propiamente, y sus apéndices como: glándulas sebáceas y sudoríferas, rodeadas por una estructura de fibra colagínosa abultada (capa del "grano" ó "flor" de la piel).

El pelo varía en textura según el animal, pero su estructura es de carácter general. El pelo se compone de la cutícula, la corteza y la médula, considerando desde afuera hacia el centro del pelo. La cutícula es del mismo material que la capa córnea de la epidermis. La superficie de la epidermis se hunde en la dermis y forma una bolsa de aire, y la forra. La bolsa de aire y su forro forman el folículo, en el cual reposa la raíz del pelo. El pelo es principalmente queratina, una proteína que lleva átomos de azufre.

El tejido conectivo del folículo piloso se forma por la dermis, una estructura de sostén, consistente de fibras longitudinales, colagíneas y elásticas. La siguiente capa es de fibras gruesas y densas, orientadas circularmente, de tejido colaginoso. En el fondo del folículo piloso, la raíz del pelo se expande y tiene forma bulbosa. Todos los pelos son ejes cilíndricos alargados, pero el área transversal de los cilindros puede -



PIEL DE RES, SECCION TRANSVERSAL

- | | |
|---------------------------|--------------|
| (1): Epidermis. | (6): Corium. |
| (2): Músculo pilierector. | (7): Carne. |
| (3): Capa de la flor. | (8): Vena. |
| (4): Glándula sebácea. | (9): Grasa. |
| (5): Glándula sudorífera. | |

FIGURA # 1.1

variar. En pelos muy rectos, la circunferencia del eje es invariablemente circular; pero en aquellos que son crespos, la circunferencia es oval.

La parte expandida del folículo tiene una incisión en su superficie inferior, para sostener un vaso capilar sanguíneo. La parte del folículo cercana al pelo es una envaginación de la epidermis, y tiene un punto de conexión firme con el bulbo y la raíz del pelo. La raíz que queda arriba del bulbo tiene una serie de células en su cutícula, sobrepuestas, y el folículo las tiene similares, entrecerrándose con el pelo para mantenerlo firme en su lugar.

La epidermis se conoce como epitelio estratificado, pues se compone de cuatro estratos: (desde arriba hacia abajo): stratum corneum, stratum lucidum, stratum granulosum y stratum germinativum. Este último estrato, el más bajo, está en contacto directo con la dermis, conectado a ella por pequeños capilares. Cuando ésta capa se elimina totalmente del cuerpo, la llamada membrana basal se deja para formar la superficie de la flor de la piel. Las células de esta capa, al reproducirse, avanzan hacia el extremo, y por la escasa substancia intracelular, su nutrición es débil.

Mientras más alejadas del derma están las células, sus cambios metabólicos son mayores por la carencia de alimento, y hay una capa donde los cambios degenerativos aparecen como gránulos en las células: es el stratum granulosum. Se compone de una ó más hileras de células, en contacto directo con el stratum germinativum. Al alejarse las células de los capilares, cambian los gránulos y llegan a ser transparentes, formando una capa clara, el stratum lucidum.

Al encontrarse más lejos aún las células de los capilares, sufren deshidratación, y se endurecen. Esta capa, la más externa de la piel, es el stratum corneum, con células sujetas a continuo deterioro debido al desgaste y lesiones. Como la epidermis está conectada muy flojamente a la dermis en un ser vivo, Felsher (34) observó la facilidad de separación del corium por medio de los ácidos, las bases y el tiocianato de sodio (Na SCN). Puede tratarse la separación, en algunos cueros, por escaldado, aunque pudiese provocarse algún deterioro (53, 150).

Asociadas al pelo existen glándulas sebáceas que se encuentran en la parte inferior de la dermis. El ducto excretorio de la glándula desemboca

ca en el folículo capilar, sobre el eje del pelo. Las glándulas se componen de láminas de células estratificadas de la epidermis, que sufren una degeneración grasosa para formar la secreción grasa de las glándulas. Estas lubrican las células pilíferas y el stratum corneum de la dermis. La contracción de los músculos erectores del pelo regula la liberación de aceites dentro del folículo y al esparcirse tal material a través de la epidermis, la superficie de la piel se hace resistente y así ayuda a regular su temperatura. El efecto se nota cuando se intenta remojar cuero salado. El aceite presente puede actuar como una barrera contra el agua durante esta operación.

Las glándulas sudoríferas están en la base de la raíz del pelo, generalmente debajo o al frente del bulbo piloso. Son tubulares y parecen un "tirabuzón". La porción secretora tiene la apariencia de un tubo cilíndrico que vacía su producto en el borde superior del folículo piloso. La pared exterior de la glándula es una membrana de tejido conectivo, mientras que los elementos celulares del interior de la membrana contienen núcleos alargados. La secreción de estas glándulas es un líquido acuoso que contiene sales, lípidos y materias nitrogenadas. La cantidad de secreción depende de la actividad del animal y de sus reacciones térmicas. Una de las substancias nitrogenadas secretadas por estas glándulas es la urea ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$), (96). La evaporación de la humedad de la transpiración provoca un descenso en la temperatura corporal. Por medio de un balance adecuado de las velocidades de secreción entre las glándulas sebáceas y sudoríferas, se controla la cantidad de humedad evaporada, y la temperatura corporal se mantiene dentro de límites muy estrechos.

El tejido fibroso del área epidérmica se compone de bultos de fibras colágenas, de fibras de tejido elástico, reticular y nervioso. Los conglomerados fibrosos del tejido conectivo en el área epidérmica son pequeños con respecto a los del corium y corren más ó menos paralelos al costado del pelo, rodeando cada folículo en una red como canasta. En esta área la estructura fibrosa es normalmente de naturaleza muy fina. Directamente debajo de la caps de la raíz del pelo, la estructura es menos ordenada, con un ángulo de ondulación de casi 45°; los conglomerados fibrosos se entrelazan para formar la superficie final de la flor en la piel terminada. Su coeficiente de hinchamiento es diferente al del área del corium. La estructura en esta parte es densa, pesada y enredada. Cerca de las capas más internas de la piel, el patrón de las fibras tiende-

a ser horizontal, y las más largas corren casi paralelas a la superficie del cuero. La red de fibras colágenas, teniendo una flor fina en la superficie, y las fibras pesadas y apretadas de la parte media, dan al cuero sus propiedades de aptitud para la fabricación de piel curtida. La finura y textura de estas fibras dan a las pieles sus propiedades únicas de belleza y utilidad.

El tejido elástico se encuentra en forma de redes de fibras ramificadas rodeando cada folículo piloso en toda su longitud, siendo más numerosas a la altura de la glándula sebácea. Estas fibras son muy delicadas. La distribución de la red elástica y su reacción al curtido, indican su gran influencia sobre la configuración de la flor de la piel, fortaleciéndola, lo cual se refiere como el "quiebre".

El músculo erector del pelo consta de células, de fibras musculares planas o estriadas, en forma de una unidad alargada y cilíndrica. Se conecta con su sitio de anclaje por medio de redes de fibras elásticas, y se extiende desde el bulbo de la raíz pilosa, en ángulo con el extremo anterior del próximo pelo, en un punto ligeramente debajo de la epidermis. Cuando este músculo se contrae, el eje del pelo se traslada desde su posición inclinada a otra más vertical. El efecto causa una presión en la base de la glándula sebácea, con la consiguiente excreción de grasa. Este músculo no está controlado por la voluntad del animal, y es útil también para sostener el pelo en su lugar, dar protección y apariencia de mayor tamaño al animal en brances de peligro.

Los músculos en los cueros son de relativamente poca importancia en la fabricación de pieles, y deben ser eliminados química ó físicamente durante el proceso.

Los vasos sanguíneos del área epidérmica constan de pequeñas arterias, venas y capilares. Findlay y Yang (35) encontraron, por microscopía, una estrecha relación entre la distribución de los capilares y el número de folículos pilosos en un área determinada. Como ya se mencionó, el bulbo de cada pelo está provisto de un pequeño capilar. Los capilares ó vasos sanguíneos alcanzan el borde del stratum germinativum de la epidermis y sus accesorios. Las arterias que originan estos capilares son más ó menos pequeñas en el área epidérmica; después de que la sangre sale de los capilares, entre en venillas en esta área. Estando las venas compuestas sólo por colágeno, se debilitan cuando ha muerto el animal y

son difíciles de ver. Como las arterias no sólo contienen colágeno, sino también tejido elástico, no se debilitan y son fácilmente identificables. Aunque las terminales nerviosas, que acaban en la capa germinativa, son delicadas y difíciles de identificar, no causan problemas en el curtido.

El área del corium es la principal del cuero y es responsable de muchas características de la piel terminada. Consta de conglomerados de fibras colaginosas que sostienen tejidos fibrosos reticulares, blastomas fibrosos, vasos sanguíneos y tejido nervioso. Las fibras colaginosas son de longitud indeterminada, considerándose por tanto continuas. Las fibras individuales miden alrededor de 3 micras (96)D. Las fibras colaginosas son muy suaves y flexibles estando secas, ofreciendo considerable resistencia a las fuerzas tensores. Sin ser elásticas en sí, cuando están en forma de conglomerados fibrosos muestran propiedades de extensión al ser alineadas.

El ángulo de ondulación de los conglomerados fibrosos a través del corium es muy importante en la selección final del área del cuero que será piel curtida. Este ángulo no es muy uniforme en todas las zonas anatómicas del animal. En la ternera, es mayor el ángulo en los conglomerados que se entrelazan en la región de las curvas, que en los hombros ó cuartos delanteros, siendo aquí los conglomerados casi paralelos a la flor y a las superficies carnosas en el cuello y vientre (96).

1.2: CARACTERISTICAS DE VARIOS CUEROS:

Los cueros varían en su estructura dependiendo de los hábitos de vida del animal, de la época del año, la edad, el sexo, la alimentación y de las características propias de cada tipo de animal. >

* GANADO VACUNO: En este caso, la protección proviene del pelo y de una estructura moderadamente pesada del cuero. La fibra es más pesada en las áreas dorsales que en las abdominales y el pelo es más largo. Cerca del 80 % del grosor total del cuero es de conglomerados pesados de fibras colaginosas entrelazadas. La presencia de músculos, glándulas y folículos en la capa superior de la dermis le dé un aspecto diferente al de la parte inferior. Conviene notar que la dermis se divide en dos capas diferentes: la estructura de la capa inferior (reticular) determina las propiedades físicas del cuero, y la de la capa superior (termostá--

tica) determina la apariencia de la piel. Es notable que esta capa sea casi tan gruesa en un cuero grande como en uno pequeño; en los cueros más delgados y aún en las partes más gruesas de un mismo cuero, esta capa ocupa una proporción mayor del grosor total.

Hay ganado vacuno de carne y de ordeño. El primer tipo es alimentado con una dieta elevada en proteínas, resultando ello en depósitos pesados de grasa en el cuero y un cambio en la orientación de la fibra. El ganado lechero es mantenido en condiciones menos severas, protegido en establos, y su dieta ayuda a la producción de leche; sus cueros son más suaves, delgados y cortos que los del ganado de carne, conteniendo además menos grasa.

* BECERRO: La relación entre los cueros de res y de becerro es primariamente de tamaño. Se ha probado que el cuero de becerro tiene el mismo número de folículos pilosos que el cuero de res adulta (156), siendo la diferencia principal entre ambos, estructuralmente, la finura de la flor.

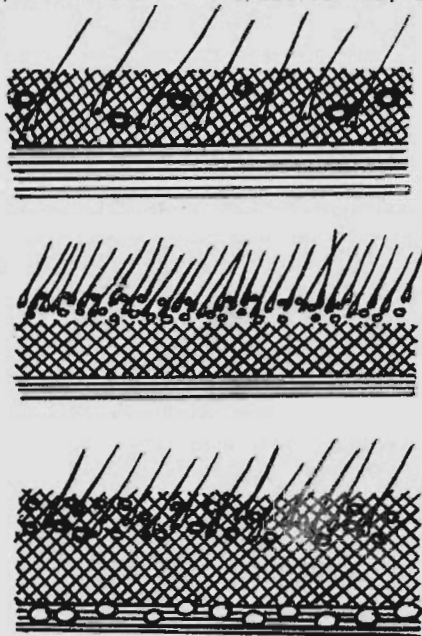
En el becerro los folículos pilosos y los bultos colaginosos son más pequeños, y los folículos se aprietan más entre sí, dando como resultado una estructura muy fina comparada con el cuero de res, y por tanto sirve para fabricar las pieles de más alta calidad. En el becerro el área epidérmica represente al menos la mitad del grosor total del pelo.

Es notable el mayor grosor relativo de la capa termostática en el becerro, teniendo mayor importancia su estructura que en su similar de res. El cuero de becerro es más usado para vestimenta y otros artículos donde se evalúa la fineza en la apariencia de la superficie de la flor, mientras que al de res se usa más para suela, cinturones y arneses.

* OVEJA: Como la oveja es protegida en primera instancia por la lana, siendo este su principal producto, y tendiendo la alimentación selectiva a mejorarla, la función del cuero viene a ser más de soporte para el crecimiento de la lana que de protección en sí. El área epidérmica de la piel de oveja constituye cerca del 50 % del grosor total. En una sección transversal de este cuero, son visibles gran número de células grasas cuyo aceite lubrica la lana. Las fibras colaginosas son muy delgadas, no muy entrelazadas, y tienden a correr paralelas a la superficie del cuero. En la capa termostática hay muchas glándulas sudoríferas y células grasas; esto, además de que el cuero es muy abierto, poroso y -

de escasa fibra estructural, resulta en una debilidad física de la piel en esta zona.

- CABRA: Este cuero es en varios aspectos intermedio entre los de oveja y becerro: las fibras son más firmes que en la oveja; en sección transversal, su pelo es similar en estructura al de becerro, pero las glándulas aceítíferas son similares a las del cuero de oveja. Como el becerro, la cabra posee folículos rectos y por lo tanto, pelo recto, siendo la superficie del cuero de cabra mucho más áspera que la de becerro. Comparado con la oveja, el cuero de cabra tiene una estructura fibrosa más densa, aunque de dimensiones y ondulaciones similares, y su superficie es menos porosa. Debido a que las fibras colaginosas corren casi paralelas a la superficie, este tipo de cuero posee en su parte más sólida una suavidad encontrada solamente en los flancos del cuero del becerro. La naturaleza áspera de la fibra del cuero de cabra permite su uso en un tipo más durable de aplicaciones, en la fabricación de guantes y calzado.



Como lo muestra la figura 1.2, en forma estilizada, en comparación estructural:

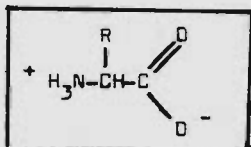
- Cabra: Menos pelo y grasa que la piel de oveja; estructura más firme y compacta.
- Oveja: Muchas glándulas grasas y raíces pilosas; piel de tipo abierto.
- Vacuno: Grasas cerca de la raíz del pelo y del lado de la carne; estructura más áspera que la de la oveja, pero más abierta que en la cabra.

Figure 1.2: COMPARACION ESTRUCTURAL ESTILIZADA DE CUEROS.

* **CERDO:** Cuero de relativamente poco pelo, de folículos normalmente mayores y de diámetro del pelo más grande que en la res, extendiéndose -- las raíces pilosas hasta el tejido adiposo graso. Las células grasas se extienden aún hasta la capa termostática. La epidermis es muy áspera e irregular en su aperiencia. Los bultos fibrosos se entrelazan a través del área epidérmica con un ángulo de ondulación bajo, pero son muy compactos. No hay corium, siendo reemplazado por agregados celulares grasos difíciles de eliminar en la tenería. El fondo del folículo piloso está muy cerca de la superficie interior del cuero; luego, este tipo de cuero es esencialmente poroso, dotado de agujeritos debidos a los folícu-- los.

* **GANADO CABALLAR:** El cuero de este ganado posee en su área epidérmica el mismo patrón general que el de res, pero los folículos pilosos son -- más pequeños. El área del corium tiene una estructura entretrejida en -- forme algo floja, pero similar a la de res, de los bultos fibrosos. La parte frontal posee en ésta área un cuero relativamente ligero, no muy diferente de algunos tipos de cabra, a pesar de una formación densa de pelo. En la parte superior de los cuartos traseros el cuero es mucho -- más grueso; sobre estos cuartos y en el centro de la fibra del cuero, -- existe una red cerrada de fibras, conocida como el "hueso" por los curtidores, y que es la parte más densa del anco. Esta parte es de donde -- provienen las pieles genuinas cordovan.

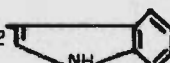
* **REPTILES:** Siendo los reptiles animales de sangre fría, sus pieles no tienen función termostática, están desposeídas de pelo y de glándulas -- grasas. Tienen un corium compuesto de una ondulación acanastada de bul-- tos fibrosos, corriendo paralelos a la flor y a la carne, y unidos en-- tre sí por otros bultos fibrosos verticales.



los aminoácidos más comunes son:

- 1): Glicina (ácido aminoacético):
grupo (R) = H (átomo de hidrógeno).
- 2): Alanina (ácido alfa-amino-propiónico):
grupo (R) = (-CH₃): metilo.
- 3): Valina (ácido alfa-amino-isovalérico):
grupo (R) = (-CH-(CH₃)₂): hidrocarburo alifático.
- 4): Leucina (ácido alfa-amino-isocaproico):
grupo (R) = (-CH₂-CH-(CH₃)₂): hidrocarburo alifático.
- 5): Isoleucina (ácido alfa-amino-beta-metil-beta-etil-propiónico):
grupo (R) = (-CH-(CH₃)-CH₂-CH₃): hidrocarburo alifático.

Los anteriores son ácidos monoaminomonocarboxílicos alifáticos. Los siguientes son aminoácidos aromáticos; por simplificación, se representa un anillo bencénico por el símbolo: \emptyset .

- 6): Fenilalanina (ácido beta-fenil-alfa-aminopropiónico):
Grupo (R) = (-CH₂- \emptyset): hidrocarburo aromático.
- 7): Tirosina (p-hidroxifenil-alanina):
grupo (R) = (-CH₂- \emptyset -OH): fenol.
- 8): Triptófano (ácido alfa-amino-beta-3-indolpropiónico):
grupo (R) = (-CH₂-): anillo heterocíclico aromático.

co aromático.

Los siguientes son hidroxiaminoácidos:

- 9): Serina (ácido beta-hidroxi-alfa-aminopropiónico):
grupo (R) = (-CH₂-OH): alcohol.
- 10): Treonina (ácido beta-hidroxi-alfa-aminobutírico):
grupo (R) = (-CH - CH₃): alcohol.
 |
 OH

Los dos siguientes son aminoácidos ácidos o dicarboxílicos:

11): Acido aspártico (ácido alfa-aminosuccínico):

grupo (R) = $(-\text{CH}_2-\text{COOH})$: ácido.

12): Acido glutámico (ácido alfa-aminoglutarico):

grupo (R) = $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH})$: ácido.

Aminoácidos del tipo amida de ácido:

13): Asparagine (amida del ácido spártico):

grupo (R) = $(-\text{CH}_2-\text{CO:NH}_2)$: amida.

14): Glutamina (amida del ácido glutámico):

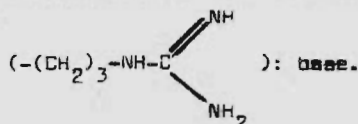
grupo (R) = $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO:NH}_2)$: amida.

15): Lisina (ácido alfa-eta-diamino-caprónico):

grupo (R) = $(-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2)$: base.

16): Arginina (ácido delta-guanidil-alfa-aminovalérico):

grupo (R) =



17): Histidina (ácido alfa-amino-5-imidazol-propiónico):

grupo (R) = $(-\text{CH}_2-$  $)$: base débil.

18): Hidroxilisina (ácido alfa-eta-diamino-hidroxiceprónico):

grupo (R) = $(-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{NH}_2)$: base;

Aminoácidos conteniendo azufre:

19): Metionina (ácido gama-metiltiol-alfa-aminobutírico):

grupo (R) = $(-\text{CH}_2-\text{SCH}_3)$: tioéter.

20): Cistina (ácido beta-tio-alfa-aminocaprónico):

grupo (R) = $(-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-)$: puente disulfuro.

21): Cisteína (ácido beta-tio-alfa-aminopropiónico):

grupo (R) = $(-\text{CH}_2-\text{SH})$: tiol.

Iminoácidos:

22): Prolina (ácido pirrolidina-alfa-carboxílico):

grupo (R) = $(\dots\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots)$: anillo pirrolidina.

23): Hidroxiprolina (ácido gama-hidroxi-pirrolidina-alfa-carboxílico):

grupo (R) = $(\dots\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\dots)$: anillo hidroxipirrolidina.

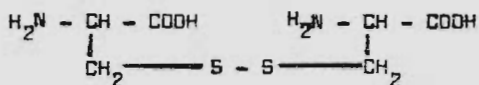
Además hay otros aminoácidos no usuales, entre ellos: beta-alanina, -- fosfoserina, ergotionina, ornitina, citrulina, homocisteína, etc..

Cuando los aminoácidos forman una cadena linear polipéptida, sus diferentes grupos (R) se proyectan a los lados de la cadena principal, casi a ángulos rectos con respecto a la dirección de la cadena; son las cadenas laterales cuya naturaleza confiere a la proteína individual sus propiedades químicas particulares.

El peso molecular total de una proteína, libre de agua, dividido entre el número total de residuos presentes, da su "peso promedio de residuo", que está entre 100 y 120 para la mayoría de las proteínas (96). En una proteína, el residuo terminal ($-\text{CO}.\text{CHR}.\text{NH}_2$) es el residuo N-terminal, y el otro ($-\text{NH}.\text{CHR}.\text{COOH}$) es el residuo C-terminal. Los métodos de identificación de estos residuos han permitido la determinación de la secuencia de residuos aminoácidos.

ENLACES: Las cadenas polipéptidas constan de aminoácidos covalentemente unidos. Las interacciones de las cadenas entre sí son de cuatro tipos:

1: Enlaces covalentes: Interacción entre dos átomos al compartir ambos un par electrónico, como en la unión mutua de dos cadenas de polipéptidos, o de dos porciones de una cadena polipéptida en una configuración-doblada, como por ejemplo en la cistina:

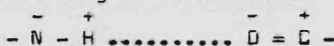


Estos enlaces no se rompen fácilmente, pero por reducción pueden convertirse en grupos sulfhidrilos (separación de dos cadenas de polipéptidos o un despliegue de una sola cadena).

2: Enlaces iónicos o electrovalentes: Se deben a grupos con carga eléctrica, proyectándose de las cadenas principales de polipéptidos en cadenas laterales; son grupos polares con carácter ácido o básico. El grado y el tipo de carga varían con el pH. La atracción entre grupos opuestos es de tipo coulombico. Se han encontrado uniones de esta clase sobre todo en proteínas de tipo fibroso.

3: Fuerzas de Van der Waals: Se deben a la mutua atracción de cadenas laterales de hidrocarburos no-polares, de aminoácidos. La energía de estas fuerzas no es muy grande (aproximadamente 1 kcal/mol)(80). Se originan por la polarización mutua de dos átomos cualesquiera que se aproximen lo suficiente entre sí, y se determinan por la distribución de electrones en torno de ambos átomos.

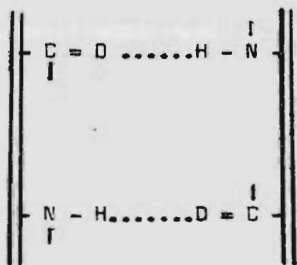
4: Puentes de hidrógeno: Resultan de dos átomos electronegativos que -- comparten un átomo de hidrógeno entre ellos:



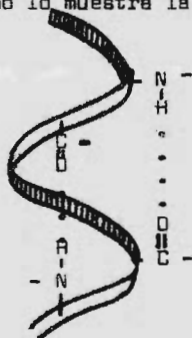
El átomo de hidrógeno está formalmente unido por covalencia con uno de los átomos electronegativos. Estos puentes son de naturaleza electrostática y su energía es de menos de 10 kcal/mol (80), pero como en una molécula de proteína hay muchos enlaces péptidos, los enlaces de hidrógeno adquieren gran importancia en la estabilización de la estructura tridimensional de la molécula, de dos maneras:

a): uniendo dos cadenas de polipéptidos.

b): manteniendo secciones de la misma cadena polipéptica en una orientación espacial específica, como lo muestra la figura 2.1:



(a)



(b)

Figura 2.1.

Puede haber efectos estereónicos, causados por la presencia de un residuo de aminoácidos en cadenas laterales voluminosas, lo cual podría impedir el acercamiento de otros grupos o cadenas.

CONFIGURACION DE CADENAS POLIPEPTIDAS: Convencionalmente se piensa que las cadenas polipépticas contienen solamente enlaces covalentes simples

a lo largo de su eje principal, sobre el cual es posible la libre rotación, y en ausencia de restricciones son también posibles una gran variedad de configuraciones. Para determinar los ordenamientos posibles es necesario conocer los ángulos y distancias de los enlaces, y las distancias entre los diversos grupos. El método de difracción de rayos-X es útil para este fin (96).

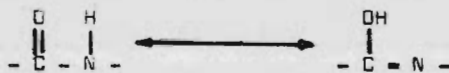
Cuando un cristal es irradiado con un haz de rayos-X paralelos y monocromáticos, éstos son dispersados por electrones, siendo el grado de dispersión proporcional a la densidad electrónica en un punto dado de la molécula. Como un cristal es esencialmente una estructura tridimensional periódicamente repetida, una trama de la densidad electrónica a lo largo de su eje es también periódica y su análisis dará una serie de armónicos. El diagrama de difracción completo de una proteína cristalina consiste en una ordenación tridimensional regular de puntos, de la cual pueden entresacarse cada uno de los planos por medio de una fotografía de rayos-X. Cada uno de los puntos del diagrama de difracción corresponde a una suma de ondas componentes de la distribución de densidad electrónica de ese cristal, que se repite periódicamente. Cada onda tiene una amplitud A característica, una longitud de onda λ y una fase.

Otra herramienta útil y moderna para el estudio de estructuras ha sido la investigación por espectros infrarrojos (96). Los átomos de moléculas por arriba del cero absoluto están en oscilación continua sobre posiciones de equilibrio. En moléculas poliatómicas esta vibración puede efectuarse de diferentes modos, cada uno con una frecuencia característica. Entonces, en un grupo atómico particular, tal como el $>NH$, el átomo H puede vibrar a lo largo de la dirección de la unión interatómica; en otro modo vibracional, puede hacerlo perpendicularmente al eje. Estas oscilaciones están en el rango de frecuencia de la porción infrarroja del espectro electromagnético, e implican un cambio en el momento dipolo, que absorberá la porción de la radiación infrarroja incidente que posee la misma frecuencia de la vibración atómica. La medición del espectro infrarrojo de absorción de un cristal dará una curva con picos característicos de absorción, a frecuencias que pueden asociarse con modos definidos de vibración de los agrupamientos químicos específicos.

En su aplicación al estudio estructural de las proteínas, el espectro del infrarrojo cercano (frecuencia = $3500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) produce picos de absorción de vibraciones de los grupos CO, NH, CH. El infrarrojo lejano (números de ondas menores a 1500 cm^{-1}) se asocia a vibraciones en los enlaces de las porciones de hidrocarburos de las cadenas laterales.

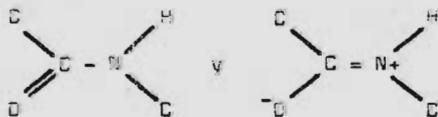
POSTULADOS PAULING-COREY: El criterio de estructuración de polipéptidos propuesto por Pauling, Corey y Branson (113) en 1951, es actualmente aceptado. La cadena principal del polipéptido semeja un enrollamiento en espiral, interviniendo en él átomos N y C, y cadenas laterales con residuos (R). La espiral mantiene su estructura gracias a los enlaces de hidrógeno. Los postulados Pauling-Corey pueden establecerse:

a): Las distancias y ángulos de enlaces interatómicos deben ser, dentro de límites estrechos, similares a los de aminoácidos, sea cual fuere el aminoácido particular involucrado en el enlace del péptido: 1.24 angstroms para la distancia C-O, y 1.32 angstroms para la C-N. Como el radio del doble enlace covalente es 1.21 angstroms promedio, y el radio medio de enlace sencillo es 1.47 angstroms, el enlace C-N posee un 40 % de carácter de doble enlace, y el C-O un 60 %, a causa de resonancia:



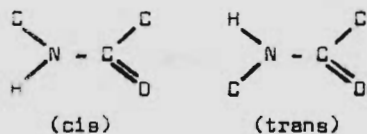
b): Todos los residuos aminoácidos deben ser equivalentes en sentido cristalográfico, o sea, debe ser posible convertir cada residuo en cualquier otro, por operación de los elementos de simetría apropiados.

c): El grupo amida es planar. Esta condición tiene su base teórica en la resonancia entre:



Una rotación sobre la unión C-N (40 % doble enlace) de unos pocos grados, impone una deformación considerable a la estructura. La configuración en la cual todos los átomos alrededor de ésta unión estén en el mismo plano, puede esperarse de máxima estabilidad. Los análisis estructu-

turales de formas cristalinas en péptidos simples y similares, dan evidencia de ello. Hay dos configuraciones posibles para el agrupamiento -plener: cis y trans.



Se ha acumulado mucha evidencia acerca de que la configuración trans es mucho más estable que la cis, y así se considera para las estructuras de cadenas polipépticas.

d): Cada residuo debe formar un enlace de hidrógeno $\text{NH}\dots\text{O}$ lineal, siendo la distancia entre átomos N y O de aproximadamente 2.72 angstroms, y siendo el ángulo formado por el vector $\text{H}\dots\text{O}$ y la unión NH , no mayor de 30° . Estos enlaces pueden existir dentro de una misma cadena helicoidal, o entre residuos de cadenas principales adyacentes; ya sea en cadenas paralelas o antiparalelas (figura 2.3). En la figura 2.2, se muestran las dimensiones fundamentales de cadenas, por análisis de rayos-X, de aminoácidos y péptidos simples.

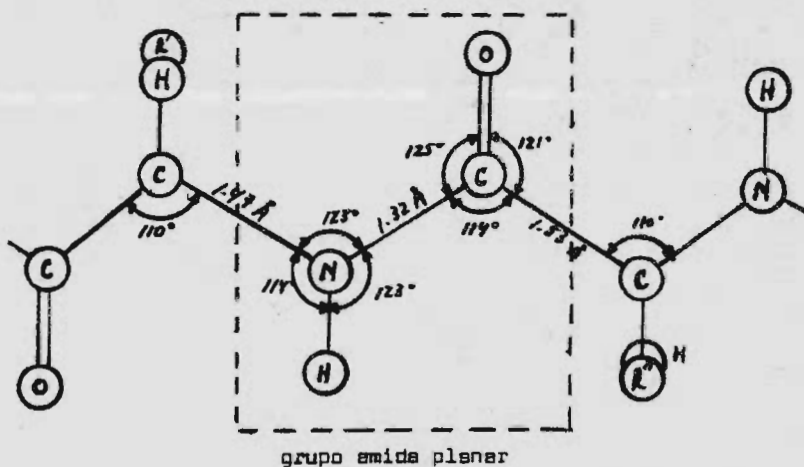


Figura 2.2

En la figura 2.3 se esquematiza, en forma simple, una estructura de la "hélice alfa", propuesta por Pauling y Corey (113). A continuación se -

enumeran los rasgos más importantes de esta estructura.

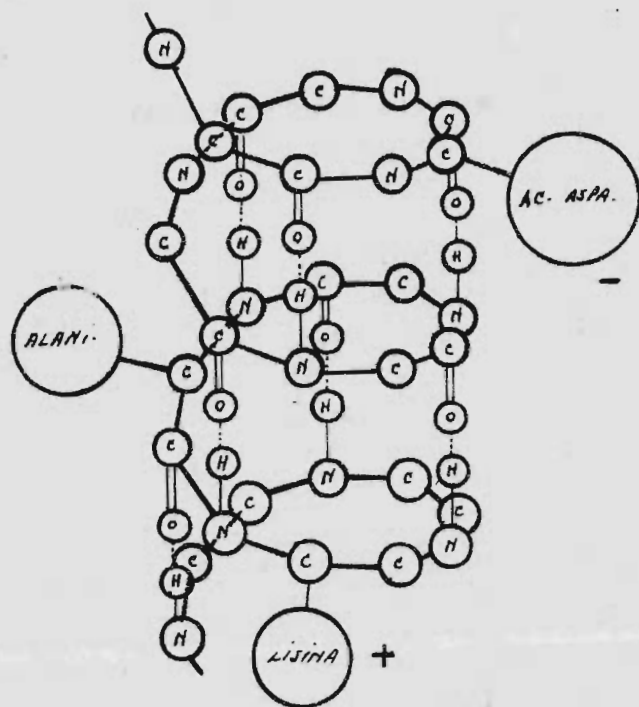


Figura 2.3

* Cada grupo NH está conectado a un grupo C=O por un enlace de hidrógeno, a una distancia equivalente a tres residuos aminoácidos: $R=3$.

* Cada residuo aminoácido dista de 1.47 a 1.53 angstroms del residuo siguiente, y la hélice da una vuelta completa por cada 3.6 a 3.7 residuos. La hélice alfa es sólo una de las muchas hélices diferentes posibles, y está determinada por el número de residuos por vuelta; $n = 3.6-3.7$.

* La distancia vertical L a lo largo del eje, desde un punto de vista correspondiente directamente por encima de él, es de alrededor de $L=5.44 = 3.6 \times 1.5$, y se llama al "paso de la hélice".

* Con $n = 3.6$ residuos por vuelta, cinco vueltas corresponden a 18 residuos, lo que da un intervalo, en repetición, de 27 angstroms (aproximadamente 1.5×18), que se ha encontrado en diagramas de difracción de fibras de poliaminocidos de ciertas clases. Hay dos formas de enrollamiento de hélice: giro a mano derecha y giro a mano izquierda. Se ha -- mostrado que la primera es la más estable (96).

* Longitud esperada del enlace de hidrógeno: $l = 2.68$ a 2.92 angstroms. Diámetro de la cadena principal: $d \approx 4.5$ angstroms. Diámetro total, considerando las cadenas laterales: $D \approx 10.5$ angstroms.

La hélice alfa es una estructura muy compacta, sin espacios abiertos en el centro. Dentro de ella está la parte que se repite de la cadena polipeptídica, mientras en la superficie están expuestas todas las cadenas laterales de aminoácidos. Cuando se incorporan a la hélice alfa enrollada a mano derecha residuos de prolina se necesita muy poca perturbación de la estructura. Pero si ocurre lo mismo en la enrollada a mano izquierda, se desbarata el orden de sucesión, y podrían servir como puntos en que la hélice da la vuelta, invirtiéndose. En el colágeno hay un residuo de prolina o de hidroxiprolina por cada cuatro residuos y presenta un caso de configuración muy especial. Se ha sugerido que el colágeno está constituido a base de estructuras helicoidales enrolladas a la izquierda para cada una de las tres cadenas polipeptídicas. Estas tres estructuras enrolladas a la izquierda están a su vez enrolladas entre sí formando una hélice grande enrollada a la derecha(96).

Aparte de la hélice alfa hay otras estructuras que cumplen los postulados Pauling-Corey, siendo estables (113). Pero como no se ha podido probar su intervención en la constitución de las proteínas, no se tratarán en esta monografía.

Además de las estructuras con enlaces H intercadena, hay otras, como la beta-queratina, de cadena totalmente extendida, con enlaces H entre cadenas diferentes, siendo la forma alfa, de cadena no-extendida (figura-2.4): forma alfa: 3 residuos, 5.15 angstroms; forma beta: 1 residuo, -- 3.32 angstroms.

Pauling y Corey (113) descubrieron otras configuraciones de la forma beta, de cadenas polipeptídicas estables, capaces de formar láminas o pla--

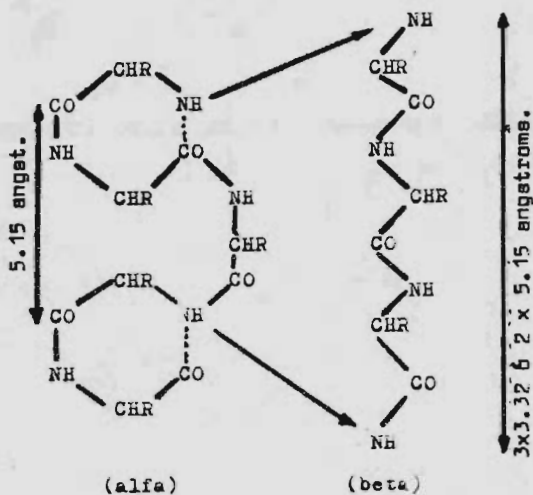


Figura 2.4

la estructura proteínica. Conviene ahora tratar específicamente a las proteínas del cuero.

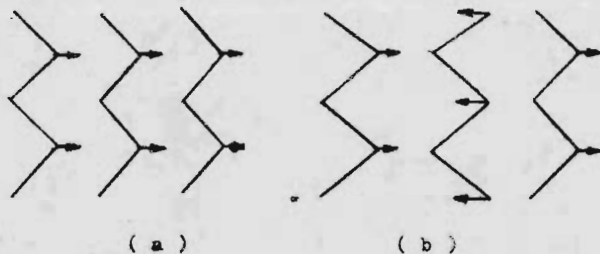


Figura 2.5

cuero (156).

2.2: QUERATINAS:

Las queratinas se encuentran en todo el sistema epidérmico, constituyendo la epidermis, el cabello y las células epiteliales de las glándulas. Siendo su función de protección, son insolubles en agua, en soluciones-

nos por medio de uniones de hidrógeno laterales, en cualquiera de dos formas:

- lámina plegada paralelamente.
- lámina plegada antiparalelamente.

En la forma (a), las cadenas alternadas corren en la misma dirección, y en la (b) corren en direcciones opuestas (figura 2.5).

Con todo lo anterior, se ha presentado una base para comprender la estructura proteínica. Conviene ahora tratar específicamente a las proteínas del cuero.

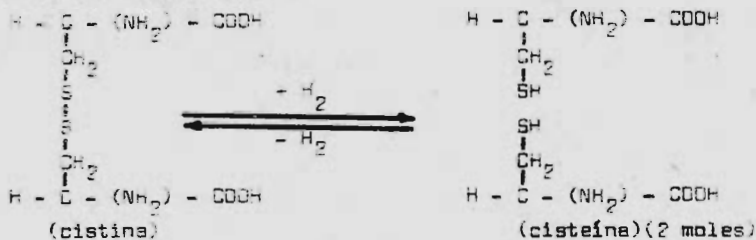
La composición aminoácida determina las características químicas y físicas de una proteína. La tabla (I) de la página 23 muestra, en porcentajes, el contenido de aminoácidos de las proteínas del

Tabla I

PROTEINA	COLLAGENO	ELASTINA	QUERATINA	ALBUMINA
No-polares:				
Glicina	20	20	5	2
Alanina	8	15	3	6
Valina	3	12	5	6
Leucina	5	10	7	12
Otras	4	15	7	9
Total:	40	74	27	35
Acidos:				
Ac. aspártico	6	0.5	7	11
Ac. glutámico	10	2.5	15	17
Total:	16	3	22	28
Básicos:				
Arginina	5	1	10	6
Lisina	4	0.5	3	13
Otras	2	0.5	1	4
Total:	14	2	14	23

salinas neutras y en ácidos y álcalis diluidos. Sin embargo, estos últimos las atacan en frío, reacción que es base para el depilado efectuado en las tene-rías. Son más o me-nos resistentes a las enzimas proteolíticas (96).

Hay queratinas suaves (capas epidérmicas externas) y duras (cabello, cuernos, uñas, etc) de materiales más-condensados y es-structurados; siendo en general menos resistentes las suaves a las enzi-mas y reactivos químicos. La característica distintiva de las querati-nas es su alto contenido de azufre, debido a la cistina y a la metioni-na. La cistina es la forma oxidada de la cisteína, que es más simple, -con el sistema reversible:



La insolubilidad y capacidad limitada de hincharse de las queratinas duras se explica por la unión transversal disulfuro, resultando en la -formación de dos cadenas polipeptídicas. La acción de diferentes grupos -

queratolíticos se debe a una ruptura de tales uniones, y la queratinización implica la desaparición de los grupos -SH, oxidándose a disulfuro, con la unión transversal resultante de las cadenas polipépticas. Todas las queratinas contienen cantidades relativamente grandes de hidroxiaminoácidos (serina y treonina) y de hidroxicarboxílicos (aspártico y glutámico). El contenido de ácidos dicarboxílicos aproximado puede notarse en la Tabla I. El contenido de nitrógeno (amida), indica que aproximadamente la mitad de los residuos de ácidos dicarboxílicos existen en formas amide correspondientes, reduciendo el número total de grupos-ácidos de las cadenas laterales.

2.3: COLAGENO:

El colágeno es una proteína del corium, siendo el más importante constituyente de la piel, para el curtidor, pues reacciona con los agentes curtientes para formar las pieles acabadas. El colágeno no es exclusivo del cuero, pero sí la proteína más abundante en él. Contiene grupos aminoácidos básicos y ácidos, aminoácidos no-polares, bastante prolina, hidroxiprolina y glicina, y pocos aminoácidos aromáticos. Es relativamente resistente a muchas enzimas proteolíticas, pero no a una muy específica, la colagenasa, secretada por ciertas bacterias anaerobias. En soluciones neutras, el colágeno es insoluble, y sin el uso de calor o degradación bacteriana, no se descompondrá en solución acuosa. Puede disolverse en ácidos y álcalis fuertes.

De los muchos estudios serios realizados para determinar la composición del colágeno, se ha aceptado, por el alto grado de pureza alcanzado al preparar las muestras, el efectuado por Bowes y Kenten (11), como representativo y completo para colágeno de piel de novillo, aún cuando pudiera dudarse de su representabilidad para la clase colágeno como un todo. Sus resultados se muestran en la Tabla II, con las cifras en gramos de aminoácidos por 100 gramos de proteína. De sus análisis calcularon el peso molecular mínimo del colágeno como: 38 730. El peso promedio de residuo: 92.6

Se considere que el colágeno es la única proteína con hidroxiprolina en cantidades considerables (96). La glicina es responsable en gran parte por el nitrógeno total relativamente alto de esta proteína, en compara-

Tabla II

Nitrógeno total...	18.60
Nitrógeno amida...	00.66
Glicina.....	26.20
Alanina.....	09.50
Leucina	05.60
Isoleucina	
Valina.....	03.40
Serina.....	03.40
Treonina.....	02.40
Metionina.....	00.80
Cistina.....	—
Prolina.....	15.10
Hidroxiprolina...	14.00
Fenilalanina.....	04.20
Tirosina.....	01.40
Triptófano.....	—
Arginina.....	08.80
Lisina.....	04.50
Hidroxilisina.....	01.30
Ac. aspártico.....	06.30
Ac. glutámico.....	11.30
Histidina.....	00.80
.....

su aplicación al colágeno han persistido.

A raíz de los análisis de los péptidos de varios hidrolizados parciales del colágeno y la gelatina, se ha estudiado la secuencia:

- P - G - R - P - G - R -

donde: (P) prolina o hidroxiprolina, (G) glicina, y (R) cualquier otro-residuo aminoácido, Sin embargo, la secuencia -P-G-R- no es una característica predominante en la estructura del colágeno (33). Otra secuencia de probable importancia en el colágeno y que ha sido detectada es: -glicil-prolil-hidroxiprolil-glicina (130). Hay que notar que es difícil identificar los residuos terminales del colágeno, sobre todo por el ta-

ción con otras. Sólo otras dos proteínas analizables (elastina y fibroína de la seda) tienen mayor contenido de glicina que el colágeno (96). Muchos de los valores dados por Bowes y Kenten han sido revisados recientemente, dándose nuevas cifras más exactas como:

* Glicina: 27.2 g./100 g. proteína (Bergmann-Stein)(15).

* Tirosina: 0.99 g./100 g. proteína (Bowes, - Elliot y Moss)(14).

* Fenilalanina: 2.5 g./100 g. proteínas (Bowes, Elliot, Moss (13), Tristram (158)).

Partiendo de análisis por rayos-X, Astbury y otros (2) observaron ciertas irregularidades en las cadenas polipéptidas, repitiéndose a intervalos los grupos de un aminoácido en la cadena. Esto condujo a la hipótesis de periodicidad de Bergmann-Neumann (10): Cada residuo aminoácido individual en la cadena polipéptida de una proteína está siempre separado de otro residuo como él por el mismo número de otros residuos diferentes. Ya recientemente, no ha habido mucha evidencia en apoyo de la hipótesis, pero algunas consecuencias de -

maño de las moléculas (tal vez mayor de 162×10^6 en peso molecular)- y por el enmascaramiento de estos grupos por asociación con otros grupos, posiblemente mucopolisacáridos.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DEL COLAGENO:(125): El término "fibra" se usa para agregados microscópicamente visibles, de espesor variable, de diámetro: 20-200 micras. A agregados más pequeños se les llama "fibras primitivas" (2-10 micras en diámetro); mayores subdivisiones por medios químicos moderados o mecánicos, conducen a los "fibrilos" (\approx 0.5 micras, hasta 100-200 angstroms). El fibrilo puede tomarse como la unidad más pequeña en que se puede observar un patrón estructural característico en el microscopio electrónico; cuando pueden distinguirse estructuras lineares aún más pequeñas, se habla de "filamentos". Puede decirse "protofibrilo" para designar la unidad filamentososa más pequeña, cuya asociación lateral forma los fibrilos vistos en el microscopio electrónico, o para el ensamble mínimo de cadenas polipeptídicas portando la estructura química y configuracional básica del colágeno (cadena de diámetro igual a 12-17 angstroms probablemente).

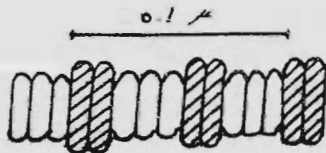


Figura 2.6

Las fibrillas de colágeno se muestran como bandas de contornos "eserrados", evidentes sobre todo en coloraciones teñidas. Se han observado regularidades estructurales (figura 2.6), con poblaciones de fibrilos, con alternación de bandas claras y oscuras, variables a lo largo del período axial (la distancia --

del extremo de una banda oscura al borde similar de la siguiente banda oscura). Se ha establecido como un promedio, una distancia de 640 angstroms para la longitud de un período de fibrilos en las fibras colágenas del cuero de res (125). En muchos casos se han observado fibrilos con cinco, seis, siete y trece bandas intraperíodo. Estas bandas se deben a densidades electrónicas relativamente altas a lo largo del fibrilo, ya sean debidas a concentraciones de átomos de alta potencia dispersora de electrones, a un mayor grosor de la proteína o a ambas causas. Las bandas pueden ser tan pequeñas como 15 angstroms en extensión (Hoffmann, Nemetzchek, y Grassmann)(56), pudiendo comprenderse muy pocos --

residuos aminoácidos a lo largo del eje fibrilar, por banca.

Se ha pensado que la estructura fina intraperíodo puede deberse al estado biológico del tejido (degeneración estructural), pero ello podría deberse también al alineamiento lateral de los rasgos químicos característicos de los protofibrilos, sin negar la importancia en muchos factores, de las técnicas de preparación. Entre estos factores está, para la longitud de los períodos, el alargamiento por manipulaciones del material, sobre todo en porciones reducidas de este. Se ha notado también que la apariencia corrugada de los fibrilos puede atribuirse a pérdidas diferenciales de agua en ciertas regiones intraperiódicas, por el alto vacío del instrumento (8).

DIFRACCIÓN POR RAYOS-X POR FIBRILLAS DE COLÁGENO (96):(a): Patrón de alto ángulo: El colágeno da un patrón de rayos-X de alto ángulo, muy característico; sobre el meridiano del patrón, la reflexión más fuerte es un arco de agudeza moderada, a un espaciamiento de 2.86 angstroms. Siguiendo el meridiano desde éste punto hasta el centro del patrón, se hallan otros arcos meridionales a 3.97 y 9.55 angstroms, en orden decreciente de intensidad. Sobre el ecuador está la reflexión más intensa del en forma de una mota relativamente bien definida, representando un espaciamiento de 11.4 angstroms, en el tendón de la cola de canguro a humedad ordinaria. Más lejos del centro, sobre el ecuador, hay reflexiones fuertes pero algo difusas, con centro a aproximadamente 5.7 angstroms y 4.6 angstroms, respectivamente. Son distinguibles otra capa y líneas entera, en el modelo. Pero la mayoría de las capas son muy difusas o débiles, siendo la principal excepción las motas fuertes no-meridionales sobre la línea de la capa a 9.55 angstroms.

Atsbury (2) interpretó el arco meridional de 2.86 angstroms como representando la longitud de un residuo aminoácido en dirección del eje de la fibra. Herzog (55) señaló que un período de cerca de 20 angstroms podría explicar las líneas de capas del modelo de gran ángulo del colágeno. De acuerdo a ello, las reflexiones meridionales a 9.55, 3.97 y 2.86 angstroms están en la línea de capas: segunda, quinta y séptima, dando así valores de pseudo-períodos, de 19.1, 19.9 y 20 angstroms.

Aparentemente hay poca discusión acerca de que este patrón de alto ángulo para el colágeno surge de una estructura compuesta de largas unidades muy delgadas, generalmente ordenadas paralelamente al eje longitudinal del fibrilo, y que el espaciamiento a 11-12 angstroms, sensible a la humedad, representa la distancia entre éstas unidades (las cadenas polipeptídicas en dirección transversal al eje fibrilar). Este patrón hace la configuración de la cadena del colágeno diferente a la de cualquier otra proteína fibrosa. Los mejorados obtenidos al extender los fibrilos son más sugerentes para una configuración helicoidal de la cadena, que los desarrollados por muestras ni-alargadas.

(b): Patrón de ángulo bajo: Entre mayor es el espaciamiento difractando los rayos-x, más cercano se produce el haz resultante difractado, al haz central no-difractado. Con el mejoramiento de las técnicas, se descubrieron difracciones meridionales más cercanas al haz no-difractado mostrando Bear(1942)(6), que el período verdadero para difracción de bajo ángulo es 640 angstroms, valor encontrado también con el microscopio electrónico. El período varía con la humedad (660-680 angstroms para especímenes mojados) y con el curtimiento (período axial de 615-625 angstroms, curtido al cromo, formaldehído etc.)

Por factores técnicos de la difracción de bajo ángulo, solo se fotografían líneas de capas meridionales y no-ecuatoriales, pudiendo fijarse sus posiciones, mas no sus formas. El grado de secado introduce ciertas distorsión en los fibrilos. En los completamente hidratados, las diferentes líneas de las capas son de casi la misma longitud (fibrilo en cilindro liso de radio apreciable, figura 2.7-a). En fibrilos secos, las líneas muestran un incremento general en la longitud de la línea al incrementarse el alejamiento al punto central del patrón, indicando distorsiones en la estructura filamentososa, no es muy notable en grandes estructuras. (figura 2.7-c). Sin embargo, la distorsión no es siempre uniforme, y en ciertas partes es más pronunciada en la fibrilla con un incremento desigual de longitud de líneas en el diagrama de difracción (Figure 2.7-b). La figura 2.7 muestra la representación diagramática de los tres modelos cilíndricos, con sus variaciones características de longitud de líneas en el patrón de difracción: (a) cilindro liso; (b) cilindro corrugado; (c) cilindro compuesto.

ESTRUCTURA FIBRILAR DEL COLAGENO: Con base en los estudios por rayos-X,

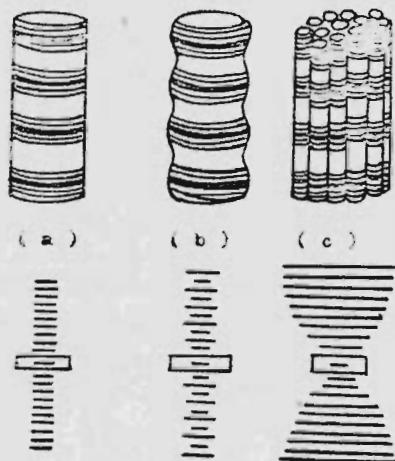


Figura 2.7

en un orden que semeja al de los cristales. En otros niveles, alternados con los anteriores, el ensamblaje está distorsionado en un estado menos ordenado (bandas densas visibles en el microscopio electrónico, e pareciendo las regiones de perfección como interbandas). Las regiones de imperfección son más penetradas por ciertos reactivos, como el ácido fosfotungsténico. El orden o perfección es mucho mayor en fibrilos húmedos que en secos.

Bear (6) explica que el 64 % de los residuos aminoácidos totales del colágeno tienen cadenas laterales no-polares, y el 16 % más o menos, las tiene hidroxílicas (hidroxiprolina y serina). El balance de los residuos se realiza con aquellos fuertemente polares (cadenas laterales ácidas, básicas o emidas), con longitudes mayores que el promedio. Estos residuos polares están en general en las regiones de bandas, y los hidroxílicos en las de interbandas, mientras que los residuos con cadenas no-polares se distribuyen en ambas regiones probablemente. Las longitudes moderadas de las cadenas hidroxílicas permiten un tipo ordenado, "cristalino", de empaque en las interbandas, contribuyendo tal vez a su

Bear y Bolduan (7) produjeron un modelo para la estructura del fibrilo de colágeno: cada fibrilo consta de un ensamble de protofibrilos o cadenas de polipéptidos paralelas, con el patrón químico estructural característico de cada protofibrilo, alineado con aquellos de sus vecindades, transversalmente a la dirección del eje principal del fibrilo. En ciertos niveles a lo largo de la fibrilla, los protofibrilos están empaquetados juntos,

estabiliza la capacidad de uniones de hidrógeno de estas regiones. Sin embargo, la distancia disponible entre cadenas polipeptídicas adyacentes, no permite un empaque ordenado de las más largas cadenas polares, con el consiguiente desorden característico de las bandas. Este orden produce distorsión y acortamiento de las cadenas principales que las proyectan.

En fibrillos hidratados a neutralidad el agua penetra ambas regiones; el espacio adicional así producido entre las cadenas principales permite un ordenamiento mayor en el ensemble de las largas cadenas polares. A su vez, esto permite un enderezamiento de las cadenas principales, con un alargamiento consecuente de los períodos axiales. A valores de pH fuera de la neutralidad, los grupos muy polares en las bandas se descargan por combinación con iones libres, y la presencia de iones opuestamente cargados produce un hinchamiento en estas regiones. Los marcados alargamientos locales así causados acortan axialmente la estructura y rompen algunos enlaces de hidrógeno en las interbandas, los cuales parecen ser las principales fuerzas cohesivas de la estructura (96).

CONFIGURACION DE LA CADENA POLIPEPTIDA:(96): Desde hace mucho tiempo, se han propuesto modelos para explicar la estructura tan particular que tiene el colágeno. Algunos de ellos consistían en capas o placas de cadenas polipeptídicas unidas por enlaces de hidrógeno intercadenas, entre el péptido, grupos >CO y >NH . Después de sus postulados, Pauling y Corey (114) propusieron un modelo representado por tres cadenas helicoidales entrelazadas con un eje común, con las cadenas polipeptídicas de taldmodo, que dos grupos amida cis se alternan con uno trans, produciendo una longitud de residuo proyectado de 2.86 angstroms con dos uniones hidrógeno intercadena estabilizantes, NH...O , formadas en cada unidad triresidual (Figura 2.3). Pero este modelo no llenó nunca todos los requerimientos de la difracción de gran ángulo, y en parte sugería ser inestabilidad. Bear (8) propuso un modelo en empaque hexagonal de unidades cilíndricas, que explicaba la densidad del colágeno tan satisfactoriamente para una longitud del residuo proyectado de 0.95 angstroms, como para una de 2.86 (correspondiente más a la longitud proyectada de tres residuos, que a la de uno solo). La estructura era de tipo hélice-gama de Pauling; sin embargo, no cumple los requerimientos experimentales.

les de datos por el infrarrojo.

Ramachandran y Kartha (119) propusieron su primer modelo en 1954 para el colágeno seco, basado en una celda o paquete unitario. La estructura -- contiene 9 residuos por paquete unitario, todos en configuración *trans*, con dimensiones acordes a los postulados Pauling-Corey. Los residuos se acomodan en tres cadenas helicoidales, con una longitud de un giro completo a lo largo del eje de 9.5 angstroms, y conteniendo tres residuos por giro. Las tres cadenas se unen vía hidrógeno por medio de grupos -- $>CO$ y $>NH$ de cadenas diferentes, para formar una "varilla" cilíndrica. Estas varillas son las que se encuentran en un arreglo hexagonal. En cada giro un residuo debe ser glicina, por razones estéricas: otro, un residuo cualquiera; y el otro, prolina ó hidroxiprolina, en una secuencia -G-R-P-G-R-P-. Esta estructura no dá la reflexión meridional a 2.86 angstroms en el patrón de gran ángulo y fué necesario modificarla; así, se consideró luego una segunda estructura, una hélice a su vez enrollada en forma de tirabuzón, ó superhélice. Cada superhélice mayor se repite después de 30 residuos, en 9 giros de la hélice menor o un giro de la mayor, siendo la distancia de repetición a lo largo del eje de 85.8 angstroms. Entonces, cada hélice menor tiene 10 residuos en tres giros, -- con una longitud de residuo proyectado de 2.86 angstroms. Las hélices menores se enrollan a mano izquierda formando una hélice mayor, a su vez enrollada a mano derecha, de 2.5 angstroms de radio. La secuencia de residuos permanece igual.

Después de Ramachandran y Kartha vinieron modificaciones al modelo. Cowan y McSavin (25) hicieron determinaciones estructurales del péptido sintético poli-L-prolina, importantes para el colágeno por la alta proporción de este en prolina e hidroxiprolina. El patrón de rayos-X dió una hélice con cadenas polipeptídicas situadas en posiciones trigonales, teniendo cada cadena tres residuos equivalentes relacionados por una especie de tornillo de tres giros, repitiéndose un residuo cada 3.12 -- angstroms en el eje (figura 2.8). Aplicando esta estructura al colágeno: la distancia de repetición de 3.12 angstroms axial, se observa en el colágeno alargado. Como la densidad del colágeno (1.32 g/cm^3) indica que probablemente hay tres residuos aminoácidos (tres residuos prolina: $c = 1.36$) en el conjunto atómico de 2.86 angstroms, una hélice simple po---

dría emerger de las posibilidades:

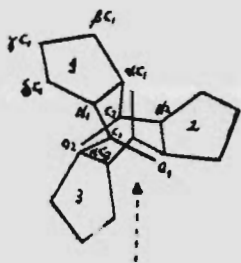
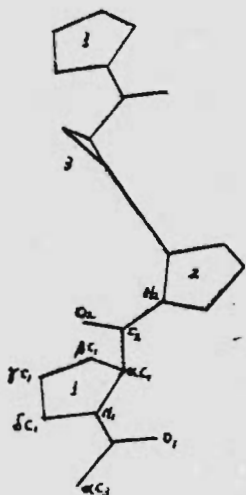


Figura 2.8

a): Una cadena polipéptida simple con tres residuos de 2.86 - angstroms.

b): Una unidad de tres cadenas-paralelas similares, cada una - con un residuo en 2.86 angstrom.

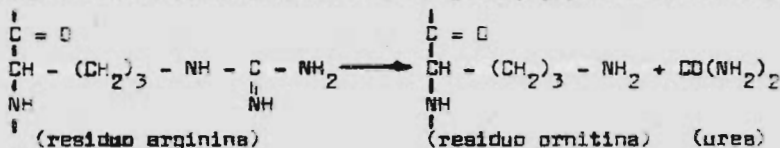
c): Una unidad de tres cadenas, cada una con un residuo en 2.86 angstroms, relacionadas por una superhélice, de modo que el as tema se especifica por un arreglo helicoidal simple de las di mensiones requeridas.

No se han encontrado estructu-- ras satisfactorias de los tí-- pos (a) y (b), pero la configuración de la poli-L-prolina sugiere una estructura adecuada - del tipo (c). La estructura es-- entre tres cadenas del tipo de-- la mostrada en la figura 2.8, - con enlaces H intercadena, uno-- en cada tres residuos como un - grupo amida secundario. En el - presente, las evidencias augie--

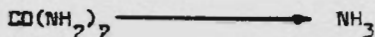
ren que la estructura del colágeno se basa en una unidad de hélice en-- rrollada ó superhélice, con tres cadenas, estabilizada por uniones H inter-- cadenas, con configuraciones de cadena muy similares a la de la poli-- L-prolina (33). La armonía con los datos infrarrojos y de rayos-X, y - la habilidad para acomodar aminoácidos en secuencias conocidas, hacen - muy posible la correctitud de este tipo de estructura. La elucidación - de sus detalles deberá esperar la acumulación de datos físicos y químicos adicionales.

2.3.1: GELATINA:

Una de las características propias del colágeno es su habilidad para ser convertido en el derivado soluble formador de gel, la gelatina, usada en industrias alimenticias, fotográficas y otras. Esta conversión se efectúa por acción continua de agua caliente, pero para mejores rendimientos, primero debe ser hinchado el colágeno, por medios ácidos o alcalinos. -- La gelatina procesada por ácido se hace normalmente de cuero de cerdo, - hinchado en solución 1-5 % de Acido clorhídrico (HCl) u otro ácido, de - 10 a 30 horas, luego lavado, y extraído gradualmente con agua de tempe- raturas crecientes desde 55-65 °C hasta 100 °C; los extractos se clari- fican y secan para dar el producto. Por proceso alcalino, al hincha- miento es en soluciones 5-15 % de cal, durante 5-12 semanas, luego una lava- da prolongada para eliminar excesos de cal, neutralizando con ácido a pH = 7-9 y después extrayendo la gelatina como se describió. La composición aminoácida de la gelatina es muy similar a la del colágeno, excepto por el notable contenido de nitrógeno total, en la gelatina vía proceso alca- lino, por la hidrólisis de grupos amide ácidos por el álcali, con la li- beración de amoníaco (pérdida de nitrógeno), y grupos libres carboxilo:



y por descomposición:



No está completamente clara la naturaleza de la transformación del colá- geno en gelatina. Los enfoques modernos de la estructura colagénica en - general, no proporcionan enlaces covalentes intercadena, y sobre esta - base la disociación estructural conducente a la gelatinización puede -- considerarse principalmente como el resultado de la ruptura de uniones - electrovalentes y de hidrógeno. Sin embargo, considerando que unas condi- ciones adecuadas para un buen rendimiento en la producción de gelatina - requiere gran cantidad aplicada de energía, podría involucrarse la fu- sión de enlaces covalentes intercadena (96). Hasta la fecha la existen- cia de tales enlaces es sólo especulativa.

2.4: ELASTINA:

Las elastinas son proteínas de las fibras elásticas amarillas que entrelazan las capas externas del derma y que envuelven los nervios y vasos sanguíneos. Difieren del colágeno al ser relativamente poco estructuradas y poseer ramificaciones, pero aparentemente están estrechamente asociadas a él. Son muy resistentes al agua, y más que el colágeno a los ácidos, álcalis y enzimas proteolíticas ordinarias, siendo su enzima característica la elastasa. El 90 % ó más de los residuos componentes de la elastina tienen cadenas laterales no-polares, pero pocos grupos aminoácidos básicos y ácidos (4).

De acuerdo con la moderna teoría de estructuras macromoleculares la elasticidad de amplio intervalo de las fibras de elastina debe reflejar la configuración y el arreglo de las cadenas polipéptidas en la estructura fibrosa. Del patrón amorfo de difracción de rayos-X, el arreglo de tales cadenas debe ser casi completamente desordenado, siendo muy similar su elasticidad a la del caucho, y por estudios termoelásticos se sabe que las fibras de este tipo poseen largas cadenas moleculares flexibles, en una condición desorientada en el estado normal contraído, pero se orientan bajo una tensión.

Lloyd y Garrod (62) establecieron que la "gomosidad" de las fibras proteínicas en el estado similar al caucho depende en parte de los efectos entrópicos en la configuración del espinazo de la cadena. Cuando está libre de tensión y sin otros efectos orientadores, las cadenas largas de moléculas, tales como las cadenas polipéptidas, permanecen en una posición encogida y sin orden, de entropía máxima. La aplicación de tensión mecánica extiende tal sistema, enderezando las cadenas polipéptidas. Pero al liberar la tensión, éstas regresan a su anterior configuración estable, al azar, de entropía máxima. Tales efectos entrópicos son muy marcados cuando la relación de grupos polares por unidad de longitud del eje de la cadena es baja, y viceversa. En ausencia de efectos entrópicos, la gomosidad de las fibras se ascribe a las interacciones mutuas de cadenas laterales polares. De este tipo de fibras, con respecto a su gomosidad, es la queratina. En la elastina, con bajo contenido de tales cadenas, la gomosidad se debe casi por entero a los efectos en

trópicos del eje de la cadena. Como la elastina es insoluble en muchos solventes del colágeno, debe estar entrelazada por unas pocas uniones transversales de alta resistencia. Wood (174) considera que la elasticidad similar a la del caucho, de la elastina, se debe en mucho a las uniones covalentes transversales de las moléculas en la cadena principal, - similarmente al caso del caucho vulcanizado.

2.5: RETICULINA:

La reticulina existe en la piel formando redes de fibrillas finas, rodeando los conglomerados colágenos y ayudándolos a mantenerse juntos. Como la porción de fibras reticulares decrece en su proporción con respecto a las colágenas con la edad, definitivamente, se ha considerado que las primeras representan un estadio preliminar en el desarrollo de las segundas (96). Sin embargo, no se ha podido determinar si la diferencia es química o si las variaciones histológicas dependen de factores físicos, consecuencia del menor tamaño de las fibras reticulares. El microscopio electrónico no ha ayudado a definir lo anterior, por la dificultad de identificar en el patrón el material histológicamente reticular. La composición general de aminoácidos de la reticulina es muy similar a la del colágeno, aunque hay ciertas diferencias: las cantidades de alanina, glicina y prolina son menores que en el colágeno, mientras que las leucinas, fenilalaninas y metionine dan valores un poco más altos. Se ha encontrado evidencia de asociaciones de la reticulina y algunos carbohidratos (glucosa, galactosa, manosa y fucosa), a los cuales se han asignado las propiedades histológicas de tejido de la reticulina (36).

2.6: PROTEINAS GLOBULARES:

Son aquellas proteínas íntimamente relacionadas a procesos fisiológicos. Contrastando con las de tipo fibroso, son muy solubles en sistemas acuosos, en los cuales a veces cristalizan. Son en general más sensibles a las influencias del ambiente. Contrario a las proteínas fibrosas las cadenas polipeptídicas de las estructuras de las proteínas globulares existen en una condición mucho más plegada. Se ha encontrado evidencia de la existencia de configuraciones del tipo hélice alfa ó similares, -

pero de ser exacto esto, deberían estar superpuestas de tal modo, en un tipo de dobleces o pliegues primarios, que produjeran las estructuras macromoleculares complejas y compactas que caracterizan a este tipo de proteínas (96). Se les llama globulares porque su forma, según investigadores, se aproxima aunque no decididamente a la de los elipsoides. En todo caso, la simetría de su forma es mucho menor que la propia de las proteínas fibrosas.

2.7: ALBUMINAS Y GLOBULINAS:

Las albúminas son proteínas solubles en agua y soluciones salinas diluidas; las insolubles en agua, pero solubles en soluciones salinas, son llamadas globulinas. Ambos tipos son coagulados por el calor, y existen en la piel (sangre y linfa). La albúmina del suero sanguíneo, altamente purificado, no contiene carbohidratos y su peso molecular es de 65 000 (96). La molécula puede ser representada como un elipsoide alargado por los polos, de 150 angstroms de diámetro. Las globulinas del plasma contienen un grupo complejo de glucoproteínas, mucoproteínas y proteínas inmunes. Son relativamente altas en carbohidratos, y sus pesos moleculares varían entre 35 000 y 1 300 000 (éste último, de gamma-lipoproteína, cuya forma molecular es aparentemente esférica) (96). Contiene principalmente: leucina, lisina, arginina, ácido glutámico, alanina, etc.. La albúmina tiene un porcentaje alto de aminoácidos básicos y ácidos, teniendo gran número de cargas por unidad de peso, cuyas atracciones intraproteínicas pueden ser responsables de la tendencia de las cadenas al plegamiento (156).

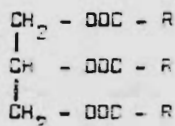
2.8: CONSTITUYENTES NO-PROTEICOS DEL CUERO:

Estos constituyentes son en general de mucho menor importancia para el curtido que las proteínas.

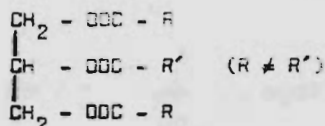
2.8.1: LIPIDOS:

Se llama lípidos a sustancias de tipo graso en la materia viva, insolubles en agua pero solubles en éter, alcoholes e hidrocarburos aromáticos o clorados. La clasificación de Bloor es:

a): Lípidos simples: Grasas y ceras, notándose los glicéridos (ésteres de ácidos grasos con glicerol), según las fórmulas generales:



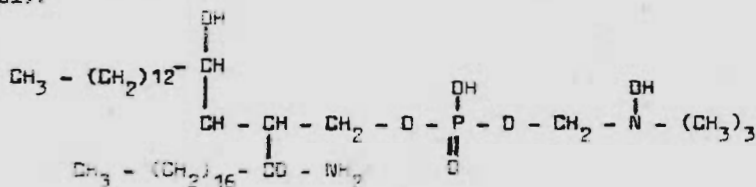
(glicérido simple)



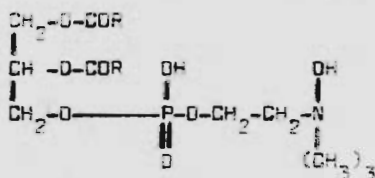
(glicérido compuesto: mixto)

Si el ácido es saturado el glicérido es una grasa sólida; si no es saturado es líquido (aceite) a temperaturas ordinarias. La mayoría de los glicéridos animales son mixtos, siendo R' un ácido graso saturado, como el palmítico, y R uno insaturado, como el oléico. Los glicéridos son solubles en solventes orgánicos como el benceno, cloroformo, éter. Las grasas son también lípidos simples: ésteres de un ácido graso y un alcohol, pero este de cadena larga, alifático y monohídrico, o un esteroide; el ácido graso puede ser alifático o hidroxilado de cadena C₁₆ a C₂₂.

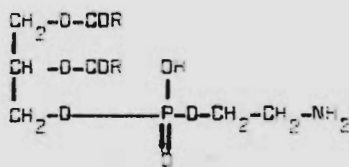
b): Lípidos compuestos: (1) Fosfolípidos, que comprenden: lecitinas (glicéridos con un ácido graso en una de las posiciones alfa sustituido por un residuo fosforil-colina); cefalinas (poseen un componente básico etanolamina, en vez de la colina); esfingomielina (contienen la base esfingosina, ácidos grasos, ácido fosfórico y colina, pero no glicerol):



(esfingomielina)



(lecitinas)



(cefalinas)

(2) Glucolípidos, entre ellos los cerebrósidos, que contienen una hexosa, esfingosina o dihidroesfingosina, y un ácido graso, pero no fósforo.

(3) Aminolípidos.

c): Lípidos derivados: Se producen en la hidrólisis de los lípidos simples o de los compuestos.

Se ha identificado el colesterol como el principal componente esteróico del tejido animal, presente en casi todas las células del organismo. Su concentración es mayor en tejidos de alta actividad fisiológica, como en tejidos glandulares y nerviosos. El colesterol tiene estrecha relación químicamente con las vitaminas, sobre todo la D, las hormonas --

sexuales y los ácidos biliares. Hay otros esteroides en el tejido animal, como el 7-dihidrocolesterol, el cual por irradiación ultravioleta forma la vitamina D_3 . Los esteroides son alcoholes cristalinos con 26-30 átomos de carbono, y contienen el esqueleto de carbono de la figura 2.9 (núcleo de fenantreno unido a un anillo ciclopentano).

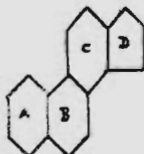


Figura 2.9

El escualeno, ($C_{30}H_{50}$), es un hidrocarburo insaturado, y se cree que es un intermediario en la síntesis biológica del colesterol en el cuero cabelludo humano. Se han identificado ácidos grasos en la piel, como derivados de la descomposición de los lípidos simples y de los compuestos. Se caracterizan por poseer longitudes de cadena de C_{16} a C_{22} . En el cuero, la relación de saturados a insaturados es de aproximadamente 1:2. Hay pocas evidencias de ácidos grasos libres en el tejido vivo normal, excepto en estado transitorio durante el metabolismo lipídico.

2.8.2: CARBOHIDRATOS DE LA PIEL:

Siendo el cuero un tejido activo conteniendo células que efectúan su crecimiento y ciclo reproductivo de modo normal, es de esperarse la existencia de carbohidratos relacionados con el metabolismo celular, así como los pertenecientes al sistema sanguíneo. Deben mencionarse también como presentes en la piel los aminoazúcares: glucosamina y galactosami-

na, substancias características halladas en mucopolisacáridos, mucoides y muchas glucoproteínas. Aunque el papel de los aminoazúcares es poco comprendido en la química del cuero, probablemente los mucoides o mucoproteínas sirven para proteger o lubricar los alrededores de las fibras colaginosas, siendo complejos de péptidos y aminoazúcares (contienen — más del 4 % de aminoazúcares). Las glucoproteínas son aminoazúcares con no más del 4 % de contenido de aminoazúcares, y contienen muchas albúminas y globulinas. Los mucopolisacáridos son grupos complejos de polímeros de carbohidratos, caracterizados por su contenido de aminoazúcares (96).

Se han hallado polisacáridos en las paredes de los vasos sanguíneos, — en leucocitos eosinófilos, fibrinógenos, folículos pilosos, tejido conectivo alrededor de glándulas sebáceas, músculos lisos, etc.. Se han reportado carbohidratos conteniendo galactosa, manosa y fucosa, en cueros de res (148).

2.8.3: ENZIMAS:

Las enzimas son, en un sentido amplio, catalizadores orgánicos coloidales, solubles, encontrados en organismos vivos. Químicamente actúan como proteínas. La mayoría de las enzimas son solubles en agua, glicerol y alcohol diluido. Pueden clasificarse:

a): Simples.

b): Complejas (contienen cobre, zinc, magnesio, pirofosfato de timina, etc.).

Se han encontrado en la piel de la mayoría de las enzimas comunes. Como cada enzima posee una concentración óptima en un pH dado en el cual exhibe su actividad máxima, y pudiendo variar este pH con la temperatura y la concentración de la proteína disponible como sustrato, son a veces difíciles de identificar. Comparada con otros tejidos, la piel tiene un metabolismo bajo, relacionado con su baja actividad enzimática. Pueden encontrarse en el cuero: tirosinasa, amilasa, diastasa y fosfatasa alcalina (96). Las enzimas son importantes en el proceso degenerativo de la piel en el período post-mortem, sobre todo las capaces de atacar proteínas, como la catepsina, la cual reduce las proteínas comple-



jes e sus componentes simples. La catepsina no es una enzima simple, si no un complejo de por lo menos cuatro enzimas. Hay otras proteinasas de interés: nucleotidasa, dipeptidasa, lipasa, etc..

2.8.4: VITAMINAS:

Se ha reportado en la piel la existencia de las vitaminas solubles en agua: biotina, colina, inositol, ácido para-aminobenzoico, ácido ascórbico y complejo B. De las vitaminas solubles en grasas, el 7-dihidrocolesterol, el cual por irradiación ultravioleta produce la vitamina E_3 . Esta, junto con la D_2 , formada por irradiación del ergosterol, es importante para la nutrición. No se ha encontrado evidencia de la vitamina A. La deficiencia de la B_2 , riboflavina, marca la dermatitis (96).

2.8.5: CONSTITUYENTES MINERALES:

Las diferencias en constituyentes minerales de la piel varían con la edad, el sexo, condiciones ambientales y los disturbios biológicos. En la tabla II se muestran valores típicos reportados por Rothman y otros (127), en miligramos por 100 gramos de cuero seco. El fósforo proviene de fosfolípidos y fosfatos; el hierro, de la hemoglobina, del pelo y del núcleo y cromatina celulares; el cobre, de los pigmento de la piel, y tiene funciones catalizadoras en la queratinización. Hay sílice (SiO_2), en los núcleos de las células epidérmicas, y hay calcio y magnesio en las capas basales del sistema epidérmico. Hay arsénico en cantidades significativas, y se cree que el sistema epidérmico contribuye a su excreción del cuerpo. Podría dar estabilidad y adhesibilidad a la superficie de las células. (96).

Table III

K	322 - 558
Na	122 - 247
Ca	15 - 65
Mg	18 - 34
P	351
Cu	0.56
Zn	2.40
Fe	1.00
As	26.0

CAPITULO 3: OPERACIONES PREVIAS AL CURTIDO:

Las operaciones previas al curtido se tratarán sólo brevemente, lo suficiente como para aportar un esquema general de la situación en que el cuero queda listo para ser curtido.

3.1: PRESERVACION O CURADO:

Rara vez los cueros son procesados directamente para obtener pieles curtidas; casi siempre son primero mantenidos en estado de conservación evitando la putrefacción y lo más libres posible de suciedad y materia extraña. Al morir el animal las defensas metabólicas antibacterias cesan y empieza inmediatamente la putrefacción. De los componentes del cuero, los más resistentes son las proteínas fibrosas, el pelo y la elastina. En seguida, el colágeno. Y las menos resistentes, mucoproteínas, albúminas, globulinas y grasas corporales (156). Así, la velocidad de descomposición no será uniforme. Un material no preservado podría manifestar después pérdida de pelo, por ataque a las proteínas solubles en el folículo piloso, picaduras en la flor, asperezas por ataque a la zona transicional entre la capa de la flor y el corium, etc.. Aparte de los daños por bacterias, pueden inducirse otros por coagulación de las proteínas solubles con el calor o el reposo (gelificación), por acción enzimática, etc.. Los métodos de preservación o curado minimizarán los riesgos señalados, que son casi siempre irreversibles.

El secado por medio de aire es uno de los métodos de preservación más antiguos. La finalidad es eliminar el agua y eventualmente otros líquidos, por evaporación. Este método es simple, pero en general no se alcanzan calidades altas. Para secarse, pueden extenderse los cueros sobre el suelo, fijándose con estacas o pueden colgarse de palos o cuerdas expuestas al sol. Lo más común es el secado en marcos rectangulares de madera, con el cuero estendido dentro del marco y atado a él, siendo más uniforme el secado y mejor la ventilación.

Si la velocidad de secado es muy lenta se iniciará la putrefacción antes de que la humedad disminuya lo suficiente y sean inactivadas las bacterias. Si es muy rápida, las superficies exteriores del cuero pue-

den endurecerse y secarse, mientras que el interior posee suficiente humedad aún para el crecimiento bacteriano, impidiendo el endurecimiento externo la eliminación adecuada de la humedad e iniciándose la putrefacción desde el interior hacia afuera. Pese a su simplicidad, rapidez y bajo costo, el método de secado tiene desventajas, como dificultad en el rehumedecimiento posterior de los cueros; estos pueden portar bacterias nocivas o sus esporas; la casi imposibilidad de detección de daños en las proteínas; y la dificultad para el hinchamiento posterior requerido al ser tratados con ciertos licores.

El método más usual es el salado, esparciéndose sal (cloruro de sodio) sólida sobre el lado de la carne del cuero fresco y permitiéndose el proceso natural de solución y difusión. La sal simplemente impide la acción bacteriana y se usa con éxito en cueros de res, usándose en forma de cristales gruesos en proporción de casi kilo por kilo. La preservación se efectúa cuando el calor corporal se ha disipado y la sal tiende a formar una salmuera con la humedad propia del cuero. La absorción de sal es inversamente proporcional al tiempo, después del desollado, y puede verse mediatizada por impurezas en la sal. El cuero fresco, luego de desollado, posee cerca del 62 % de agua, pudiendo bajar en un día a 41 % por el salado. La absorción es un 25 % mayor del lado de la carne que del de la flor, en vista de la estructura epidérmica (96). Siempre es conveniente lavar los cueros antes de preservarlos, para eliminar sangre y proteínas solubles que contrarresten el efecto antiséptico de la sal, y que pueden producir coloraciones difíciles de eliminar. En la práctica, luego de esparcirse la sal sobre el cuero extendido con el lado de la carne hacia arriba, se forman bultos o pacas rectangulares de cuero; se considera que el curado se completa a los 20-30 días de cerrado el paquete. Al final, a cada cuero se le raspa el exceso de sal, la cual puede volver a usarse. Las pieles bien preservadas se pueden mantener sin refrigeración, a temperaturas moderadas, hasta por un año.

La preservación por salmuera consiste básicamente en lavar los cueros con agua, remojarlos durante un día en solución concentrada de sal, drenar por unos minutos y salarlos en pilas con sal nueva. El remojo con salmuera puede efectuarse en tinas o en un sistema de canales, teniendo los cueros sumergidos y trasladándolos periódicamente de la parte supe-

rior al fondo, con pértigas. La preservación puede durar de 24 a 48 horas o más, y se completa cuando la salmuera saturada ha permeado totalmente los cueros. Estos no se retiran de la pila o canal hasta que se llega a ésta fase; después son retirados y pueden ser exprimidos en una máquina exprimidora de rodillos y añadiéndose por seguridad algo de sal antes de empaquetarse. Conviene agregar bactericidas diariamente a la salmuera, como hipoclorito o silicofluoruro de sodio (96). Este curado es adecuado para cueros de res, becerro y cerdo. Además, es más rápido que el curado por salado, más uniforme, y da mayor protección en el transporte y almacenamiento (156).

Un método que elimina el paso de curado por sal, es el curado por pickle, que consiste en remojar los cueros durante 4-24 horas en un baño de ácido diluido N/20, ya sea sulfúrico o clorhídrico, y cloruro de sodio 2N. El objetivo es mantener un pH en una dimensión de acción proteolítica mínima, siendo la principal función la de prevenir una hidratación excesiva de los cueros, mediante la salmuera. Luego del pickle, se drenan los cueros y se almacenan.

Pueden combinarse algunos de los métodos anteriores. Puede salarse primero, drenar la solución salina y secarse. Puede curarse por salmuera, preliminarmente, pero sin completar, y luego salarse bien.

3.2: REMOJO Y LAVADO:

Todos los métodos de preservación tienen un efecto deshidratante. La salmuera y el salado deshidratan el 45-60 % del contenido acuoso original; y el salado-secado y el secado reducen tal contenido hasta un 10 %. Aparte, se pierde un 15-20 % de humedad en el almacenamiento y transporte (96). Los cueros pueden llevar, además de carne y pelo, algo de tierra, sangre, sales, suciedad y proteínas no-fibrosas. Un rehumedecimiento por remojo es necesario porque el agua sirve como diluyente y vehículo de penetración para los agentes depilantes y de acción alcalina posterior. Además ayuda a la eliminación de sales y proteínas globulares, y el ablandamiento necesario de los cueros para evitar daños físicos en los siguientes pasos del proceso. La eliminación de materia extraña, excepto pelo y carne por el remojo y el lavado, es esencial porque se e-

portaría un cierto peso que falsearía la determinación de las cantidades necesarias de reactivos para el posterior encalado; además, el efecto aglutinante de las proteínas globulares sobre las fibras curtidas se reduce la movilidad de las fibras lo cual contribuye a la suavidad de la piel acabada (96). Las sales del curado sin eliminarse, reducen la velocidad de depilación y provocan contracción en la superficie de la flor. Si no se eliminan la suciedad y la orina, son alimento ideal para el crecimiento bacteriano durante el remojo.

Antes de procesar los cueros, generalmente son recortados para quitarles las ancas, cola, y otros apéndices indeseables para la operación del equipo. Los cueros de res normalmente se cortan para producir la carcacha, por el espinazo, teniendo así dos lados. En cambio, para la suela, se conserva el patrón original del cuero.

No hay un procedimiento normal para remojar y lavar, por la variación en materia prima, equipo, método de curado, etc.. Sin embargo, pueden señalarse algunos factores importantes. El agua usada debe estar entre 10 y 20 °C, libre de materia orgánica y hierro que pudiera manchar los cueros (96). Excepto en casos raros, no es de consideración la dureza del agua (96). La cantidad de agua para el lavado varía de 4 a 15 litros/minuto, por kilogramo de cuero (96). El aumento de tiempo y temperatura favorecen el efecto del remojo en sí, al ayudar a la dispersión de proteínas globulares, pero las temperaturas demasiado altas pueden aflojar el cuero y aburdir la fibra. Si el tiempo es muy corto y la temperatura muy baja, la acción de los reactivos depilantes será luego astringente en la superficie del cuero y producirá una flor rajada, y la acción excesiva y la hidratación deficiente retardarán la acción depilante del encalado y ocasionarán una piel no extendida al máximo (arrugas) (129). Normalmente el tiempo total de lavado y remojo no es mayor a uno o dos días, excepto para cueros secados, en donde se emplea algo más de tiempo (96). Estas operaciones se realizan normalmente en pilas, en tambores giratorios de eje horizontal, o más comúnmente en paletos. En las pilas, los cueros se colocan en el agua, y se mantiene un flujo constante de agua. Los sistemas agitados, tambores y paletos (ruedas con espas y paletas), giran a 16-18 r.p.m. (96). La agitación ayuda a la exposición uniforme de los cueros al agua y reactivos añadidos, y favorece un ablandamiento y estiramiento controlado de las fibras, para mayor absor-

ción de agua(120). Es conveniente mojar los cueros al menos tres horas-- antes de agitarlos, para suavizarlos y evitar quiebres* en la flor. 4 veces se usan aditivos para auxiliar el remojo (NaOH , Na_2S , Na_2S_4), y preparar para el depilado, en cantidades menores de un kilogramo por 100 litros de agua de remojo(96). También conviene agregar bactericidas (beta-nafto, para-cloro-meta-cresol, etc.)(96), para prevenir posibles reacciones bacterianas en este paso. El cloruro de sodio es efectivo en el remojo como desinfectante y como ayuda para eliminar proteínas globulares además, en remojos prolongados, permite el uso de temperaturas más altas con un decremento en la probabilidad de daños bacterianos.

El proceso de remojo está muy ligado a los pasos subsecuentes de precurtido. Un remojo efectivo ayuda mucho a la depilación posterior, pero a menudo se subestima su importancia, en aras de la rapidez de producción. Los cueros impropriamente remojados tardarán más en depilarse, lo cual es contraproducente (129). Las posibles variaciones en esta operación de remojo incluyen el uso de aditivos, cambios en la temperatura, el tiempo y grado de agitación. Y ello depende mucho del criterio del curtidor.

3.3: [DEPILADO O PELAMBRE:]

El pelo se elimina de los cueros ya sea: destruyendo o modificando el tejido epidérmico alrededor del bulbo piloso, para poder remover el pelo mecánicamente: o atacando el pelo mismo, reduciéndolo a una pulpa por medio de un álcali (cal), más un sulfuro soluble. [Hay muchas técnicas depilatorias. Ningún mecanismo propuesto ha podido explicar la acción de todos los variados agentes depilatorios.] El pelo crece en el folículo, y este punto presenta una transición entre la proteína soluble que alimenta las células pilosas en el folículo, y la formación de la estructura fibrosa constituyendo al eje del pelo. Esta área es de gran actividad metabólica, y aquí la queratina es químicamente más reactiva. Entonces, los métodos depilatorios son más efectivos en el folículo (156). [La eliminación del pelo en la raíz puede realizarse por diferentes métodos químicos; el más común es el encalado: la cal, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se disuelve en agua 0.1 partes de cal por 100 partes de agua (156), dando ésta solubilidad limitada un pH alrededor de 12.5; éste medio alcalino se logra fácilmente

te, y se ha usado mucho en el depilado.

Entre los agentes capaces de aflojar el pelo sin destruirlo, para su posterior eliminación mecánica por raspado con cuchillos, están (96): tratamiento con cal y ciertas aminas alifáticas; cal sola o con agentes reductores (sulfuros ó cianuros); bacterias; enzimas; amoníaco; exposición controlada al calor etc..)

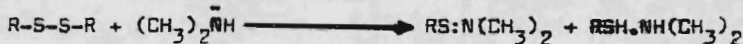
En el encalado, la acción de la cal hidroliza las proteínas, destruye gradualmente su estructura y las solubiliza como moléculas más pequeñas. El comportamiento del pelo hacia el álcali y los reductores depende de la fuerza de éstos y de la región específica del pelo involucrada. La queratina, como se indicó, posee cantidades altas de aminoácidos portadores de azufre, y uniones (-S-S-). Recientemente Windus y Showell (156) explicaron el depilado como un desplazamiento nucleofílico (intercambio de componentes orgánicos por donación de electrones por un nucleófilo):-



Interpretando esto como una acción depilatoria; y la acción de los sulfuros puede considerarse:

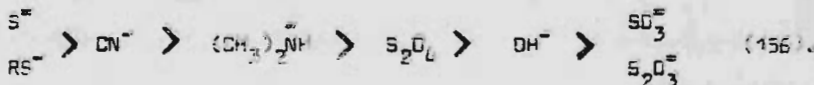


La diferencia parece ser leve. Sin embargo, este punto de vista puede aplicarse a la explicación del depilado con dimetilamina:



La actividad depilatoria de materiales específicos puede enlistarse en orden decreciente, consistente con su habilidad para actuar como nucleófilos (156). La actividad de un material como nucleófilo depende de su pK.

El uso de esta teoría podría suponer la base para el desarrollo de nuevos agentes depilatorios.

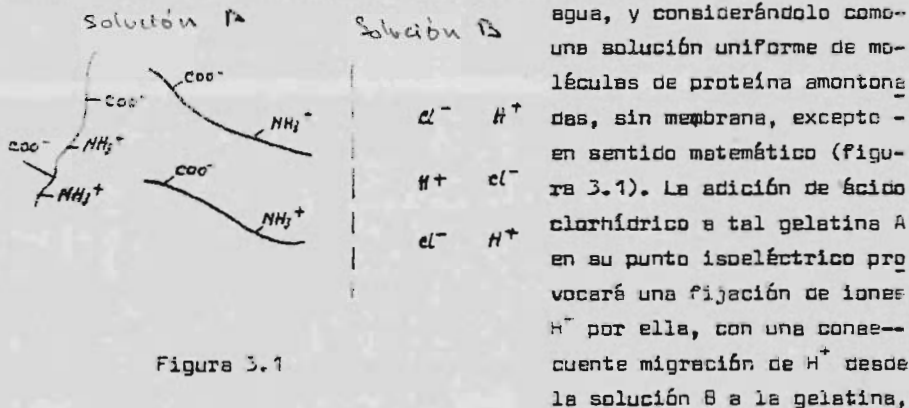


Materiales reductores usados en el depilado por encalado: sulfuro de so

cio (Na_2S), sulfhidrato de sodio (NaHS), sulfuro arsénico (As_2S_3), cianuro de sodio (NaCN), hidrosulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sulfato de dimetilamina, etc.. Muchas veces éstos agentes se usan en combinación.

Además de depilar, el encalado sirve para otros propósitos. Durante el encalado algunos lípidos del cuero (cefalinas, lecitinas, fosfolípidos, etc.) serán eliminados fácilmente, pero otras grasas naturales como los triglicéridos de ácidos grasos, más difíciles de solubilizar, pueden persistir por la insolubilidad relativa de los jabones calcáreos. La eliminación de grasas se favorece al aumentar la temperatura y la alcalinidad, y por adición de sulfuro; pero tal aumento en alcalinidad no siempre es conveniente por sus posibles efectos drásticos en la piel (129). La eliminación de proteínas globulares iniciada en el remojo tiende a completarse en el encalado por la acción del álcali. Esta acción es limitada en el caso de la elastina, pero contribuye a su posterior eliminación por enzimas, en el rendido.

* EFECTOS SOBRE EL COLAGENO: Considérese primero el fenómeno de hinchamiento debido a su importancia (156): suponiendo el caso de un cuero en



por una membrana semipermeable, real o imaginaria. Como la mayoría de los iones H^+ son fijados por la proteína, más iones de este tipo serán atraídos a la fase gelatina, y con ellos irán iones Cl^- resultando alta concentración de Cl^- y H^+ en esta fase; eventualmente se alcanzará un equilibrio y el HCl entrará en la fase gelatina a la misma velocidad

que sale de ella hacia B (figura 3.2). Para mantener neutralidad eléctrica,

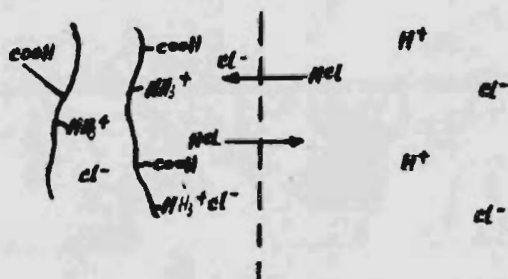


Figura 3.2

el HCl cruzará la membrana en forma de molécula no-ionizada. Por la ley de acción de masas:

$$[H_A^+][Cl_A^-] = [H_B^+][Cl_B^-]$$

Los iones H^+ en el lado A, sin embargo, están en mucha menor concentración — que los iones Cl^- , ya que los H^+ han sido fijados — por la proteína del cuero;

entonces, la concentración de iones Cl^- en el lado A debe ser mucho mayor que en el B:

$$[H_A^+] < [H_B^+] \quad \text{entonces:} \quad [Cl_A^-] > [Cl_B^-]$$

Si se empieza con gelatina pura y una solución de HCl, las concentraciones de H^+ y Cl^- en el exterior deben ser iguales. En el equilibrio, entonces,

$$[Cl_A^-] > [Cl_B^-]$$

y una diferencia en presión osmótica se producirá (156). De acuerdo con las leyes de presión osmótica (Van't Hoff):

$$\pi V = nRT, \quad \pi = cRT, \quad \text{donde } c = n/V: \text{ concentración del exceso de ión difusible. Pueden llegar a tenerse } \pi = 450 \text{ atmósferas.}$$

Esta presión osmótica es la causante del hinchamiento del cuero (118).— Con las bases ocurre similarmente, de acuerdo a la capacidad de ligamiento de base de la proteína, y arriba del punto isoeléctrico el volumen relativo de fibra se incrementará conforme el álcali fijado. El punto isoeléctrico puede considerarse como el pH en que el número de cargas positivas iguale al de cargas negativas, con una carga neta total igual a cero (80) (pH de una solución reguladora de composición definida, en la cual no se produce migración neta de la proteína por la aplicación de un campo eléctrico).

En el encañado el hinchamiento alcalino con la cal permite la hidrólisis

lisis parcial, o apertura de las fibras, de gran importancia en la cali-

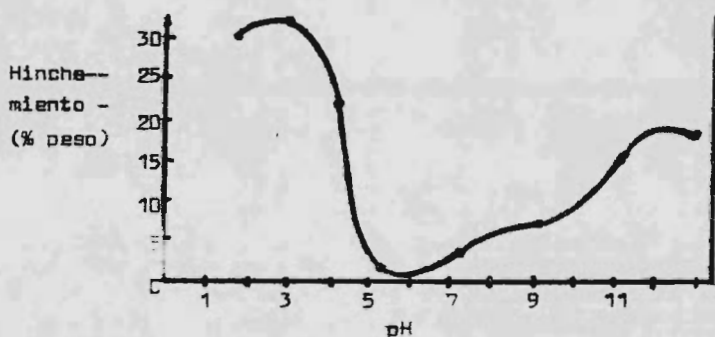


Figura 3.3

dad de la piel (120). Según la figura 3.3 (156), los cueros en el encalado están en la región de hinchamiento máximo, cuyo grado dependerá del tiempo y de los cambios químicos graduales en las proteínas. Este efecto es importantísimo, pues el hinchamiento no-uniforme, por diferencias de pH entre la superficie de la flor y el centro del cuero, provocará tensiones internas y aún ruptura de parte de la estructura fibrosa del cuero, lo cual afectará permanentemente la naturaleza de la flor (120).

El encalado puede realizarse en pilas, pero lo más común es en paletos; sin embargo, la tendencia moderna se orienta hacia el uso de tambores. (129). La parte mecánica del depilado la realizan las aspas de los paletos, aunque luego pueden tratarse los cueros adicionalmente con cuchillos romos especiales para depilar, u otras máquinas para este fin. Los tiempos, concentraciones y relaciones peso agua/cuero varían mucho, según el tipo de cuero, tamaño del pelo, criterio personal del curtidor, etc., Antes de proseguir con el proceso, conviene lavar los cueros, para eliminar el exceso de álcali y cal.

3.4: DESENCALADO:

El desencalado consiste en la eliminación del álcali y el ajuste del pH para la operación posterior de rendido, a una condición óptima para la acción proteolítica del tipo particular de enzimas usado en el rendido.

La cal, según Herfeld (54), existe en el cuero en cualquiera de las siguientes formas: (a) Como calcio fijado por el cuero; (b) como calcio - sin fijar, pero en forma de solución ó suspensión; (c) como calcio en forma de jabones. Las últimas dos formas sin duda son más fáciles de eliminar que la primera (156).

El desencalado debe solubilizar la cal absorbida y colocar el cuero en el pH deseado (77). El desencalado tiende a producir una flor poco profunda, superficial, por la reducción en la turgencia del cuero. La solubilidad de la cal es de aproximadamente 0.1 %, decreciendo con incrementos en la temperatura (156). La proteína del cuero ha absorbido el hidróxido, que deberá ser disuelto como sal soluble de calcio durante esta operación. Se necesita ácido adicional para bajar el pH al nivel deseado, por la capacidad de fijación ácido-base de la proteína (96).

Si se añadiera ácido clorhídrico al cuero encalado, el pH en la superficie sería muy bajo, mientras que sería alto en el interior del cuero, durante la reacción inicial. Como habría un hinchamiento ácido en las capas superficiales y un hinchamiento alcalino en el centro, habría secciones debajo de la superficie con muy poco hinchamiento (cerca del punto isoeléctrico). Así, podrían causarse rupturas y osos en las fibras por distorsión mecánica. El desencalado debe ser gradual y controlando el pH entre valores de hinchamiento mínimo, en el punto isoeléctrico. Esto se realice balanceando los ácidos usados con sales amortiguadoras, en donde la sal puede solubilizarse y eliminarse (96).

El calcio es soluble en cloruro de amonio (NH_4Cl), o sulfato de amonio (NH_4)₂ SO_4 . En presencia de cal y sulfato de amonio el pH de la solución se amortigua hasta 7 - 8, con buena solubilidad de la cal, la cual es gradualmente eliminada por difusión, con efectos mínimos de hinchamiento (110). Este es también el intervalo de pH de acción enzimática máxima durante el rendido (156). [Puede añadirse después ácido clorhídrico, el cual ayude a clarificar la superficie de la flor al disolver la cal y evitar la formación de carbonato de calcio (CaCO_3)] (96). Se han usado con éxito asimismo: ácidos bórico, acético, fórmico, láctico, sulfúrico, sulfuroso, etc. (96). Durante el desencalado, el curtidor a veces corta el cuero con un cuchillo y usa un indicador (fenolftaleína) para-

determinar la "vena de cal" en el cuero, y medir la profundidad a que --
 ha actuado el desencalado, pudiendo observar también el hinchemiento di-
 ferencial y la distribución de las fibras (129). Cuando el desencalado -
 esté a punto, debe tenerse mucho cuidado con la acción mecánica de los-
 tambores usados en esta operación, para evitar aflojamiento en el cuero-
 y ruptura de las fibras. Una vez desencalados, los cueros son capaces de
 soportar acción mecánica.)

En el desencalado el calcio en forma de jabones es solubilizado y elimi-
 nado como sales complejas de calcio y amonio (156). Los jabones de sodio
 y amonio son solubles a valores de pH alrededor de 8, y así esta parte -
 del proceso es muy importante para la eliminación de las grasas (120). -
 Para ayudar a esto, a veces se han usado detergentes no-iónicos. Se han
 utilizado agentes quelantes en el desencalado para ayudar a la elimina-
 ción de calcio y hierro (este último podría manchar las pieles), y aun-
 que pueden ser efectivos, podrían provocar interferencias en la opera-
 ción de curtido al cromo. Cuando se ha usado sulfuro de sodio (Na_2S) en-
 el encalado, se usa bisulfito de sodio ($NaHSO_3$) en solución de ácido sul-
 fúrico o clorhídrico para formar ácido sulfuroso, el cual reacciona: (a)
 formando bisulfito de calcio soluble, y (b) formando azufre libre y agua
 a partir del sulfuro en la piel, evitando el desarrollo de sulfuro de hi-
 drógeno (H_2S), que provocaría pieles quebradizas en el curtido (156).

La operación de rendido se realiza en un baño tibio a pH = 7-8. La pre-
 sencia de sales de calcio ayuda a la activación de la mayoría de las en-
 zimas del rendido (156), y el desencalado ajusta el pH para una mejor --
 acción enzimática. El propósito del desencalado, entonces, es realizar -
 estos cambios suavemente y sin dañar la piel (120). Durante el desencala-
 do la temperatura se eleva gradualmente lavando con agua caliente, alre-
 dedor de 40-45 °C; deben evitarse las altas temperaturas para evitar da-
 ños por sobrecalentamiento de las fibras suaves de las proteínas. Las sa-
 les de amonio también activan las enzimas, y el proceso de desencalado y
 rendido es continuo para la mayoría de las tñerías.)

3.5: RENDIDO:

El propósito del rendido, único paso en la fabricación de pieles que no-

es substituíble por métodos químicos, es el de purificar más el colágeno y obtener ciertas características en la piel terminada. El estado altamente hinchado del cuero deblado lo hace inadecuado para la mayoría de los procesos de curtido. El rendido produce una separación interna de las fibras colaginosas en forma adecuada, asegurando una superficie-reactiva máxima para los curtientes, sobre todo por la apertura de las fibrillas dentro del bulto fibroso. El rendido se realiza por medio de enzimas, las cuales actúan sobre los componentes indeseables tales como: epidermis, proteínas químicamente resistentes, etc.. La mayoría de las enzimas comerciales consisten de mezclas de sistemas enzimáticos. En el rendido se busca que la acción enzimática se efectúe sobre todo en un sustrato insoluble: el colágeno y otras fibras; la enzima se ha de combinar con el sustrato para desarrollar su acción, la cual depende de la superficie expuesta por el sustrato en forma directamente proporcional (96). El principal sistema enzimático responsable del rendido es siempre de naturaleza proteolítica: las proteasas, enzimas capaces de hidrolizar los enlaces polipéptidos, y que constan de dos grupos: las exopeptidasas, activas sólo sobre compuestos simples con uno ó más grupos terminales polares, como amino y carboxilo; y las endopeptidasas, realmente importantes para el rendido, capaces de hidrolizar compuestos sin grupos terminales polares libres, como las proteínas del cuero (96). La principal proteinasa del páncreas contiene dos endopeptidasas extraíbles en forma cristalina: tripsina y quimotripsina. Las tripsinas del páncreas del cerdo, y la renina, extraíble del estómago del becerro, — son muy usadas en el rendido, en el cual las exopeptidasas juegan un papel menor, facilitando la solubilización en agua (156).

Los extractos pancreáticos contienen una enzima que disuelve las fibras elásticas: la elastasa, no activa sobre el colágeno (4). También se han encontrado la ribonucleasa y la desoxirribonucleasa, pero como no hay nucleoproteínas en el corium, no tienen efecto en el rendido (96). Las esterasas, también pancreáticas, son lipasas capaces de hidrolizar varios ésteres, incluyendo las grasas naturales, pero su papel en el rendido es de segundo orden. Aparte del páncreas del cerdo, se han extraído también enzimas proteolíticas del páncreas de la oveja, pero su uso es menor (156). Se han empleado rendidos de enzimas provenientes de cul-

tivos de bacterias aerobias (alfa-amilasa o diastasa), anaerobias y mohos (96). En el rendido su acción es limitada y son muy sensibles a los cambios del pH. Comte (22) reporta que los rendidos con enzimas bacterias tienen una acción más rápida pero menos profunda que las pancreáticas. En realidad las primeras no son substitutos, sino auxiliares adicionales de las segundas. La acción enzimática sobre los músculos de lierectores no es responsable de la suavidad obtenida en la flor, pero sirve para retener el fino patrón seguido por la flor en los procesos siguientes, El tejido reticular al igual que el colaginoso, es más ó menos resistente a las enzimas del rendido. Durante esta operación los conglomerados fibrosos del colágeno son modificados, pero no se buscan acciones de disolución sobre la proteína, sino únicamente el colapso de las fibras en la capa de la flor (96), lo cual resulta en un incremento en la extensión de la flor, la cual además será alisada y suavizada por la acción mecánica durante la operación.

La actividad de una enzima depende, al igual que la naturaleza de su acción, del pH, la temperatura y los materiales añadidos(156). Si se graficase la actividad enzimática como función del pH se obtendría una curva en forma de campana, con un pico definido a un pH óptimo. Al incrementarse la temperatura aumenta la actividad hasta el punto en que la enzima ya es dañada, o la acción del calor sobre el sustrato es mayor que su acción sobre la enzima. En el rendido la cantidad real de enzima usada es muy baja. Un rendido incompleto provocará dureza o endebles por la inadecuada separación interfibrilar lograda; y por la presencia de productos de degradación proteínica en la flor, puede dificultarse el nivel de teñido posterior, sobre todo en pieles claras (120). Un rendido excesivo, por altas temperaturas o concentraciones, o por un tiempo largo de procesamiento, causará un debilitamiento en la estructura fibrosa, y pérdidas en la substancia proteínica de la piel (120). Puede notarse la importancia del rendido en el logro de una piel terminada con flor de alta calidad, suavidad y llenura. La operación de rendido y la cantidad usada de enzimas varían para diferentes tipos de pieles. Generalmente en el rendido de cueros pesados para suela u otros curtidos vegetales, la cantidad de enzima necesaria y el grado de la acción del rendido son muy pequeños, pues el cuero ha sido bien encolado y se -

han eliminado la mayoría de los productos de degradación proteínica (5). El encaleado no es tan intensivo para la oscaría, y se requiere una acción de rendido ligeramente más fuerte; para la oscaría, si desencaleo y el rendido se efectúan casi simultáneamente, y en tales sistemas sólo una pequeña parte del cuero está en condiciones de soportar una acción enzimática verdadera (120). La importancia de las enzimas del rendido en esta aplicación es mínima. Para cueros de cabra se usan tiempos más largos y concentraciones de enzimas más altas (156).

Cuando el rendido se ha realizado hasta el punto deseado, los efectos de hinchamiento diferencial han sido vencidos y el cuero puede soportar la acción mecánica. Es conveniente lavar y drenar los reactivos químicos y los productos de degradación provocados por el rendido, así como bajar la temperatura para detener la acción enzimática (129). Se añade agua fría en flujo continuo a través del tambor o paleta de rendido, hasta que el lavado sea claro y la temperatura esté en el nivel deseado, normalmente alrededor de 16-20 °C. Generalmente, dependiendo del tipo de piel y del sistema usado, las temperaturas de rendido están en el intervalo de 30-35 °C. Asimismo, el tiempo puede ser variable, entre 30 y 40 minutos. El equipo empleado es de dos tipos: paletos y tambores; el tambor tiene la ventaja de la agitación mecánica resultante en tiempos menores de operación, y el uso de cantidades menores de agua (80-100 % base cuero). La principal ventaja del paleta es la facilidad de control sobre el grado de acción enzimática. La relación agua/cuero es importante, pero si se emplean paletos sobre todo, varía entre límites considerables. En México el equipo más comúnmente usado para esta operación es el tambor.

3.6: PICKLE:

Se le llama pickle el tratamiento de los cueros con sal y soluciones ácidas para colocarlo en el pH adecuado para el curtido sobre todo mineral, o para fines de preservación. Para el curtido al cromo, es esencial tener los cueros en una condición ácida para evitar la precipitación de las sales de cromo insolubles, sobre las fibras del cuero (156). Al final del pickle el cuero consiste teóricamente de una red purificada de proteínas. Los pasos previos al pickle son principalmente para eliminar -

material indeseable, mientras que el picle es el primero de los pasos -- realmente constructivos de las características de la piel terminada. El pH deseado dependerá del método de curtido a seguirse y del tiempo entre el rendido y el principio del curtido. Normalmente se usan en el picle: ácido sulfúrico (H_2SO_4) y cloruro de sodio (NaCl), aunque hay otros sistemas, residiendo las principales diferencias en el tipo de equipo usado las cantidades de reactantes y los tiempos de proceso. Se usan paletos y tambores, siendo más común en México el uso de estos últimos (155).

* PRESERVACION: Si el picle se pretende para preservación (ver inciso -- 3.1, página 43), los cueros pueden tratarse con una solución de 1 kg. de sal por 7 litros de agua (una libra por galón). Después de una agitación adecuada para evitar un hinchamiento osmótico (unos 10 minutos), puede añadirse el ácido y ajustarse al pH por la absorción del ácido en el cuero, impidiéndose el hinchamiento por la penetración previa de la sal -- (156).

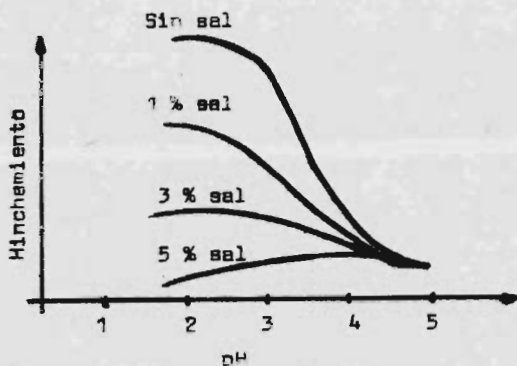


Figura 3.4

A mayor cantidad de agua la dilución de reactantes es mayor, disminuyendo los gradientes de concentración. A mayor cantidad de sal el hinchamiento es menor (Figura 3.4), aunque un 5 % de sal sobre la base de la solución es un buen límite superior. Al calcularse el peso requerido de sal, debe tomarse en cuenta también, aparte del agua de solución

la que contiene el lote de cueros rendidos. Las características de las fibras se modifican en gran parte por el pH, pero la concentración de la sal es un factor importante en la calidad de la piel. En pieles ligeras, con picle para preservación, la acción del picle se permite hasta alcanzar el equilibrio, normalmente durante una noche, llegando el pH hasta 2 ó 6 menos, y con la sal adecuada se impedirá el crecimiento de bacterias, sin daño para los cueros pero no necesariamente se evitará el crecimen-

to de mohos promovidos por las grasas animales, lo cual hace a veces necesario el uso de desinfectantes (fenoles clorinados, etc.). Esta preservación puede conservarse hasta por un año antes del posterior procesamiento de curtido.

* PROCESAMIENTO INMEDIATO: Existe la tendencia a fusionar el final del picle con el inicio del curtido en un paso común, añadiendo los curtientes poco después de iniciarse el período de picle; pero este método requiere mucha atención y precauciones, siendo su ventaja la reducción de tiempo de proceso (120). El método general de picle (96) consiste en -- colocar el lote de cueros rendidos en un palsto ó tambor, añadir agua para flotar los cueros (el agua varía del 100 al 400 % si se usan paletos, y 40 - 150 % si se emplean tambores), y luego agregar la cantidad deseada de sal (alrededor de 7 % con límites de 5-15 % sobre la base -- del peso del cuero después de depilar y descarnar), 2.5 - 3.5 % sobre la base de la solución. Después de un corto tiempo de agitación, entre el 10 y el 50 % del tiempo total de operación, se añade la cantidad requerida del ácido (1.25 a 1.75 % sobre la base del cuero en tripa), y se continúa el picle durante el tiempo deseado, antes del curtido, el cual depende de la tenería en particular, entre 8 y 24 horas para llegar al equilibrio, aunque no siempre se alcance esta condición y a veces se emplean tan solo 1.5 horas. La temperatura del picle está normalmente -- debajo de 27 °C. Algunas veces, aparte de agua, sal y ácido, se añaden también sustancias débilmente curtientes: formaldehidos, sulfato de aluminio, etc. (0.2 - 0.3 %), que hacen la flor menos sensible a las sales curtientes de cromo. Para un procesamiento inmediato, el pH de esta operación es generalmente menos extremo que para la preservación: entre 2.5 y 3.0 (156). Muchas veces oscila inclusive entre 3.5 y 3.8. No se -- han apuntado cifras exactas, pues las variables dependen, como muchos -- tentos factores en la fabricación de pieles, del equipo disponible, del tipo de piel, de los métodos empleados en las operaciones previas al -- curtido y del criterio del curtidor. Con relación a ello, muchos curtidores tienden a iniciar conjuntamente la operación de curtido en sí con el final del picle, o hasta más de 4 horas después de terminado este.

Muchos curtidores piensan que un incremento del ácido en su proceso particular de picle producirá un quiebre de la piel más firme ó apretado; --

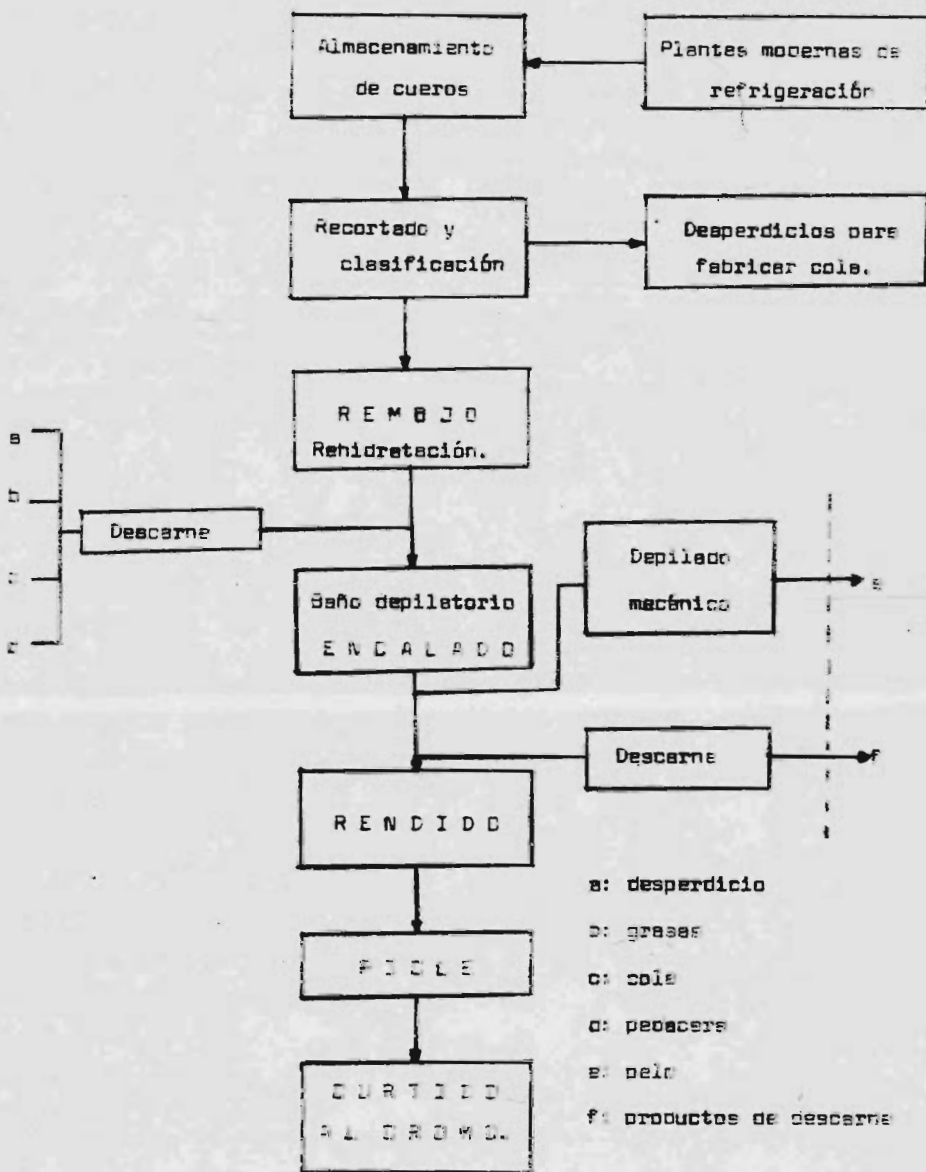
un decremento, más suavidad y aflojamiento (96). Sin embargo, no hay acuerdo alguno sobre el efecto de un decremento en el ácido sobre la ligadura del cuero. La mayoría de los curtidores opina que un pickle llevado hasta el equilibrio produce resultados más uniformes que un pickle breve (120). Los iones de la sal no se combinan en realidad con la fibra del cuero y su efecto sobre el sistema piclante depende enteramente de su concentración en la solución; como estos iones se distribuyen en el agua libre dentro del cuero así como en el licor piclante externo, su efecto neto en el equilibrio depende de la cantidad de agua en el lote de cueros y de la relación de flotación usada para la operación. Si se añade en el pickle menos del 1.0 % de ácido sulfúrico, prácticamente todo el ácido reacciona con el cuero; arriba del 1.0 %, queda en el licor de pickle una cantidad considerable de ácido (96). A porcentajes mayores, la fijación cesa cerca del 1.2 % de ácido sobre la base del cuero en trips, de acuerdo con la capacidad máxima de fijación de ácido del colágeno (aproximadamente 1 milieq./gr. de proteína seca)(18). La concentración de la sal prácticamente no influye en el pH final ya que los porcentajes de ácido usados en el pickle no permiten a la sal afectar la capacidad del cuero para fijar ácido (96); si la concentración del ácido fuera menor al 1.0 % sí afectaría. Otro factor importante es la velocidad de difusión: la sal se difunde muy rápidamente dentro del cuero, alcanzando un 85 % del equilibrio en una hora y el equilibrio en 4 horas, aunque pueden mejorarse los tiempos aumentando la agitación (96). La velocidad de difusión y reacción del ácido es menor y se ocupa cerca del doble de tiempo para llegar al equilibrio (8 horas), que con la sal (4 horas). Esta lentitud en la reacción con ácido explica porqué al añadir la sal antes que el ácido se evita el hinchamiento ácido, ya que la sal se difunde siempre antes que el ácido(96). El aumento en las velocidades de difusión al aumentar la temperatura es leve.

Si sólo se usara ácido y no sal en el pickle, el cuero se hincharía drásticamente y se reduciría mucho la penetración del agente curtiente. Así, al incrementar el % de ácido también se ha de incrementar la cantidad de sal para evitar el hinchamiento. A niveles de sal relativamente altos y con poco ácido, ocurre un hinchamiento negativo por la acción fuertemente deshidratante de la solución salina (156). Por desgracia, -

Las investigaciones realizadas sobre el picle por muchos estudiosos, no indican de ningún modo las mejores condiciones de hincharamiento positivo, cero ó negativo, para la producción de diversos tipos de piel. En cuanto a la posible distribución de la substancia que conforme al cuero, el ácido sólo actúa de manera importante por arriba del 3 % base al peso del cuero depilado, pero aquí el efecto más dramático corresponde a la temperatura, por lo cual es más importante mantener valores relativamente bajos durante el picle, especialmente si este se efectúa durante tiempos largos (96). En el picle se emplean diferentes relaciones en peso entre el cuero y el agua (flotes), variando estas entre 40 y 300 % de licor de picle por peso del cuero en tripa, aunque lo más común es usar una flota de 80-100 %. La mayoría de las operaciones se basan en el uso de un sistema $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$. Para el curtido al cromo algunos curtidores prefieren usar ácido fórmico (HCOOH) como una porción del ácido total a emplearse. Esto aporta un enmascaramiento o amortiguamiento del curtido al cromo (149). El uso de un sistema amortiguador de ácido fórmico disminuye la posibilidad de hincharamiento ácido y podría producir una piel más uniforme y tersa. Otro posible sistema se ha propuesto en Europa, con un picle sin sal, a base de ácidos orgánicos, particularmente el sulfotáltico ($\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_3-(\text{COOH})_2$), a fin de obtener un curtido al cromo más uniforme (156): este sistema no es popular en México, donde el picle se realiza a un pH algo inferior al empleado en Europa (120).

Puede considerarse que el rendido, el picle y el curtido al cromo son pasos secuenciales de un proceso intermitente único. Teniendo en cuenta la eficiencia de la producción, este proceso se realiza en tambores, de tamaño más común: 3 x 3 metros, para procesar alrededor de 5-6 toneladas de cuero en tripa. La velocidad de la producción impone una secuencia operacional tan rápida como sea posible, con una calidad constante. En tal sistema, un picle de equilibrio completo podría no ser realizado. El balance entre la sal añadida y la velocidad y tiempos de las ediciones determinan en alto grado el carácter de la piel producida (129). Un picle sal-ácido muy fuerte podría ser demasiado severo para un curtido superficial ó para un curtido vegetal adecuado, particularmente en cueros pesados (suela), por la incompatibilidad de este sistema con los curtientes vegetales. Un pH bajo provoca un curtido muy superficial y -

un endurecimiento del cuero. A menudo se añade acetato de sodio y otros materiales a las soluciones de picle, para amortiguarlas a pH alrededor de 4.0 para el picle de cueros pesados (129). El balance del picle para curtidos tanto vegetales como al cromo es el principal factor determinante en la velocidad de penetración de los agentes curtientes. Hay dos reglas generales a seguirse en el picle: (a) debe proveerse suficiente sal para impedir hinchamiento ácido; (b) la cantidad usada de ácido debe ser cuidadosamente determinada para la formulación particular, y debe ser añadida en el momento preciso para obtener resultados consistentes (156). El tiempo es de particular importancia en la fabricación de cueros pesados cuando se emplean procesos continuos,



3.7: DIAGRAMA DE PROCESOS PREVIOS AL CURTIDO AL CROMO.

CAPITULO 4: CURTIDO AL CROMO - I.

El término curtir se emplea para describir el proceso de conversión del cuero animal putrescible en un producto estable: la piel terminada. Esta consiste de colágeno en estado curtido. El primer criterio para calificar a un material como curtiente lo da su capacidad para formar una combinación irreversible con el colágeno, resistente a la acción del agua. El segundo criterio es la estabilización del colágeno por el curtiente, mejorando su resistencia al calor, las proteínas y agentes --promotores del hincharse, y evitando un aglutinamiento de las fibras al secarse la piel. Mientras que las propiedades físicas y mecánicas de una piel representan una suma compleja de la interacción de los cambios del colágeno en su preparación para el curtido, durante su curtido y en el tratamiento mecánico y lubricante de las fibras curtidas, las propiedades químicas de la piel pueden ser más indicativas del mecanismo del curtido en sí. La modificación en la reactividad del colágeno, la estabilización biológica, el incremento en la resistencia a la contracción en agua tibia ó caliente y la resistencia al ataque enzimático, podrían indicar mecanismos específicos en la reacción colágeno-agente curtiente, más que la simple adsorción física del curtiente (156).

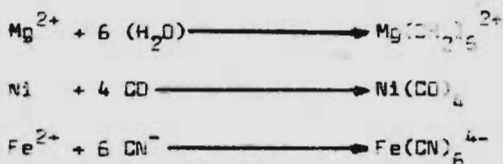
4.1: QUIMICA DE LAS SALES DE CROMO:

El descubrimiento del curtido al cromo se atribuye a Knapp en 1858 (73), pero fué Augustus Schulz en 1884 en Nueva York, quien primero produjo --comercialmente cuero al cromo(85).

El cromo (Cr) es un elemento del primer grupo de transición, con número atómico 24, peso atómico 52.0. y una estructura electrónica: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^1$. El cromo puede perder dos electrones para formar compuestos cromosos; tres para formar compuestos crómicos; y seis --para formar cromatos y otras especies oxo. Existen otros estados de oxidación menos estables. Para el curtidor el estado más interesante es el trivalente, ya que los compuestos crómicos incluyen las sales básicas --de cromo, capaces de formar complejos polinucleares estables, lo cual --les aporta notables características curtientes. Además el átomo de cro-

mo forma un enlace muy estable con el grupo carboxilo. Las tres valencias principales del átomo de cromo no son sus únicas fuerzas de atracción. De acuerdo con la teoría de Alfred Werner (5) hay otras fuerzas secundarias ó posiciones de coordinación que pueden atraer iones y moléculas de una solución. Las valencias "primarias" se desarrollan por afinidades químicas de signo eléctrico opuesto y son disociables electrolíticamente, mientras que las "secundarias" son indisolubles iónicamente.

El término "química de coordinación" se usa generalmente para describir la química de los metales y iones metálicos en sus interacciones por medio de reacciones del tipo ácido-base, como por ejemplo:



Los compuestos de coordinación son tales que contienen un átomo ó ión central y un grupo de iones ó moléculas rodeándolo. Tales compuestos -- tienden a retener su identidad aún en solución, aunque puede haber disociación parcial. La carga en las especies coordinadas puede ser positiva, cero ó negativa, dependiendo de las cargas que posean el átomo central y los grupos coordinados (ligandos). Para diferentes compuestos -- complejos, se han observado números de coordinación (número total de uniones al átomo central), de 2 a 10, siendo los números más comunes el 6 y el 4 (5). Los complejos con número de coordinación 6 poseen una estructura octaédrica, mientras que los de 4 son cuadrados planares ó tetraedros. Normalmente las estructuras de número de coordinación $N = 2$ son lineares; de $N = 3$, planares ó bipirámides trigonales; de $N = 5$, pirámide trigonal; de $N = 7$, bipirámides pentagonales; de $N = 8$, dodecaédros ó antiprismas arquimedeanos, etc.. Como el cromo presenta $N = 6$, su estructura de coordinación es octaédrica (5), (figure 4.1), y puede presentar isomerismos geométricos, por las posibilidades de acomodar los ligandos.

Para explicar la unión coordinada, la teoría de enlace de valencia, de-

desarrollada por Linus Pauling, considera que el par de electrones del ligando entran a los orbitales atómicos hibridizados del metal, y que la

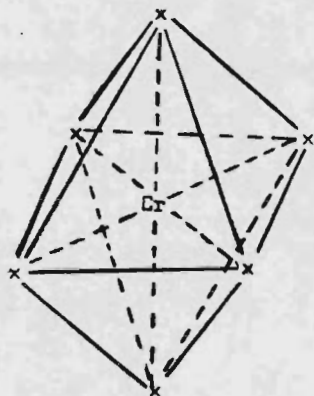


Figura 4.1

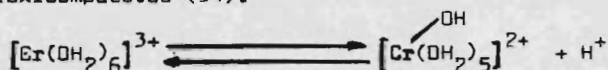
unión es esencialmente covalente o esencialmente iónica. La teoría electrostática, muy usada en el campo de la física, supone que la unión metal-ligando es causada por interacciones electrostáticas entre cargas-punto y dipolos, y que no hay compartimiento de electrones; para los metales de transición (el cromo es uno de ellos), los parámetros necesarios para determinar la fuerza del enlace metal-ligando son las cargas y tamaños de los iones centrales, y las cargas, momentos dipolo, polarizabilidades y tamaños de los ligandos, siendo también necesario

considerar la orientación de los orbitales (d) en el espacio (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} , ó $d_{x^2-y^2}$), siendo más energéticos los orbitales (d_{z^2}) y ($d_{x^2-y^2}$), que además apuntan especialmente hacia las esquinas de un octaedro, hacia los 6 ligandos. La teoría orbital molecular supone que los electrones se mueven en orbitales moleculares que se extienden sobre todos los núcleos del sistema metal-ligando, permitiendo esta teoría la presencia de uniones de carácter tanto iónico como covalente, así como la división de orbitales (d) en varios niveles de energía (86).

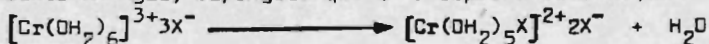
La estabilidad de los complejos depende tanto del ión metálico como del ligando. En general, la estabilidad de los complejos crece si el ión central aumenta su carga, decrece en tamaño y aumenta en afinidad electrónica (86). Así, la menor tendencia es la de los iones de metales alcalinos y la mayor, de los iones de los metales de transición, entre los cuales está el cromo. Por otra parte, como los compuestos de coordinación se forman como resultado de reacciones ácido-base, donde el ión metálico es el ácido y el ligando la base, generalmente el ligando más básico tenderá a formar el complejo más estable. Un ligando polidentado, unido al ión metálico en más de un punto, forman complejos más estables que un ligando análogo monodentado. El ligando en sí tiene también su efecto en

la estabilidad: para la mayoría de los iones metálicos, el grupo ó átomo ligando más pequeño con la mayor densidad electrónica, formará el -- complejo más estable (5). A menudo el complejo más estable es también -- el más inerte o menos reactivo. Los complejos del cromo trivalente son -- en general lentos al reaccionar.

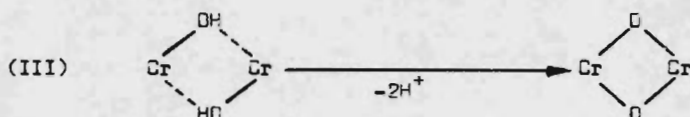
El cromo tiene 6 posiciones coordinadas en total (número de coordinación 6), y con los grupos coordinados unidos directamente a él forma un complejo y funciona como una unidad; fuera de tal núcleo, se localizan los átomos o radicales unidos al resto de la molécula por fuerzas electrostáticas. Las posiciones coordinadas pueden contener moléculas de agua -- grupos hidroxilo, y otros materiales, en el complejo (ligandos). El com -- plejo catiónico más simple, el hexacuocromo, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ porta 3 car -- gas positivas (electrovalencias) como resultado de la transferencia de -- electrones. Cada grupo acuo suministra un par de electrones, formando -- una unión coordinada (51). El átomo donante gana una carga positiva y -- el receptor, negativa. La unión de la molécula de agua con el átomo Cr -- se realiza por medio del átomo de oxígeno de la molécula OH_2 , el cual -- contribuye con 2 electrones para ser compartidos entre el Cr y el grupo -- acuo. Entonces, el O de OH_2 se carga positivamente por el proceso de -- coordinación. Esta carga provocará la liberación de un protón, de la mo -- lécula de agua (protólisis), e introduciéndose un hidroxilo al complejo -- se forman hidroxidocompuestos (51):



Esta reacción explica la acidez de muchas soluciones de sales de cromo. La adición de ácidos minerales invierte esta reacción y los álcalis -- tienden a promoverla. Otra reacción interesante desde el punto de vista -- que nos ocupa sería la entrada de un anión en el complejo (124), con el -- desplazamiento de agua; supongase que (x^-) representa cualquier anión:

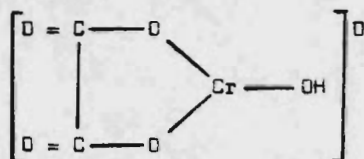


La posición de equilibrio se determina por la concentración y la temper -- atura. En presencia de una sal neutra (KCl , si $x^- = \text{Cl}^-$), pueden for -- marse complejos aniónicos: $\text{Cr}(\text{OH}_2)_2 \text{Cl}_4^- \text{K}^+$; los iones (Cl^-) unidos -- al complejo no son precipitados por adición de AgNO_3 . Los aniones vari --



(I): Cambio del ión complejo cromo hidratado en complejo básico de cromo. (II): Oxlación, favorecida por las altas temperaturas. (III): Oxalación, reacción lenta, formando complejos oxo más resistentes a los ácidos que los ol. Puede haber también formaciones de puentes mixtos, con otros aniones.

La estabilidad de la unión ol a los ácidos depende en parte de los otros grupos en el complejo y de la fuerza de su unión con el cromo; así, si hay un grupo ácido de gran afinidad con el cromo, la unión ol se rompe más fácilmente (97). Los complejos más estables son aquellos con grupos ácidos de bajo poder complejo-formante (cloruro, sulfato) (51). También tiene influencia el anión presente. Podría presentarse una serie en orden decreciente de poder penetrante, a concentraciones molares comparables: hidróxido, oxalato, citrato, malonato, maleato, lactato, glicolato, tartrato, succinato, acetato, formiato, sulfato, cloruro, nitrato y perchlorato. Los aniones orgánicos conteniendo el ión carboxilo (el colágeno pertenece a este grupo) son agentes de alto poder complejo-formante particularmente si también son agentes quelantes (capaces de formar dos uniones con el átomo de cromo. Por ejemplo, el oxalato forma un anillo de gran estabilidad (143):



La oxalación incrementa el tamaño molecular, pero es diferente de la polimerización. La oxalación es una condensación con eliminación de agua; la polimerización implica aumento en el tamaño molecular, sin cambio en la composición química.

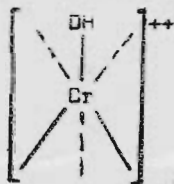
4.2: BASICIDAD:

El grado de basicidad se usa para caracterizar los compuestos de cromo.

Para compuestos de cromo trivalente, la basicidad, en grados Schörlammer es el porcentaje del total de las valencias primarias de los átomos de cromo presentes que están ocupadas por grupos hidroxilo (156). Entonces, si cada átomo de cromo contiene un grupo hidroxilo, el complejo es de basicidad 33.3 %; si contiene dos grupos hidroxilo es de 66.6 % básico. El hidróxido de cromo precipitado es de basicidad 100 %, pues sus tres valencias primarias están todas ocupadas por grupos OH. Ejemplos:

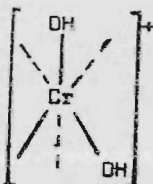
<u>Compuesto</u>	<u>% Basicidad</u>
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	00.00
$\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$	33.33
$\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$	66.66
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	100.00

En el complejo hay parte grupos ácidos. Por definición: % acidez + % basicidad = 100 (156).



33 % basicidad

complejo catiónico.



66 % basicid.

complejo catiónico



33 % basicidad

66 % acidez clórica
complejo no-iónico.

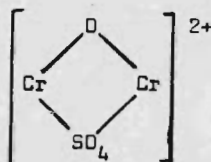
Las sales de cromo utilizadas en el curtido al cromo tienen basicidades normalmente entre los valores 33 - 45 % (156). La basicidad puede tomar valores fraccionarios de 0 a 100, porque no todos los átomos de cromo en la sal contienen el mismo número de valencias primarias ocupadas por grupos OH, o sea, la solución en este aspecto es heterogénea.

Las soluciones de sales básicas de cromo son sistemas protolíticos cambiantes. La protólisis y la olación producirán incrementos en tamaño en los complejos. El número de átomos de cromo en los complejos, sin embargo se limite entre 2 y 4 (51). Se ha encontrado que los complejos crómicos conteniendo dos átomos de cromo en promedio, son capaces de curtir. Parece que se requiere un tamaño mínimo de los complejos para una unión

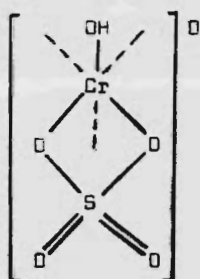
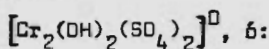
efectiva con la proteína del cuero y que ofrezca garantía de irreversibilidad. Las dimensiones moleculares son del orden de unos cuantos angstroms. Las soluciones de estas sales constan de mezclas de complejos de diferente tamaño, estructura y composición, siendo los complejos catiónicos oletados; las soluciones son ácidas debido a la oleación y protólisis (51).

Para curtir, las sales de cromo más importantes son los sulfatos básicos. La gran afinidad del grupo SO_4 por el cromo trivalente provocará la formación de complejos hidroxisulfato aniónicos y no-iónicos, bajo ciertas condiciones (51). La presencia de sulfatos neutros como el sulfato de sodio en altas concentraciones, origina también la formación de complejos no-iónicos dominantes. En las soluciones existen los siguientes tipos de compuestos:

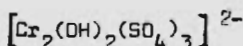
(I) Complejos catiónicos del tipo general:



(II) Complejos no-iónicos, ejemplos:



(III) Complejos aniónicos como:



Los análisis por intercambio iónico han mostrado que los complejos catiónicos sulfato-crómicos de 66 % de basicidad, correspondientes a la fórmula: $[Cr_2(OH)_2SO_4]^{2+}$, son los constituyentes principales de las soluciones diluidas y moderadamente concentradas de los licores de cromo-ordinarios (97). Al incrementarse la concentración del cromo ó de los sulfatos neutros se facilita la formación de complejos sulfato-crómicos sin carga y aniónicos, los cuales son inestables (51). Quede indicado -

que alrededor de la mitad de los grupos sulfato en el complejo catiónico de cromo están unidos más firmemente al cromo que la otra mitad. -- Probablemente estos grupos sulfato estables funcionan como puentes o uniones transversales entre dos átomos de cromo. Es interesante notar que la carga del complejo no necesariamente tiene una relación directa con la basicidad (97).

<u>BASICIDAD</u>	<u>COMPLEJO</u>	<u>Cr</u>	<u>OH</u>	<u>Cl</u>	<u>CARGA NETA</u>
33.3	$[\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}]^+$	3	1	1	+ 1 catiónica
33.3	$[\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2]^0$	3	1	2	0 neutra
33.3	$[\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$	3	1	3	- 1 aniónica

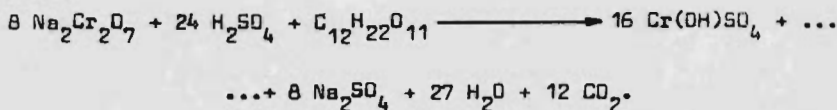
Al aumentar la concentración de una sal de cromo se reduce la proporción de moléculas de agua en relación al cromo; esto favorece la entrada de aniones al complejo y el desplazamiento de agua (grupos acuo). -- De aquí que las soluciones de sales puedan contener cantidades apreciables de cromo en formas no-catiónicas (51). La dilución favorece la hidrólisis y la formación de sales más básicas (97).

4.3: PREPARACION DE SALES DE CROMO:

La mayor parte de la piel curtida al cromo se produce por medio del -- "proceso a un baño", en el cual se requiere que la piel piclada se trate directamente con una solución de sulfato básico de cromo. La manera de preparar estas soluciones influye mucho en el carácter de la piel producida (120). Hay varios métodos de preparación de estos licores, -- pero indudablemente el más común y comercial es la reducción de bicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) con azúcar (129). Esta reducción se efectúa -- en tanques reactores recubiertos con plomo interiormente (176), y provistos de sistemas de agitación (aire comprimido, etc.) y con una chimenea para eliminar vapores (figura 4.2). La reacción se efectúa en -- presencia de ácido sulfúrico, y es muy violenta, por lo cual debe ser controlada (reacción exotérmica), por la velocidad de adición de uno -- de los reactivos (97). Es preferible tener una mezcla de ácido y bicromato en solución, y agregarle la solución de azúcar lentamente (176). -- Puede disponerse de serpentines de cromo para enfriar la masa reaccionante, o serpentines para vapor, en caso de necesitarse concentrar el

total de los cromos con su ácido para tener el pH deseado para el curtido

licor o calentar la carga a 80 °C, que es cuando la reacción es rápida y vigorosa (176), antes de empezar a agregar el azúcar disuelta en agua para controlar mejor su adición. La ecuación teórica para la reacción es:



En la práctica la oxidación del azúcar a CO_2 y H_2O no es cuantitativa,

y se forman otros compuestos orgánicos, como formaldehído, ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, etc. (32)

Conviene tener un ligero exceso de azúcar, ya que la oxidación no es completa y los productos orgánicos residuales son oxidantes (176). Para una sal de basicidad 33.3 %, pueden hacerse reaccionar:

1000 kg de bicromato, -
1000 kg de ácido sulfúrico de 66 BÉ (97).
La cantidad necesaria de azúcar dependerá -- del poder reductor (kg de bicromato reducido/kg de azúcar) del azúcar usada. Puede señalarse la cifra de 4.6 kg bicromato/kg de azúcar, aproximadamente, para

azúcar de caña. Pueden lograrse licores entre valores amplios de basicidad, variando únicamente la cantidad de ácido sulfúrico añadida; disminuyendo la cantidad de ácido aumentará la basicidad, y viceversa. Es

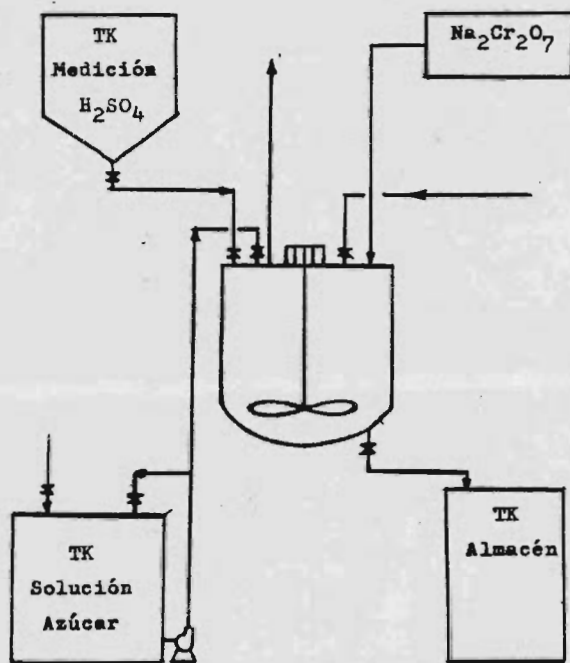


Figura 4.2

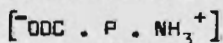
tos licores varían de 33 - 52 % de basicidad normalmente, y su concentración en Cr_2O_3 esté entre 14.5 y 17 %.

Muchos curtidores, sobre todo los de pequeñas tenerías, prefieren comprar licores ya preparados, en vez de reducir su propio bicromato. La tendencia general es hacia la compra de sal preparada como licor, o como polvo seco (23.5 - 25.0 % Cr_2O_3), disponible en varias basicidades y con poca materia orgánica. Las basicidades bajas normalmente producen una flor lisa y suave y una penetración rápida del complejo de cromo, pero originan una piel delgada (120). Las basicidades altas producen pieles más llenas, de curtido más lento, y si la molécula es muy grande, curtirá una piel con la flor estirada. Entonces, hay que balancear los factores para fabricar una piel uniformemente curtida, a una velocidad predeterminada, y con una flor suave pero llena (120).

La potencia curtiente de las sales básicas de cromo es primariamente una función de la facultad de coordinación del complejo de cromo. El signo de la carga de los complejos y su grado de ionización son factores en la reacción inicial (97): por medio de la descarga de los iones carboxilo del colágeno por los complejos de cromo catiónicos, puede efectuarse la reacción final, 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 (51).

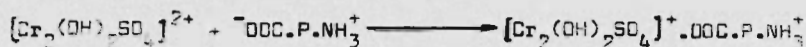
4.4: QUIMICA Y MECANISMO DEL CURTIDO AL CROMO:

Desde un punto de vista electroquímico, el colágeno es representado esquemáticamente por la estructura (51):

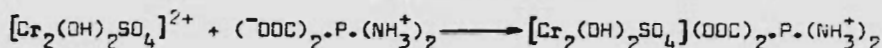


Los protones, así como los complejos de cromo catiónicos, serán atraídos por los grupos aniónicos del colágeno. Entonces, la carga del complejo es un factor primario para iniciar la fijación del cromo. Simultáneamente los iones SO_4^- que hay en la solución se asocian con los grupos catiónicos de la proteína, formando un sistema reversible de enlace: $(-\text{NH}_3^+ \cdot \text{SO}_4^-/2)$. La mayoría de los investigadores (51) concuerdan en que la reacción inicial del curtido está dominada por la afinidad de -

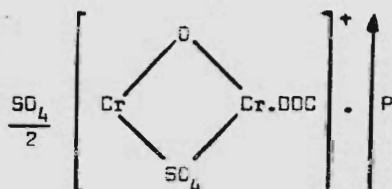
los grupos libres carboxilo de los ácidos aspártico y glutámico, por la sal de cromo. Esta simplificación será suficiente para resolver la mayoría de los problemas prácticos del curtido al cromo. La proteína del cuero puede considerarse un ligando coordinado. El grupo COOH, cuando se ioniza como un ácido carboxílico, será atraído por el complejo curtierte y se efectuará una reacción (51):



y también:



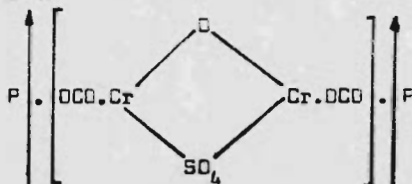
En los correspondientes compuestos de cromo con aminoácidos, por ejemplo glicina, el grupo COOH se coordina directamente con el cromo trivalente, siendo las estructuras típicas de las sales complejas internas ó compuestos quelatos, de gran estabilidad (51). La fijación de cromo por la proteína se incrementa con el aumento en ionización del grupo COOH y la curva de fijación crece desde prácticamente cero a pH = 2.0 hasta su máximo a pH = 4.0 (intervalo de ionización del grupo COOH). En vista de la estabilidad estructural de este "prototipo" de cuero al cromo, el enlace electrovalente inicialmente formado se convierte luego en un enlace coordinado muy estable, tendiente hacia el tipo de unión covalente. Los compuestos cromo-colágeno resultantes podrían representarse (51):



si las condiciones estéricas en la estructura colágena restringen el enlace del complejo divalente a sólo un grupo carboxilo, el tipo de unión unipuntual.

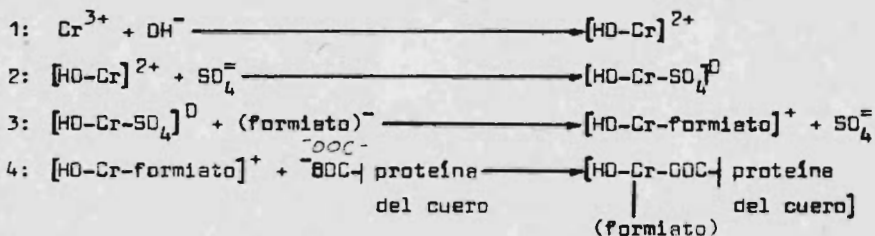
El tipo de enlace que estabiliza la estructura y los efectos del curtido requiere la interacción de un complejo cromo-catiónico con al menos dos grupos carboxilo sobre cadenas proteínicas adyacentes. Así el complejo actúa como un puente transversal entre las cadenas, o sea que estabilizará la estructura colágena. Podría representarse este tipo de

unión multipuntual (51):



con las cadenas polipeptidas P adyacentes unidas por medio del complejo de cromo dinuclear.

En un sentido general y simplificado, puede considerarse que el proceso total de curtido al cromo implica el control de las siguientes cuatro reacciones competitivas(156):



En la reacción 3 se ha introducido un nuevo factor que se tratará después más ampliamente: el agente "enmascarante". Esquematisando en la figura 4.3: (a) reacción de basicidad; (b) ionización sulfato, equilibrio

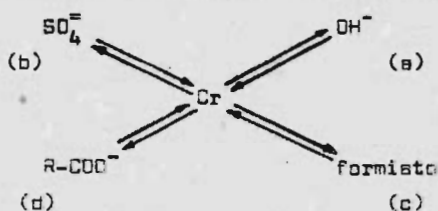


Figure 4.3

(c) agente enmascarante, formación de complejo; (d) proteína del cuero, formación de complejo (curtido).

Al irse elevando el pH del curtido, se incrementa la basicidad del complejo (entran más OH^- al complejo); la afinidad del sulfato para la coordinación no varía (156). El agente enmascarante permanece coordinado al cromo en esta etapa; la reactividad de la proteína aumenta con el pH, y se efectúa así la reacción inicial del curtido. Al final de la basicificación la basicidad es alta y el sulfato puede estar parcialmente desplazado del complejo. Los agentes enmascarantes pueden-

to para la coordinación no varía (156). El agente enmascarante permanece coordinado al cromo en esta etapa; la reactividad de la proteína aumenta con el pH, y se efectúa así la reacción inicial del curtido. Al final de la basicificación la basicidad es alta y el sulfato puede estar parcialmente desplazado del complejo. Los agentes enmascarantes pueden-

ser desplazados al ir ganando afinidad la proteína por el complejo de -cromo. Esta unión entre cadenas adyacentes de la proteína puede comple-

tarse y resultará una reac--
ción de unión transversal. -
La figura 4.4 muestra una --
simplificación de acciones -
del curtido.

- A: Unión transversal.
B: Basificación-olación.
C: Oxolación.

Entonces, las etapas en el -
enlazamiento transversal en-
un curtido al cromo son(156):
(a) los complejos han reac--
cionado con los grupos carbo-
xilo de las proteínas; (b) -
el incrementarse el pH del -
curtido, el sulfato asociado
al cromo va siendo despla-
zado por el hidroxilo; estos -
grupos OH son compartidos --
por átomos de cromo trivalen-
te, por medio de la olación;
(c) por efecto del secado, el
curtido se estabiliza al ce-
der iones H^+ el complejo, y-
efectuarse la oxolación.

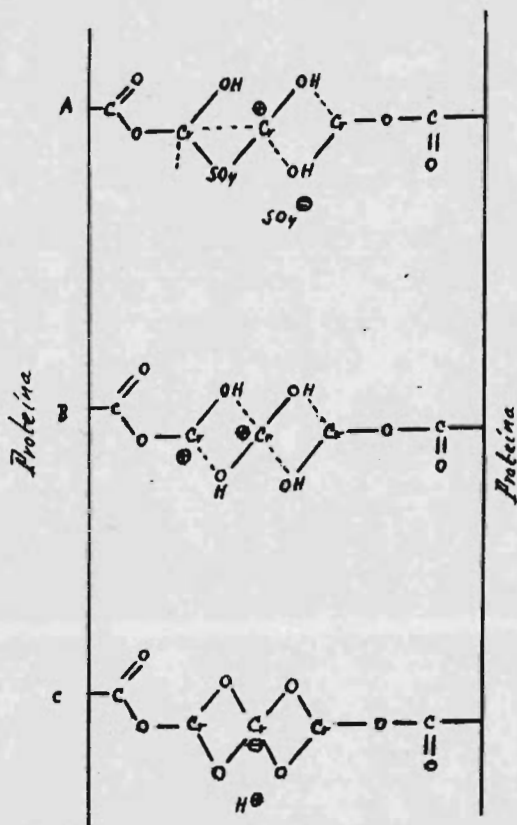


Figura 4.4

Al proseguir el curtido a las basicidades más elevadas el tamaño del --
complejo crece, permitiendo esta unión transversal, conduciendo ello a
un curtido completo.

Al tomar en cuenta la naturaleza del complejo cromo-colágeno, debe no--
tarse que los grupos sulfato están presentes en tres estados diferentes:
(a) grupos sulfato en los compuestos de cromo, firmemente ligados en el
tipo particular de sulfato básico considerado; (b) sulfato compensando-

el complejo de cromo cargado, fijado por el colágeno como un catión univalente; (c) iones sulfato asociados a los grupos catiónicos de la proteína, electrostáticamente (156). Los compuestos cromo-colágeno de la proteína unida transversalmente contienen grupos de los tipos (a) y (b). Se ha establecido por medio de investigaciones (166) que un 2.8 % del grupo SO_4 , en base al peso del colágeno, está presente en enlaces complejos, siendo aparentemente del tipo (b). Ahora, como sólo el 10 % (1 % como Cr_2O_3) del cromo total fijado se ha encontrado unido a dos carboxilos del colágeno, como complejo bifuncional, $[Cr(OH)_2SO_4]^{2-}$, es obvio que la cantidad de cromo que de hecho estabiliza la estructura colágena (uniones intercadenas) es muy pequeña (31), particularmente en vista de que pueden también ocurrir reacciones intramoleculares.

Por el estudio de la estructura del colágeno (capítulo 2), las cadenas principales probablemente sean espirales entretreídas unidas por enlaces de hidrógeno, y proyectando cadenas laterales con grupos terminales $COOH$ y NH_2 . La proteína normalmente estaría arreglada para dar neutralidad eléctrica máxima, de modo que los carboxilos y grupos amina de cadenas lateralmente vecinas estarían en yuxtaposición. Así el enlaceamiento por átomos Cr sería poco probable en las regiones cristalinas o bien organizadas, y ocasionalmente posible en las regiones amorfas. Bowes (12) calculó que la cadena Cr-O-Cr mide 8 angstroms. Gross y Schmitt (38) indican que el cromo bien distribuido puede combinarse preferentemente con la proteína responsable de las depresiones interenlaces, ya que los picos son menos afectables por el curtido al cromo. En todo caso, Gustavson (51) ha señalado que la estabilidad térmica depende de condiciones estereoquímicas favorables en el momento del curtido; es obvio que sólo una fracción del cromo tiene probabilidad alta de localizarse en una relación estereoquímica adecuada con dos ó más grupos $COOH$ de la proteína, para que existan puentes transversales.

Weir (166) encontró que una cantidad de 1 % de Cr_2O_3 fijada por el colágeno es suficiente para producir el máximo grado de estabilización del colágeno, medido por el calor de activación y la entropía. La entropía de activación del colágeno al cromo, medida por el grado de organización en el proceso de activación se incrementa drásticamente, y así pue

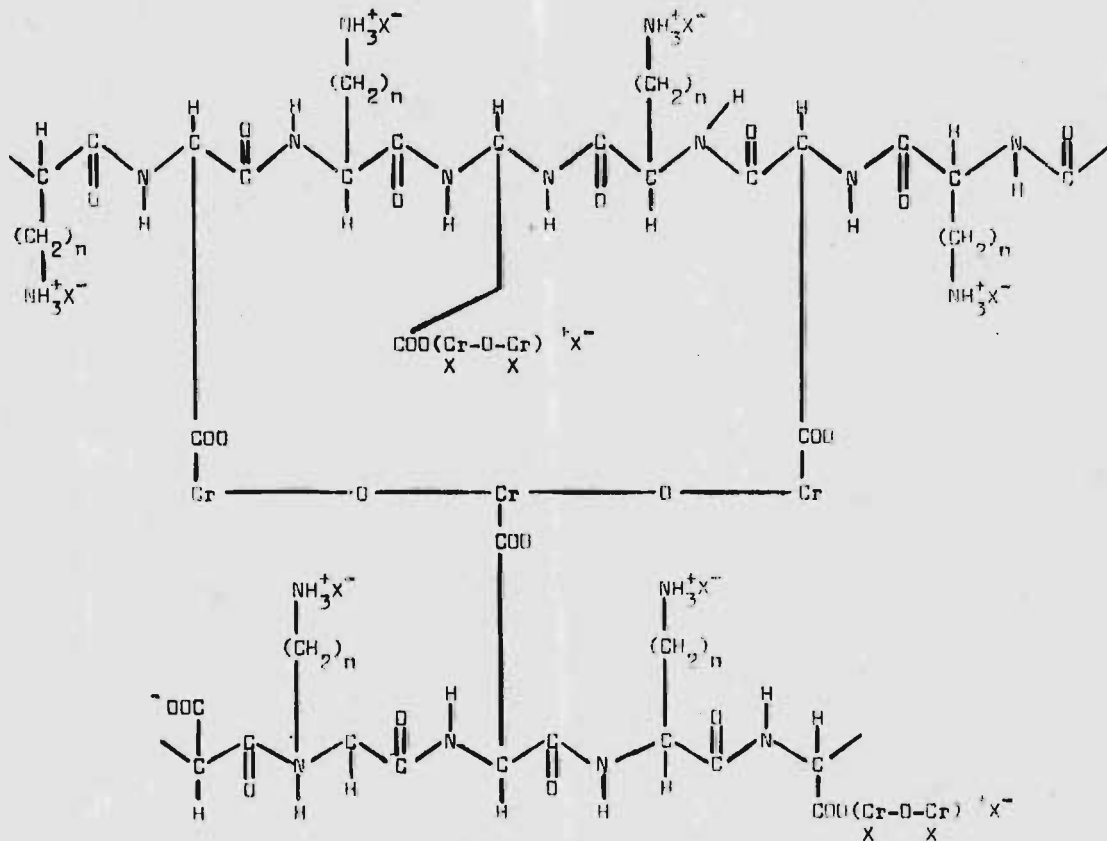


Figure 4.5

de considerarse el curtido al cromo como una estabilización interna de la estructura colagínosa por medio de uniones o puentes transversales entre cadenas, a través de los complejos. Los complejos unidos bipuntualmente pueden presentarse en enlaces intramoleculares o intermoleculares; la figura 4.5 muestra una estructura esquemática del cuero al cromo conteniendo complejos sulfatocromicos fijados uni y bipuntualmente.

Debe enfatizarse que el curtido al cromo es un proceso mutuamente dependiente de la disponibilidad no sólo de grupos aniónicos de la proteína, sino también de grupos proteínicos catiónicos (compensados por iones $\text{SO}_4^{=}$), ya que la fijación de la sal de cromo por el colágeno comprende dos procesos íntimamente relacionados. Luego, el estado y disponibilidad de grupos básicos de proteína influye en la fijación de cromo, aunque los grupos se involucran sólo indirectamente, lo cual es importante en los curtidos de combinación, por ejemplo en el re-cromado de cueros precurtidos con formaldehído y ciertos taninos vegetales.

4.5: PUNTO ISOELECTRICO DEL CUERO AL CROMO:

Siendo el colágeno un anfólito (electrolito anfótero, con grupos ácidos y básicos separados), es razonable esperar la existencia de un punto en el cual, a un pH determinado, la concentración de iones positivos es igual a la de los negativos, y no hay migración en un campo eléctrico; aquí, en un pH determinado, la proteína se presenta eléctricamente neutra y el grado de ionización es mínimo, mientras algunas propiedades de los anfólitos (solubilidad, viscosidad, etc.) presentan valores máximos o mínimos en este punto isoelectrónico. Para el colágeno se ha señalado (152) un pH alrededor de 5.0 como punto isoelectrónico (5.5 para cuero en polvo). Aparte de los efectos electrostáticos menores, el punto isoelectrónico se eleva o se disminuye de acuerdo con la carga del complejo de cromo fijado por la proteína (152), y esto se modifica por el movimiento subsecuente de los grupos ácidos cargados dentro y fuera del complejo, influenciado por agentes enmascarantes, concentración, lavado, neutralización y secado. El cromo catiónico incrementa el punto isoelectrónico, mientras que el aniónico lo disminuye: el cromo catiónico se combina predominantemente con los grupos ácidos y el cromo aniónico con los

grupos básicos de la proteína, sobre todo.

4.6: SECADO:

La coordinación de ligandos ácidos al cromo involucra el desplazamiento de agua previamente coordinada, del complejo. Luego, la eliminación de agua durante el secado probablemente mejore el grado de coordinación de todos los otros ligandos, incluyendo iones $SO_4^{=}$, grupos COOH, y otros. - Esto incrementará la carga en los complejos crómicos, disminuyendo el punto isoeléctrico y afectando la afinidad por los colorantes. El humedecimiento invertirá lentamente éstos efectos. El secado no introduce ninguna modificación especial en el mecanismo general del curtido al cromo. En vista de que la mayoría de los complejos crómicos unidos a -- grupos COOH están asociados con grupos iónicos $SO_4^{=}$, parece lógico que el principal efecto del secado será introducirlos al complejo (72), y -- que esto se efectuará en preferencia a la coordinación de grupos proteínicos no-ácidos que tienen menor afinidad por el complejo al pH de los cueros al cromo normales.



QUIMIA

CAPITULO 5: CURTIDO AL CROMO - II.

Los principales factores que intervienen en el curtido al cromo se tratarán ahora; algunos de ellos son evidentemente interdependientes y difíciles de estudiar separadamente.

5.1: CONSIDERACIONES ESTEQUIOMETRICAS:

De consideraciones teóricas, es aparente que más de un grupo carboxilo se unirá a un átomo de cromo (3 equivalentes) dando una fijación del 8 % (147). Bajo las condiciones prácticas del curtido al cromo esta relación es de sólo aproximadamente el 5 %, debiéndose ello a factores tales como la relación licor/lote de cueros, el tiempo, un desperdicio mínimo de licor, y el límite impuesto por el pH del punto de precipitación del licor (97). Estos factores limitantes tienden a producir un cuero al cromo con un contenido muy uniforme de cromo, e menos que se modifique el curtido normal, y así las consideraciones económicas han generado una relación estequiométrica aparentemente muy fortuita. El contenido promedio de Cr_2O_3 , no calculado en base seca o sobre la sustancia-piel, varía entre 3.84 y 5.59 %, según Merry (89). Como parte del cromo fijado se enlaza por unión a otros átomos Cr y no se coordina a grupos carboxilo, parece probable que mucho menos de la mitad de los COOH disponibles se involucran en curtidos comerciales típicos.

5.2: NATURALEZA DEL ANION:

Stiasny y Lochmann (141) afirman que la carga del complejo en sí no es un factor demasiado importante para el curtido, pero el factor que en mucho decide si un complejo de cromo curtirá o nó, es la estabilidad de los grupos que ocupan las posiciones de coordinación disponibles en los átomos Cr. El efecto de los aniones en el complejo parece reducir estas posiciones y consecuentemente la afinidad, aunque estos efectos serían despreciables en el equilibrio si los aniones pueden ser fácilmente desplazados como en la sustitución por grupos carboxilo de los iones SO_4^{2-} coordinados. La reducción en afinidad no es tan grande cuando algunas -

de las posiciones de coordinación disponibles se ocupan con anillos oxalato estables, por ejemplo, que cuando se ocupan con ligandos menos estables. Lo que sí es de importancia primaria para el curtido y la fijación de cromo es la naturaleza del anión coordinado. Desde el punto de vista de la resistencia hidrotérmica impartida por el curtido, el orden de efectividad del compuesto estará de acuerdo con la serie aniónica dada en el capítulo anterior. La resistencia hidrotérmica no es un criterio absoluto de curtido, pues hay que tener en cuenta además: resistencia proteolítica, apariencia, llenura, fortaleza de la fibra, elasticidad interna, etc., pero sí muy útil al relacionarla con la fijación del cromo (97).

Además de los sulfatos básicos de cromo, otros agentes crómicos curtientes son: formiato de cromo, algunos oxalatos, acetatos, tartratos, etc. Algunos de estos se usan en combinación con el sulfato básico, como agentes complejo-formantes, más que como curtientes solos; incrementar el tamaño de los complejos además (97). La influencia del anión en el curtido es función de su afinidad por el átomo central Cr. Luego, la función coordinada y la de dirección y grado de reacciones secundarias (condensación, polimerización) se efectuará indirectamente por la distribución de valencias en el átomo de cromo, la cual es a su vez función del grupo ácido unido a él (144).

5.3: TAMAÑO DE PARTICULA DEL COMPEJO DE CROMO:

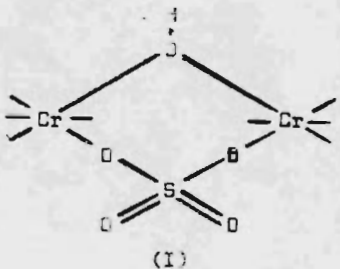
En vista del número limitado de grupos carboxilo ionizados, la fijación de cromo a cualquier pH final particular se determinará por el tamaño de partícula del complejo. Este tamaño podría gobernar también la penetración dentro de la fibra y el grado de enlazamiento transversal (97). La dimensión de partícula del complejo puede estar determinada por tres factores:

- (a) Enlace mutuo de complejos de cromo a través de ácidos polidentados de cadena larga (se tratarán bajo el tema "Enmascarantes") (97).
- (b) Agregados débiles por medio de puentes de hidrógeno y fuerzas de valencia residuales (151).
- (c) Puentes estables de enlace (97).

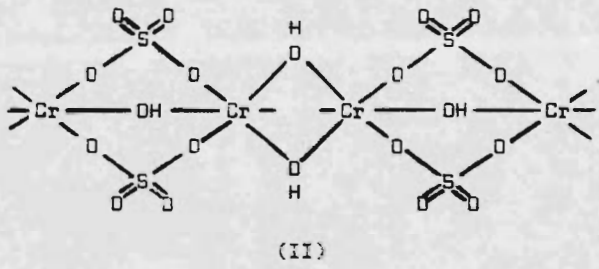
Para la olación, parece probable la siguiente secuencia (133):

- a): Agregación debida a puentes de hidrógeno (rápida).
- b): Formación mono-ol (lenta, por la baja probabilidad de colisión entre un hidróxido de cromo y un segundo cromo en el momento en que el último está coordinado con una molécula de agua).
- c): Formación di-ol (rápida).

Stiesny y Königfeld (145) han observado una mayor tendencia en los sulfatos que en los cloruros a olaterse, lo cual ha sido atribuido a la



formación de anillos de 6 miembros, del tipo (I). Los cloruros y nitratos forman puentes estables di-ol y tri-ol con dos átomos Cr a 33 % y 50 % de basicidad, y cuatro átomos Cr a 66 %, siendo solubles todos estos compuestos. La adición de sulfato, seguida por ebullición, provoca un agrandamiento de la molécula, para dar el siguiente tipo de estructura sugerido, para el sulfato básico de cromo de basicidad 38 %, (II).



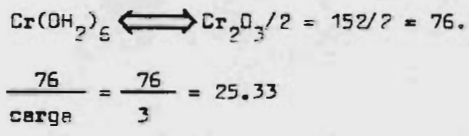
Este tipo de aumento en tamaño explica la insolubilidad del sulfato básico de 66 % de basicidad, comparado con los complejos cloruros y nitratos libres de sal.

Aunque hay discrepancias, parece que el complejo de cromo curtiente normal de 33 % de basicidad usado comercialmente, se compone aparentemente de cuatro cadenas de cromo, con peso molecular aproximado de 800 (97). Probablemente el complejo 50 % básico sea algo más grande. Por otra parte, los efectos especiales de agentes enmascarantes polidentados de cadena larga (ftalato, adipato) serán los de incrementar la partícula por medio de puentes estables (97).

5.4: BASICIDAD DE LA SAL DE CROMO:

En la práctica este es el factor primario. Si la basicidad no se ajusta el curtido no será satisfactorio. Ajustando esta variable a 30 - 40 %, se logre un tamaño molecular promedio de 2 - 4 átomos de cromo, poseyen do buena difusividad a través de la estructura fibrosa y un grado ade-- cuado de afinidad por el colágeno (51), pues se facilita estéricamente la interacción multipuntual y el enlazamiento transversal de las cade-- nas. Las soluciones del tipo de sales básicas de cromo generalmente poseen valores de pH = 2.5-3.5, lo cual es ventajoso, pues en este rango gran parte de los carboxilos del colágeno anfo-iónico están en forma de iones. A pH = 2, sólo una pequeña parte de los carboxilos están carga-- dos, lo cual reducirá la fijación de cromo en sistemas con bajos valo-- res de pH. Johnson (61) observó que con soluciones diluidas de sales bá-- sicas de cromo, ajustadas con ácido a pH = 1.2 (ácido sulfúrico, pers - sulfatos), la substancia-piel no fija cromo.

A pH = 4.0 - 5.0, se encuentran diferentes grados de ionización de los COOH, con todos estos grupos prácticamente en estado iónico, lo cual re-- sultaría en una combinación muy rápida con el cromo, más intensificada-- sión por la agregación de sales básicas de cromo ordinarias a mayores va-- lores de pH. Además, la toma tan rápida de cromo por el cuero hace que la protólisis continúe, generando la formación de compuestos de cromo - muy agregados, de baja difusividad. Así, puede haber precipitación de - los agregados en el exterior del cuero, bloqueando la penetración y de-- jando el interior del cuero poco ó nada curtido (120). Para los comple-- jos de cromo catiónicos el peso equivalente de los cationes de cloruros crómicos en términos de Cr_2O_3 , peso molecular = 152, se incrementarán - para los cationes simples $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$. (51)



Desde, 25.33, hasta $76/2 = 38$ para el compuesto de 33 % de basicidad, y-- finalmente a $152/3 = 50.66$ para la sal 50 % básica, conteniendo la for-- ma $[Cr_2(OH)_3]^{3+}$. En el caso de los sulfatos, en soluciones diluidas, u-- sendo el estado hexa-acuo con su peso iónico equivalente de 25.33 como--

punto inicial, el peso equivalente de los cationes se incrementará gradualmente hasta que se alcance el límite de estabilidad por el hipotético catión sulfatohidroxocromico formado a 50% de basicidad, correspondiente a: $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]^{2+}$, con un equivalente iónico de 152. Para el tipo común de sulfato básico 33% que contiene cationes del tipo promedio: $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4]^{2+}$, el equivalente iónico es 76. De investigaciones (46), se sabe que alrededor del 80 % del cromo fijado por el colágeno debe comprenderse en cationes de este tipo, los cuales, como se señaló, son probablemente fijados: (a) por medio de la descarga de dos grupos carboxilo (bifuncionalmente) del colágeno, haciendo posible una unión transversal; y (b) por la descarga de una de las dos cargas del complejo por un grupo carboxilo del colágeno (unifuncionalmente); este complejo fijado portará una carga positiva extra, la cual se compensará con un equivalente de ión sulfato. La cantidad máxima de cromo fijado por el colágeno, de una solución sulfato. La cantidad máxima de cromo fijado por el colágeno, de una solución con 1 equivalente de cromo por litro es el orden de 12-13 % de Cr_2O_3 , en base al colágeno (51).

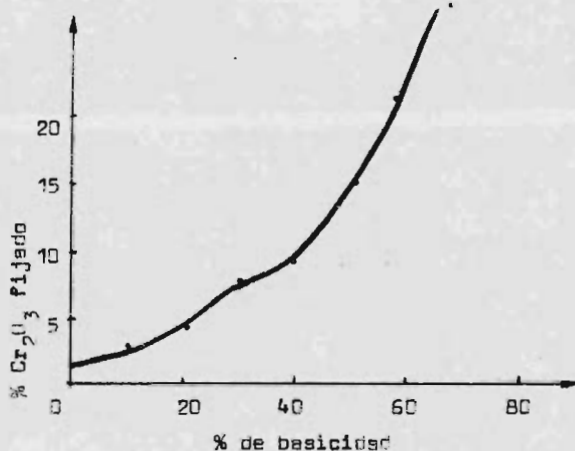


Figura 5.1

La figura 5.1 muestra la fijación de cromo por el colágeno, como función del % de basicidad del sulfato de cromo. La curva indica que aumentando la basicidad se incrementan la reactividad y la fijación de cromo por el colágeno. En las soluciones diluidas y añejas del sulfato usado por K.M. Gustavson (47) para establecer esta curva, la

interferencia del cromo no-catiónico es prácticamente inexistente. Entonces, la curva da una medida de la interacción iónica de los complejos electropositivos con el sustrato colágeno usado, por medio de --

sus iones carboxilo. Gustavson (47) empleó cuero en polvo, equivalente a 2.0 gramos de colágeno, agitado durante 24 horas en soluciones de 50-ml. de sulfato de diferentes basicidades, equilibradas a una concentración de 0.4 equivalentes de cromo por litro.

En el intervalo de 50 - 60 % de basicidad se nota un incremento drástico en la toma de cromo por el colágeno, debido presumiblemente al acommodamiento espacial de los grandes complejos presentes en estas sales extremadamente básicas dentro de la red estructural del colágeno. Además, el colágeno no está restringido sólo al cromo catiónico, ya que posee grupos reactivos para los complejos no-iónicos. Tiene una gran variedad en su reactividad y es capaz de fijar grandes cantidades de complejos de cromo no-iónicos, probablemente por coordinación a fuerzas de valencia no-iónicas (51). Este tipo de coordinación parece diferir profundamente de la coordinación del cromo catiónico por los grupos carboxilo, cuyos enlaces se parecen indudablemente al tipo de unión covalente. Sumarizando: los iones carboxilo juegan un papel dominante en la fijación del cromo sobre todo en complejos catiónicos; y a altas basicidades, la fijación del cromo se debe en gran parte a los enlaces no-iónicos de complejos sin carga, por la proteína del cuero.

La basicidad está relacionada con el pH. Sin embargo, como la reacción entre el Cr en solución y el complejo de cromo no se establece instantáneamente, un cambio en pH no resulta en una nueva basicidad, inmediatamente.

5.5: EFECTO DE LA CONCENTRACION DE LA SAL:

Manteniendo constantes otros factores, un aumento en la concentración incrementará la coordinación del cromo con los grupos carboxilo de la proteína, ya que hay un estado de equilibrio con el agua como uno de los grupos coordinados. La figura 5.2 (51) muestra la curva de fijación de cromo por el colágeno en función de la concentración del cromo de soluciones de sulfato básico de basicidad 33 %, del tipo ordinario representable por: $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4]$; la formación de complejos de cromo no-catiónicos se incrementa moderadamente al aumentar la concentración del cromo, y ellos podrán ser ligados por los grupos coordina-

dos y básicos del colágeno. Luego se alcanza una zona de fijación máxi-

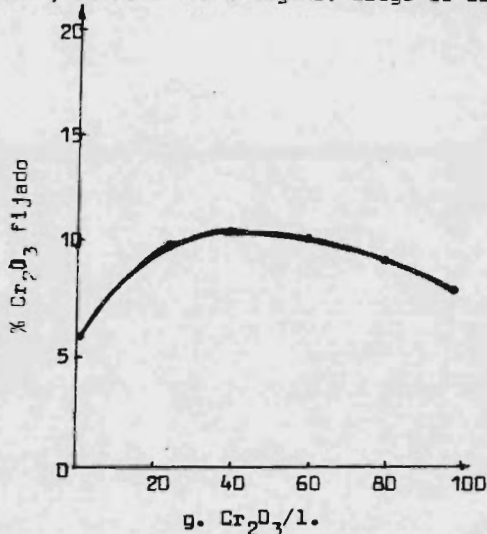


Figura 5.2

ma, decreciendo después la curva. La posición del máximo determina la basicidad y el contenido de sulfato de sodio neutro de la solución. El descenso se explica por el balance de la concentración aumenta de del ión Na^+ que tenderá a disminuir la toma de complejos catiónicos de cromo. (51).

Como regla general, un aumento en la basicidad del sulfato básico tenderá a acentuar el máximo en la curva de fijación, y a desplazarlo hacia las concentraciones más bajas (51). - Con sulfatos de basicidades me-

nores de 33 %, la formación de una zona amplia de fijación en el intervalo de concentración 50 - 100 g. Cr_2O_3 /l., es observable, como lo indican las curvas en la figura 5.3 (51)

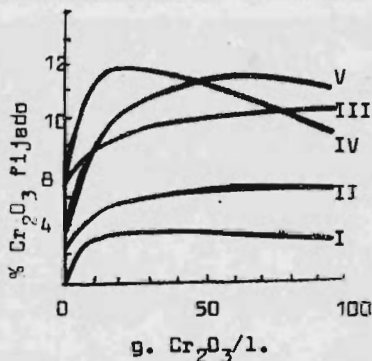


Figura 5.3

(I): 8 % de basicidad.
 (II): 22 % de basicidad.
 (III): 33 % de basicidad.
 (IV): 50 % de basicidad.
 (V): 33 % de basicidad, sin sulfato de sodio.

Es de mucha importancia la reactividad del colágeno con sus iones $-\text{COO}^-$ completamente descargados, - en comparación con la del colágeno con sus grupos COOH sin influen-

cia inhibitoria, como función de la concentración del licor curtiente. -

Se mencionará una experiencia del sueco K.H. Gustavson (44): picló carnazas delgadas de ternera con ácido sulfúrico (5 % en peso) y sulfato de sodio, hasta equilibrar a un pH = 1.2 para la descarga completa de los carboxilos. Se trataron porciones de piel, equivalentes a 4.0 g. de colágeno, de pH = 1.2, en soluciones de 200 ml. de sulfato básico de cromo de basicidad 33 %, y con 4 equivalentes de cromo por litro, durante 6 horas, lográndose una penetración y un curtido uniformes, por lo ligero de los cueros. A este pH cualquier fijación lograda de cromo no involucraría los grupos COOH sin carga: preverse reacciones con grupos proteínicos no-iónicos. Luego, la fijación de cromo en un sistema de colágeno intacto-sulfato básico de cromo representaría reacciones tanto iónicas como no-iónicas, mientras que en el colágeno saturado tratado con ácido, a pH = 1.2, la reacción se circunscribiría solo a los grupos no-iónicos de la proteína. Más aún, la diferencia en cromo fijado entre las dos series daría la fijación decromo debida a los iones carboxilo del colágeno (figura 5.4):

Fijación iónica de cromo = cromo total fijado - cromo fijado por grupos no-iónicos de proteína, por coordinación.

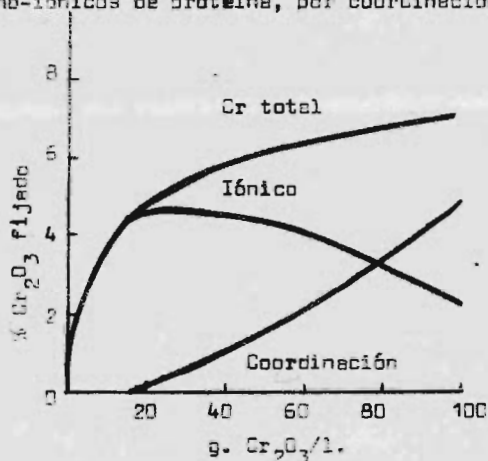


Figura 5.4

De la figura 5.4, es evidente que no existirá una fijación de cromo, por el colágeno desprovisto de carboxilos ionizados a menos de unos 25 g/l Cr₂O₃; al seguir aumentando la concentración en la solución, aumenta gradualmente la fijación de cromo, alcanzando proporciones considerables a las concentraciones más altas de cromo tales como 90-100 g. Cr₂O₃/l. (se favorece la formación de complejos no-iónicos y aniónicos de sulfato-cromo).

La fijación de complejos catiónicos por los iones carboxilo crece marcadamente con la concentración, hasta que se alcanza un máximo en el intervalo de concentra-

ción en el cual el tipo de fijación no-iónica se realiza gradualmente. Se detectó en el experimento sólo un ligero incremento en la temperatura de contracción (T_c) en agua caliente, del colágeno acidificado (criterio de estabilidad hidrotérmica), lo cual muestra que la fijación de cromo no-iónicamente no estabiliza la estructura colagínosa en el grado en que lo hace la fijación catiónica ordinaria, mientras que en el caso del colágeno no-acidificado (intacto) sí ocurre una estabilización hidrotérmica arriba de 25 g. $\text{Cr}_2\text{O}_3/1.$, elevándose el valor de (T_c). Continuando con el aumento de concentración, el tipo de fijación no-iónica crece, aunque esto ya no es efectivo en el enlazamiento transversal estabilizante de la estructura colagínosa. La reacción no-iónica se efectúa gradualmente en mayor proporción hasta que a las concentraciones más altas, más de la mitad de la fijación global de cromo se realiza vía el enlazamiento no-iónico.

Resumiendo: hasta una concentración determinada de cromo la fijación de este por el colágeno se realiza primariamente por medio de los grupos carboxilo, conduciendo ello a la formación de uniones transversales intraproteínicas y estabilización del colágeno. Sobrepasando esta concentración dada la fijación dominante sería ahora la de formas no-iónicas, por coordinación, con poco aumento adicional en la estabilización del colágeno.

Gustavson y Widen (41) han demostrado que el pH es disminuido al incrementarse la concentración del licor de cromo, lo cual reduce la ionización de los grupos carboxilo en la proteína (tabla 5.1):

TABLA 5.1: EFECTO DE LA CONCENTRACION EN EL pH Y LA FIJACION DE CROMO:

A	B		C		D	
	pH final	% Cr_2O_3 fijado	pH final	% Cr_2O_3 fijado	pH final	% Cr_2O_3 fijado
1N	2.4	4.1	3.0	6.0	3.2	8.6
2N	2.1	4.6	2.8	6.6	3.1	8.8
3N	1.7	4.2	2.7	7.5	3.1	8.4
4N	1.5	3.3	2.5	6.7	3.0	7.3

- Siendo: (A): Normalidad de la solución de alumbre de cromo.
 (B): 16.66 % básico.
 (C): 33.33 % básico.
 (D): 50.00 % básico.

En la práctica el valor del pH puede ser ajustado durante el curtido, - pero es aparente que los licores con bajo contenido de sal neutra deberían ser utilizados si se trate de obtener ventajas mediante el empleo de licores concentrados. Es importante notar que la fijación del cromo usando un licor curtiente normal no se afecta demasiado por la concentración, pero la velocidad de difusión dentro del cuero probablemente - se mejore más marcadamente, mientras que la fijación de cromo puede controlarse con el pH del cuero. Entonces, parecería posible teóricamente lograr ventajas con licores tan concentrados como lo permitiera la práctica, y añadiendo todo el licor al principio de la operación de curtido (132).

5.5: LA CINÉTICA DEL CURTIDO AL CROMO:

Stiasny (140) ha demostrado que cuando un cuero es puesto en contacto - con una solución de cromo curtiente, el licor de cromo se hace más básico debido a la rápida difusión del ácido hidrolizado, que del complejo crómico. La velocidad de penetración de este último se verá favorecida con un tamaño de partícula pequeño y con un retardamiento en la reacción de los agregados de cromo con la superficie exterior. Briggs (16) ha estudiado la cinética del curtido, para cuero en el punto isoeléctrico, - por agentes enmascarantes del cromo. Sus conclusiones deben aceptarse sólo en su contexto, ya que no se basan en la separación de los diferentes factores cinéticos involucrados. Se sugiere que estos factores podrían ser:

- (a): Velocidad de penetración del licor de cromo curtiente dentro de -- las fibras; esto dependerá de lo compacto de la estructura fibrosa y -- del tamaño del complejo particular de que se trate.
- (b): Velocidad de coordinación del complejo con los carboxilos de la -- proteína; en el caso simple de cuero en polvo y en ausencia de agentes -- enmascarantes en competencia, la velocidad de reacción se aproximará a --

la de una coordinación del acetato con el cromo, y se afectará por la temperatura, la concentración, y el pH, determinando este último la proporción de carboxilos ionizados disponibles para la coordinación.

(c): La ocupación de las posiciones de coordinación disponibles con ligandos estables; es posible que esto reduzca la afinidad del complejo por los carboxilos proteínicos y tienda entonces a reducir la velocidad de fijación.

(d): Velocidad de coordinación de los agentes enmascarantes; si se añaden al licor agentes enmascarantes al principio o durante el curtido, esto requerirá un factor tiempo para la coordinación.

(e): Velocidad requerida para llegar al pH de equilibrio del cuero después de que se ha basicificado; este factor gobernará el número de carboxilos ionizados y por lo tanto el grado final de fijación en el equilibrio.

Shuttleworth (134) ha estudiado la cinética de la platación y la desplatación, y ha establecido que, mientras que el álcali añadido para hacer básico el licor se absorbe muy rápidamente por el tipo comercial normal de licor de cromo, el proceso inverso es muy lento y se efectúa durante varios días a temperatura ambiente. Es entonces posible que el pH interno del cuero sea bajo, con pocos carboxilos ionizados disponibles para el curtido al cromo, aún cuando el cuero esté saturado con una solución plataada muy básica. Afortunadamente para la velocidad del curtido, los licores se calientan durante el tamboreo, de modo que el equilibrio se alcanza no tan lentamente como si tuviera temperatura ambiente. Esta lentitud en alcanzar el equilibrio explica los ventajas de un curtido continuo durante un período considerable después de basicificar. También establece que las sales hexa-acuo-cromo se platan de acuerdo con una reacción bimolecular, siendo más rápido el nitrato que el cloruro, y el sulfato siendo el más lento, presumiblemente debido a la competencia de los ligandos. La alta velocidad de platación de los complejos parcialmente plataados puede deberse a la formación casi instantánea de puentes di-ol y tri-ol en complejos ya unidos por puentes plataados, seguidos por una velocidad más lenta causada por la eliminación parcial de los reactivos, por precipitación. Esta reacción completa no se conforma e-

soluciones normales de velocidad.

5.7: EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ION HIDROGENO:

De acuerdo con muchas investigaciones (131) por titulaciones conductométricas, se sabe que el ácido no-ionizado no forma un compuesto de coordinación estable con el cromo, de modo que el pH del curtido gobernará el grado de coordinación de los grupos carboxilo de la proteína. El incremento en la basicidad de los compuestos de cromo favorecerá el curtido en dos formas: (a) aumento en el tamaño de los complejos, facilitando su unión multipuntual a la proteína, y aumentando la fijación; y (b) concentración disminuida del ión hidrógeno del licor curtiente, lo cual implica un mayor número de iones carboxilo del colágeno en forma iónica.

Se establece una competencia por los grupos iónicos del colágeno, entre los iones H^+ y los complejos catiónicos del cromo, y se presenta un cierto límite superior en el valor del pH, por el hecho de que la incorporación de demasiados grupos OH^- conducirá a tan alto grado de agregación de la sal de cromo, que se afectará su estabilidad, haciéndose insoluble (punto de precipitación)(120). Si el pH de precipitación es elevado mediante el uso adecuado de agentes enmascarantes, puede promoverse la coordinación de mayor número de grupos carboxilo, por un valor más alto del pH.

Bowes y Kenten (41) han señalado que los principales residuos ácidos del colágeno son: ácido aspártico (5.5 %) y ácido glutámico (11.3 %), - los cuales tienen valores de pK de 3.76 y 4.20 respectivamente. Peters y Speakman (116) calcularon los valores promedio del pK para los grupos carboxilo de cadenas laterales, de la lana, en 4.30. La proteína colágeno, teniendo mayor proporción del más fuerte ácido aspártico, debería tener un valor del pK ligeramente menor que en la lana, con sólo cerca del 50 % de los grupos carboxilo del colágeno disponibles para la coordinación con cromo, a pH igual a 4.0, y mucho menos del 50 % a pH = 3.0 - 3.5, que son los normalmente empleados para una toma satisfactoria de cromo. Es evidente que pueden lograrse fijaciones mucho mayores usando complejos de cromo que sean solubles a valores más altos del pH, y que el intervalo de pH normal utilizado para una piel satisfactoria está --

muévase lejos del óptimo para la máxima fijación del cromo, se acuerda con Theis y Meerbott (1933). Por curvas de titulación conductométrica se sabe que los grupos carboxilo son parcialmente desplazados por grupos OH^- a valores más altos del pH, de modo que el enlace entre la proteína y el cromo puede ser destruido si se eleva demasiado el pH. Chambard y Quéroix (27) han señalado que el de-curtido alcalino comienza a pH 6.0, arriba del cual existe el riesgo de una sobreneutralización, produciéndose una piel de mala calidad.

En una solución oada de sal básica de cromo, que ha sido añejada por un período de tiempo a una temperatura determinada, la basicidad es una función del pH, y esencialmente hay un equilibrio entre la concentración del ión hidrógeno de la solución y la basicidad (51). Si esta solución particular es diluida, el pH se elevará (los iones H^+ son diluidos), y se establecerá una nueva basicidad dentro del complejo. Con el aumento de basicidad a consecuencia del mayor pH, habrá una tendencia creciente a la olación y la oxolación adicionales, decreciendo las solubilidades de los complejos con la dilución. Inversamente, en concentraciones mayores de los complejos, los valores del pH serán más bajos, y las basicidades serán menores, de modo que pueden esperarse tamaños menores de partícula. En altas concentraciones, sin embargo, también hay una tendencia hacia la agregación de los complejos, y consecuentemente, con la dilución inmediata de un licor, habrá una reducción inicial en el tamaño de los agregados.

CAPITULO 6: EFECTO DE SALES NEUTRAS Y AGENTES COMPLEJO-FORMANTES
EN EL CURTIDO AL CROMO.

6.1: EL EFECTO DE LA SAL NEUTRA:

La acción de las sales neutras en el curtido al cromo es un factor de - importancia. Principalmente, estas sales pueden ser: sulfato de sodio - (Na_2SO_4) que es componente regular de los licores curtientes de cromo; - y cloruro de sodio ($NaCl$), presente en los cueros piclados, o añadido - al baño curtiente como regulador del hinchamiento. Las sales neutras se utilizan para regular el grado de hinchamiento del cuero, en los curti- dos prácticos (54). No solo el cuero piclado, sino aún el neutro, se -- hinchan en soluciones carentes de sal neutra, de sulfato básico de cromo de concentración moderada (10 a 15 g/l, Cr_2O_3) (54). La penetración- del sulfato básico de cromo a través de la estructura del cuero se re- tardará por el hinchamiento excesivo de la piel: la macrodistribución - del cromo en el interior del cuero será dispareja, con cantidades insu- ficientes de cromo en el interior del cuero; y el enlazamiento transver- sal de cadenas proteínicas por medio de los complejos se dificulta por- la contracción de las cadenas. El hinchamiento crea condiciones estéri- cas desfavorables al incrementarse la distancia entre los grupos proteí- nicos, y obstaculizarse su unión transversal. La función primaria de la sales neutras en el curtido al cromo es el balanceo osmótico del hincha- miento, que ocurriría al principio del curtido por la fijación preferen- te de ácido libre, por el colágeno. La principal función secundaria de- la sal neutra será su efecto sobre las propiedades fisicoquímicas de la solución (por ejemplo, alteración del grado de protólisis, cambios es- tructurales de la sal de cromo, etc.) (54).

Los sistemas con anión común: $NaCl$ - cloruros crómicos, Na_2SO_4 - sulfato- crómicos, teóricamente se manejan más fácilmente que aquellos con a- niones diferentes, pues estos últimos se complican por la formación de- sales mixtas y también de complejos ácido-cromo mixtos. Se ha aceptado- generalmente que las concentraciones altas de sales neutras reducen la- fijación de cromo en el curtido con locores normales de sulfato básico-

de cromo, siendo muy controvertida la explicación de estos efectos.

6.1.1: EFECTO DEL SULFATO DE SODIO SOBRE LOS SULFATOS BÁSICOS DE CROMO:

La bien conocida presencia de grandes cantidades de sulfatos neutros, - principalmente sulfato de sodio, en las soluciones de sulfatos básicos de cromo del tipo general: $Cr_2(OH)_m(SO_4)_n \cdot Na_2SO_4$, retarda la acción de los complejos de cromo con el colágeno. Las disminuciones en la fijación han sido estudiadas por muchos investigadores (172). Thomas y Foster (155) sugirieron la formación de complejos menos reactivos entre los componentes, como una explicación de la reducción en la fijación de cromo por el colágeno, en presencia de cantidades grandes de Na_2SO_4 , y aportaron datos como los graficados en la figura 6.1, notándose más mar-

cado el efecto en los licores de menor concentración. Gustavson (54) a partir de experimentos con porciones de cuero en polvo (5.0 g. colágeno), agitadas durante 48 horas con porciones de 200 ml. de sulfato básico de cromo de basicidad 66% (cuya composición corresponde a $Cr_2(OH)_2(SO_4)_9$), obtuvo los resultados de la tabla I, aumentando gradualmente el contenido de sulfato de so-

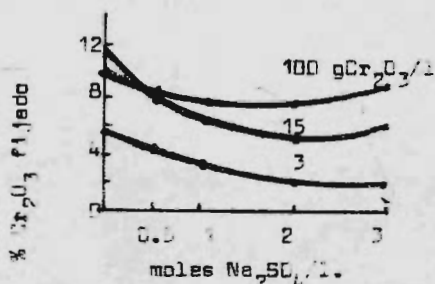


Figura 6.1

dio. Se observa que, como ya se señaló, la fijación del cromo decrece al aumentar las moles/l. del sulfato neutro; además, los sulfatos neutros incrementan, según la tabla, el pH de la solución de sulfato básico de cromo, o sea, que favorecen la formación de grupos iónicos COO^- en el colágeno, aún decreciencia la fijación. Según el investigador mencionado, este hecho señala la gran importancia de la constitución de la sal de cromo como factor gobernante de la fijación, aparte de la ionización de la proteína. También sostiene que el decremento en el % de basicidad del compuesto cromo-colágeno debe ser atribuido a la fijación de complejos de mayor contenido de grupos sulfato, que los de la sal sin sulfato neutro; probablemente, complejos de cromo no-catiónicos y catiónicos polivalentes unidos unifuncionalmente al colágeno, y luego portar

de carga residual compensada por iones $\text{SO}_4^{=}$.

TABLA 6.1

Na_2SO_4 moles/l.	pH Final	% Cr_2O_3 fijado	% Basicidad compuesto Cr-colágeno
0.000	2.80	12.3	42
0.125	3.40	10.8	38
0.250	3.90	9.7	36
0.500	3.20	8.0	33
1.000	3.15	5.2	24
1.850	3.10	4.2	16

B. Otto (104) mostró en 1926 que al adicionar pocas cantidades de Na_2SO_4 a soluciones diluidas de sulfato básico de cromo sin sal neutra se incrementa la fijación de cromo por los cueros en estado hinchado; el hinchamiento del colágeno -- tiene un efecto marcado en la fijación del cromo, ya que la penetración del curtiente, particularmente tratándose de sales altamente básicas, a través de cueros hinchados, se obstruye, disminuyéndose la fijación total de cromo y presentándose una distribución irregular de este dentro del cuero. Añadiendo pequeñas cantidades de una sal neutra a tal solución, 1 - 2 % Na_2SO_4 , se elimina el hinchamiento del cuero, mejorándose y uniformizándose la fijación y distribución del cromo. Entonces, el efecto osmótico del sulfato añadido, resultando en un estado mejorado del cuero y facilitando la fijación, vencerá en este caso particular la influencia negativa del sulfato neutro sobre la fijación de cromo debido a otros factores, como por ejemplo, el tamaño incrementado de partícula del complejo.

6.1.2: EFECTO DEL CLORURO DE SODIO SOBRE LOS SULFATOS BÁSICOS DE CROMO:

Este sistema tiene su importancia práctica, ya que la sal común, NaCl , es introducida en el baño curtiente por los cueros piclados y además -- porque a veces es común añadir sal al baño curtiente, como agente des--hinchante. Wilson y Thomas (169) encontraron que la concentración del ión H^+ de las soluciones de sulfato básico de cromo se incrementa por la adición de cloruros neutros, y también que la sal de cromo se hace más estable hacia los álcalis. Luego, las soluciones de sulfato básico de cromo pueden ser aumentadas en su basicidad sin precipitar, por la adición de sal a la solución. Ambos investigadores notaron el efecto de

disminución de la fijación de cromo a causa de los cloruros neutros, y a este respecto, Thomas y Foster (155) mostraron que este efecto del NaCl disminuyendo la fijación usando sulfatos básicos de cromo, es leve en soluciones extremadamente diluidas y concentradas de cromo, mientras que hay una disminución considerable en la toma de Cr en soluciones de concentraciones moderadas. Una tendencia similar se encontró para el sistema Na_2SO_4 - sulfatos básicos de cromo (ver figura 6.1): hay una zona de fijación mínima a una concentración intermedia de sal neutra, lo cual indica que cantidades grandes de cloruros neutros en realidad tienen el efecto opuesto sobre la reacción entre el colágeno y los sulfatos básicos de cromo, que las adiciones pequeñas. La explicación probable es que en soluciones conteniendo cantidades grandes de cloruro de sodio (2-5 M), el efecto del NaCl se realiza sobre los cloruros sulfato crómicos formados.

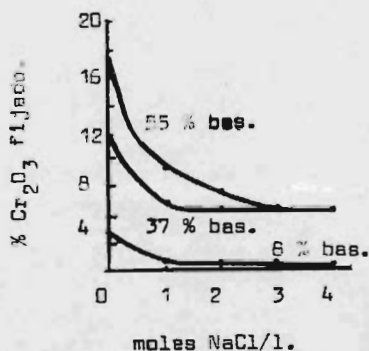


Figura 6.2

El análisis por métodos de intercambio iónico prueba que se favorece la formación de complejos de cromo no iónicos con la adición de cantidades grandes de cloruro de sodio a soluciones de sulfato básico de cromo. Es interesante notar también que el efecto del NaCl al disminuir la fijación del cromo es muy marcado para sulfatos básicos de alta basicidad, como se puede observar en la figura 6.2, aportada por Gustavson (42). El incremento en la concentración del

H^+ y la estabilidad al álcali, de la solución, por causa de los sulfatos neutros, tienden a disminuir la fijación del cromo. Sin embargo la diferencia marcada entre sulfatos y cloruros neutros sobre el curtido, por lo que respecta a la estabilidad hidrotérmica de la piel producida, se muestra en la tabla 6.3: el cuero curtido en una solución 1.0N de Na_2SO_4 resiste perfectamente la prueba de ebullición en agua sin contraerse (estabilidad hidrotérmica), mientras que el espécimen curtido en licores de 1.5N NaCl se contrae hasta un 45 % del área original, au

que contiene la misma cantidad de cromo. Este defecto por la presencia de NaCl no se debe a insuficiencias de cromo combinado, ni a la basicidad baja de los compuestos fijados de cromo. Parece que la responsabilidad por este descenso en la estabilidad hidrotérmica del cuero curtido se debe al desplazamiento de sulfato unido iónicamente y parte de los grupos sulfato en los complejos catiónicos de cromo, por el cloruro, en soluciones de sulfatos de cromo con presencia de cantidades grandes de cloruros neutros. Magne Nestvold y K. H. Gustavson (94) reportaron la figura 6.3 cuyos datos demuestran la composición de los compuestos Cr-colágeno resultantes de

Tabla 6.3
CUERO CURTIDO (48 HORAS) EN:

Sal neutra añadida, moles/l.	Cr ₂ O ₃ en cuero seco, %	Contracción en prueba de ebullición, %
0	7.0	0
0.5 NaCl	5.1	17
1.0 NaCl	4.2	52
1.5 NaCl	4.6	45
2.0 NaCl	5.1	32
0.25 Na ₂ SO ₄	6.2	0
0.50 Na ₂ SO ₄	5.3	0
0.75 Na ₂ SO ₄	4.7	0
1.00 Na ₂ SO ₄	4.6	0

curtir cuero en polvo durante 72 horas, en soluciones de sulfato básico de cromo (33% basicidad), 10.0 g Cr₂O₃/l., a diferentes contenidos de NaCl.

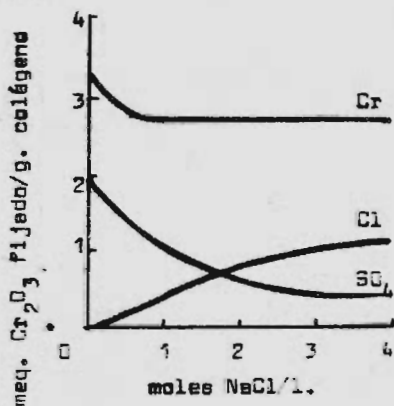


Figura 6.3

Para el efecto de la sal neutra disminuyendo la fijación del cromo por el colágeno, pueden encontrarse en la literatura tres explicaciones --- principales diferentes.

(a): K. H. Gustavson (46) considera que las concentraciones altas de sales neutras favorecer la formación de complejos no-iónicos y aniónicos que tendrían menor afinidad por la proteína, que los catiónicos. Esto explicaría el mayor efecto de los sulfatos que de los cloruros, y que

los primeros tienen mayor tendencia a formar complejos aniónicos.

(b): J.A. Wilson (169) ha demostrado la relación entre el efecto de la sal neutra con la hidratación de la sal. Kuntzel y Stissny (74) consideran que la sal neutra provoca una deshidratación de la proteína, limitando así la accesibilidad de los grupos reactivos.

(c): B. D. McLaughlin y R. S. Adams evidencian que el Na_2SO_4 decrecen la capacidad de ligamiento de ácido del colágeno, y lo consideran como la causa de la reducción en la fijación del cromo. (84)

Por otra parte, Shuttleworth (132) ha efectuado experimentos que parecen probar que el efecto de la sal neutra no se debe a cualquier efecto sobre la reactividad del grupo carboxilo como tal. Además, ha probado que la carga eléctrica no es un factor importante relativo al efecto de la sal neutra, pues las fijaciones de cromo fueron del mismo orden para sulfatos, formatos, sulfitos y complejos combinados sulfito-oxalato, de cromo, siendo algunos de ellos aniónicos y otros catiónicos. El efecto del Na_2SO_4 sobre la toma del cromo por el cuero en polvo fue el mismo añadiendo la sal antes del curtido, que ebullición con el licor de cromo antes del curtido; esta ausencia de un factor tiempo sugiere que el mecanismo de coordinación no está involucrado. Todo lo anterior, en contra del punto de vista de Gustavson (46). En conclusión, se sugiere que el sulfato básico de cromo normal, con un probable peso molecular de al menos 800, ha de penetrar entre las cadenas de la fibra a fin acercarse a los grupos carboxilo. Las sales neutras reducen esta accesibilidad, sin influir en la precipitación de los agregados de cromo en la red fibrosa. El cloruro básico de cromo de 33% de basicidad probablemente tenga un peso molecular de 262, y no se efecte seriamente por las dificultades de la penetración, aunque es más susceptible a la penetración por la adición de cloruro. Parece que el efecto de la sal neutra es una combinación de un aumento de tamaño de la partícula del complejo, y la accesibilidad reducida de la fibra (97).

Sin embargo, las sales neutras no han de evitarse en el curtido. Además del efecto favorable ya señalado con respecto al hinchamiento, las sales neutras dan mayor uniformidad a la distribución del cromo en el cuero (Theis y Weigner, 151). El empleo del Na_2SO_4 en alta concentración -

al final del curtido puede mejorarlo, incrementando la coordinación del pus ya ha penetrado. Es evidente que debe existir una concentración óptima de sal neutra. Por todo lo anterior, se ve que el efecto de la sal neutra en el curtido al cromo presente problemas intrincados; controlado e inteligentemente aplicado, este efecto es importantísimo en la práctica del curtido, formando una herramienta versátil para regular el grado de hincharse de los cueros en la fijación inicial del cromo, lo cual va a determinar en mucho el carácter de la piel terminada (129).

6.2: EL EFECTO DE LOS AGENTES COMPLEJO-FORMANTES:

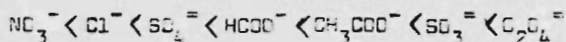
En los sistemas discutidos, las sales neutras cloruros y sulfatos representan agentes de bajo poder de formación de complejos coordinados. --- Ciertos aniones poseen afinidad muy marcada por el cromo, aquellos particularmente de sales complejo-formantes, llamados agentes enmascarantes. Se les llama así porque su adición a soluciones de cloruros y sulfatos-básicos de cromo enmascara o modifica las reacciones características del cromo. La acción de los agentes enmascarantes sobre el curtido al cromo se efectúa modificando la afinidad del complejo por la proteína; este fenómeno es una prueba adicional de la teoría de que el curtido al cromo es la coordinación de los grupos carboxilo de la proteína con el complejo de cromo. Por la adición de agentes enmascarantes se modificará la migración eléctrica del compuesto de cromo y la resistencia de la sal básica de cromo a ser precipitada por adición de álcali, ambos factores relacionados con la estabilidad del complejo y la habilidad de las sustancias para formar complejos con el cromo. Estos agentes son añadidos comúnmente a las sales básicas de cromo normales de 33-45 % de basicidad en forma de sus sales alcalinas. Se forman entonces complejos mixtos con propiedades curtientes modificadas.

La adición de un enmascarante resultará en la formación de un complejo-cromo-anión-enmascarante acompañado por un desplazamiento del sulfato en el complejo (97). Generalmente se encuentra que el anión de la sal añadida penetra dentro de los complejos catiónicos de cromo de los líquidos de cromo ordinarios, ocupando el lugar del grupo originalmente coordinado. Para esto, el anión enmascarante debe poseer un poder de formación de complejos mayor que el sulfato; al ser desplazado este, dismi---

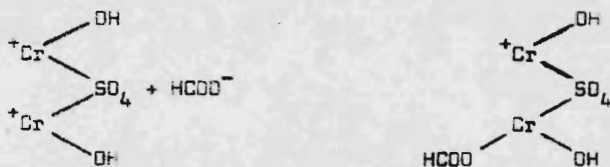
nirá la acidez que impartía el sulfato, pero aumentará la acidez debida al nuevo anión. El grado de desplazamiento de los grupos SO_4 será directamente proporcional a la concentración del anión enmascarante, así como por la elevación de temperatura de la solución de la sal de cromo con la sal enmascarante, y además, dependerá también del tiempo, ya que la reacción entre la sal de cromo y el anión enmascarante no es rápida.

Si se añade un anión ácido que posea fuerte poder complejo-formante a un licor de cromo curtiente, se establecerá una competencia entre este anión y otras sustancias en busca de un lugar en el complejo de cromo; lo cual implicará varios cambios significativos en el complejo (97). -- Los grupos debilmente asociados serán reemplazados por materiales fuertemente complejo-formante, habiendo entonces cambios en la composición del complejo. La carga en este es igual a la suma de las cargas del cromo y de los ligandos coordinados. La adición de cargas negativas al cromo disminuirá y neutralizará la carga 3^+ gradualmente, y por fin el complejo se hará neutro (no-iónico) o se cargará negativamente (aniónico). Como no solo el SO_4 será reemplazado, sino también los grupos acuo OH_2 -asociados al cromo, habrá un aumento en la acidez debida al nuevo anión; si este agente fuera retenido demasiado fuertemente por el cromo, aún parte de los grupos hidroxilo que forman el complejo serán desplazados por el anión enmascarante, disminuyendo la basicidad del complejo. Sin embargo, este caso extremo no es el común en la práctica; Küntzel (75) ha establecido que las sales de ácidos orgánicos siempre elevan la basicidad, y lo mismo es señalado por Shuttleworth (133), por un aumento en la acidez neta del complejo; debido a esto; y a los constituyentes negativos añadidos, se reduce la carga en el complejo, y se encuentran menos complejos catiónicos. Por otra parte, un ión fuertemente coordinante disminuirá el grado de oleación de los complejos. Si un ión fuertemente coordinante existe en la solución, se formarán complejos estables resultando en una penetración menor del ión hidroxilo si se añade una base al licor (97). La estabilidad del complejo aumentará el valor del pH al cual habrá precipitación de la sal de cromo por efecto del álcali (estabilidad ante el álcali). E. Stiesny (146), por medio de un estudio de puntos de precipitación preparó una serie de aniones en orden creciente de poder de penetración en el complejo de cromo cualquier anión-

en la serie reemplazará a cualquier otro que lo preceda, pero será reemplazado a su vez por cualquiera de los que se enlistan después de él:



Al ión formiato, HCOO^- , se le han encontrado las propiedades más favorables de estabilización, de todos los curtientes crómicos, y forma un complejo de propiedades curtientes particularmente buenas (129). El oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, es fuertemente complejo-formante, y reaccionará con la sal de cromo para formar un complejo en el cual todas las seis posiciones están ocupadas por el oxalato, y en el cual el complejo posee una carga 3-. Los complejos en los cuales más de una posición está ocupada por un solo agente coordinante son llamados quelatos (51). De un modo muy simple, podría representarse la reacción con el formiato, por ejemplo:



La sensibilidad del curtido a las variaciones del pH puede disminuirse mucho usando agentes enmascarantes (51): se desea tener un complejo curtiente con menor afinidad por la proteína y que sea por tanto menos sensible a las variaciones señaladas. Así, la acción curtiente característica de los licores de cromo se suaviza con agentes enmascarantes y se hace más lenta, y además, se notará su habilidad para curtir a valores de pH tan altos como 5 - 8 (39). La fijación del material curtiente de cromo en función del pH y del enmascarante puede notarse en la figura 6.4, la cual fué trazada por Thomas C. Thorstensen (156). La fijación del cromo sin agente enmascarante es muy sensible al pH (curva I). Por arriba de un punto crítico sobreviene la precipitación del material y la fijación disminuye notablemente. Un licor con formiato de sodio como agente enmascarante (curva II) presenta una reacción menos dependiente del pH; se requiere mayor pH para la fijación óptima, pero la precipitación ocurre a un pH más alto. Con acetato de sodio como enmascarante (curva III), la fijación disminuye, pero el pH de precipitación es más alto aún (estabilización). El descenso en la fijación del cromo es tan-

trástico que puede disminuir en este caso la efectividad del curtido. En general, los curtidos con formiato son neutralizados al final de la

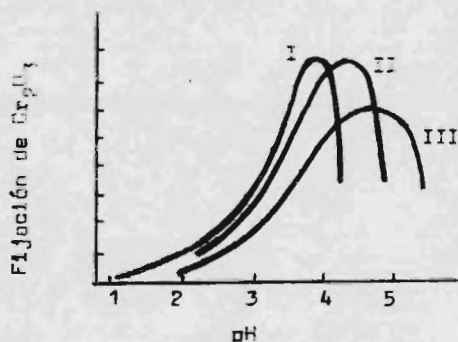


Figura 6.4

operación de curtido a un pH = 4.0, mientras que los curtidos con sulfato básico de cromo son neutralizados comúnmente a pH = 3.5; el pH al final del curtido es uno de los puntos de control más críticos, en la determinación de la calidad de la piel producida. El curtidor determina este valor individualmente, en forma experimental, para lograr una piel competitiva con su

procedimiento completo de producción, y que le de los resultados deseados. De cualquier modo, a fin de compensar la mayor estabilidad del complejo cromo-enmascarante curtiente, es necesario curtir a un pH ligeramente mayor que en un curtido sin enmascarante (100).

Además de estos efectos, ya puede notarse por lo representado en la figura 6.4. La propiedad curtiente de la sal de cromo va a ser alterada por la adición de agentes enmascarantes. Estos agentes reducen la afinidad del cromo por la proteína del cuero (51). Si el complejo contiene cantidades grandes de grupos extremadamente estables en su coordinación con el cromo, los iones carboxilo del colágeno tendrán dificultad para ser a su vez coordinados por el átomo de cromo. La transformación de complejos positivamente en otros no-iónicos y electronegativos cambiará materialmente la reacción inicial entre el curtiente y el colágeno, también. Sin embargo, este efecto, controlado adecuadamente por la selección del tipo de agente enmascarantes y de su concentración en el licor permitirá una penetración del cromo más suave y uniforme (120), y el uso de valores más altos del pH; todo lo cual contribuirá a lograr una piel llena y lisa. La formación de complejos estables sin potencia curtiente se debe probablemente al hecho de que todos los sitios disponibles para la coordinación, en el cromo, están ya ocupados, dejando poca o ninguna oportunidad para los grupos colagénicos activos (97). Esto es

particularmente cierto para complejos no-catiónicos, que no pueden aproximarse demasiado a los grupos proteínicos. En oposición al curtido cationico ordinario, específico para el grupo carboxilo, los complejos estables de tipo aniónico con aniones enmascarantes, preeminentemente el cromo-oxalato, ejemplifican el tipo aniónico de curtido al cromo.

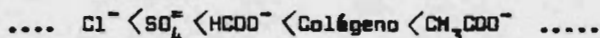
La formación de complejos curtientes por la reacción entre la sal básica de cromo y el agente enmascarante no es una reacción rápida (97). -- Por esta razón, muchos curtidores prefieren añadir la sal enmascarante al licor de cromo almacenado y permitir el añejamiento por un tiempo -- prudente, antes de usarlo; otros curtidores prefieren tener presente el enmascarante en el pickle como ácido fórmico; y otros aún añaden el enmascarante (formiatos normalmente) al tambor conteniendo el agente crómico curtiente. Algunos añaden el enmascarante al licor de cromo y callientan antes de agregar el licor al curtido (127). Puede señalarse que para un efecto enmascarante verdadero, debe haber calentamiento o añejamiento después de la adición del enmascarante al licor de cromo, y antes de usar el licor para el curtido. La adición del agente enmascarante durante el curtido elevará una acción enmascarante que se incrementará con el tiempo (129).

Los agentes enmascarantes pueden agruparse en varios tipos, según sus efectos sobre el complejo de cromo:

6.2.1: ACIDOS MONOBASICOS NO CONTENIENDO GRUPOS REACTIVOS ORTO:

Estos agentes son sales de ácidos monocarboxílicos. La acción enmascarante de estos ligandos, siendo los grupos carboxilo de la proteína ejemplos típicos, está relacionada con su afinidad competitiva por el cromo. Küntzel (75) ha establecido para el enmascarante de sales de cromo con carboxilatos (formiatos, acetatos, carbonatos oxalatos etc.): (a) por el efecto del enmascarante se observa un aumento en la basicidad; (b) la reacción enmascarante es marcadamente dependiente del tiempo; (c) el enmascaramiento es el resultado de cambios estructurales en el compuesto de cromo inicialmente formado, con el añejamiento; (d) la formación de complejos con el enmascarante es más fácil con sales hexacoordinadas, ya que aquí no hay grupos ácidos que retarden la entrada del anión-enmascarante; (e) el grupo coordinante puede funcionar como un puente --

entre átomos de cromo adyacentes, formándose complejos polinucleares. - El ión carboxilo del colágeno debe incluirse en la serie de ácidos orgánicos coordinantes, ya que la fijación de complejos catiónicos de cromo por el colágeno es análoga al efecto de formación de complejos por cualquier grupo carboxilo con el cromo, por ejemplo el ión acetato. Incluyendo ácidos minerales en esta serie, el orden de estabilidad de los complejos es (97):



Son importantes la cantidad de agente enmascarante usada, y el grado de añejamiento. Frecuentemente, el óptimo para el efecto enmascarante se limita a una variación estrecha: 0.25 - 0.50 equivalentes de la sal del ácido orgánico, por átomo de cromo (51). Un gran exceso dificultará la facultad curtiente del complejo, así como un añejamiento excesivo, ya que se formarán estructuras demasiado estables, por medio de puentes interinos. Un enmascarante en pequeñas dosis es útil en el curtido, pues el complejo penetrará mejor y más uniformemente entre las fibras, sobre todo debido a la gran estabilidad hacia el álcali.

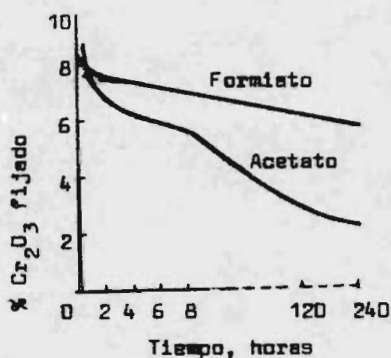


Figura 6.5

La figura 6.5 muestra el efecto del tiempo (añejamiento), con soluciones de cloruro básico de cromo 50 % básico, tratadas con acetato o formiato de sodio (2 moles por átomo de cromo), en su reacción con cuero en polvo (75); concentración inicial: 7.5 g. Cr₂O₃/l., con una cantidad de cromo añadida igual a 2.0 % de cromo en base al peso de colágeno, corriendo el curtido durante una hora. La cantidad de cromo fijada por el cuero -

en polvo, de la solución original sin enmascarante, fué de 5.7 % de Cr₂O₃, en base a la pectina.

Estas curvas, aportadas por Müntzel, muestran que las sales enmascarantes añadidas inmediatamente al principio del curtido incrementan la fijación considerablemente, debido principalmente a la elevación del pH y

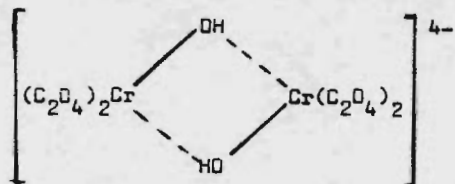
probablemente en menor grado por la agregación de los complejos de cromo, la cual es inducida por la elevación del pH (75). Las soluciones -- tratadas con formiato no cambian apreciablemente con el tiempo, aún --- cuando este sea de semanas: esto se explica por el poder complejo-for-- mamente relativamente bajo del formiato, el cual requiere el calentamiento de la solución para la utilización efectiva de su potencial coordi-- nante(51). El ión acetato posee un poder penetrante notable, y fuerte afinidad por el átomo de cromo. Los complejos cromo-oxalato formados --- muestran menor afinidad por el ión carboxilo del colágeno, con un aumento en la estabilidad de los complejos con el tiempo, lo cual explicaría el descenso marcado en la fijación del cromo.

Comúnmente se producen los licores de sulfato básico de cromo por reducción de bicromato de sodio con azúcar; existen otros métodos de producción (124), por ejemplo la reducción del bicromato con dióxido de azufre(SO_2) Sin embargo, es evidente el mayor poder curtiente de los licores obtenidos por reducción con azúcar, que los obtenidos por reducción con SO_2 lo cual se atribuye a la presencia de ácidos orgánicos enmascarantes formados como subproductos durante el proceso de reducción, por una oxidación incompleta del azúcar (97). Por otra parte, debe notarse que los jabones, los aceites sulfonados y muchos colorantes y taninos sintéticos (sintanos) pertenecen a este grupo de agentes enmascarantes. Koppenhoefer y Retsch (69) han demostrado la fijación de aceite sulfonado por piel curtida al cromo, y Otto (102) ha hecho notar este factor en el tejido.

Añadiendo el formiato a una solución calentada de sulfato básico de cromo (son suficientes 90 °C) y dejando añejar por unos días, se logra el máximo beneficio del enmascarante por el formiato, pudiendo usarse una cantidad baja, unas 0.5 moles de formiato por mol de Cr_2O_3 (51).

6.2.2: COMPLEJOS OXALATO:

Entre los complejos cromo-oxalato, el simple y químicamente bien definido tetraoxalatodiolcromiato de sodio: es de especial interés, ya que -- fue uno de los primeros compuestos de cromo investigados por Wagner en 1914 (167), que difieren profundamente de las sales básicas de cromo or



te), formándose el $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$; por adición de una mol de hidróxido de sodio NaOH , por átomo de cromo, se forma el compuesto hidroxido,

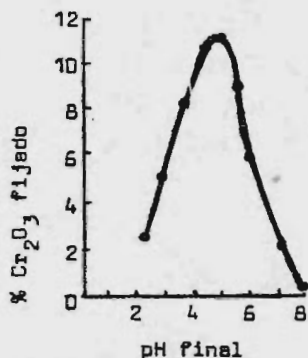


Figura 6.6

el cual en su forma cis da finalmente el compuesto diol representado arriba, un complejo aniónico muy estable (51). Su fijación por el cuero en polvo se ilustra gráficamente en la figura 6.6, como función de la concentración del ión H^+ de una solución conteniendo 1 equivalente de cromo por litro (25.0g. $\text{Cr}_2\text{O}_3/1.$) (Gustavson, 40). La fijación máxima se observa en el intervalo de pH del punto isoeléctrico del colágeno (cuero en polvo).

La tabla III fué elaborada por K. H. Gustavson (45), para el curtido del cuero en tripa con tetraxalato diolcromato (20.0g. $\text{Cr}_2\text{O}_3/1.$), atendiendo al factor tiempo. Los datos muestran que la velocidad de fijación de

Tabla 6.3

Duración del curtido (hr)	% Cr_2O_3 fijado por el colágeno
0	0.0
4	1.1
8	1.8
24	2.8
72	4.1
168	6.3
3 semanas	7.8

..... fijación no-iónica coordinada de cromo, y similar a la función tiempo de la fijación de los taninos vegeta-

dinarias en su reacción con el colágeno; estas se obtienen por reducción, con ebullición, de una solución de bicromato de sodio, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, con ácido oxálico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, (una y siete moles, respectivamen-

te), formándose el $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$; por adición de una mol de hidróxido de sodio NaOH , por átomo de cromo, se forma el compuesto hidroxido, el cual en su forma cis da finalmente el compuesto diol representado arriba, un complejo aniónico muy estable (51). Su fijación por el cuero en polvo se ilustra gráficamente en la figura 6.6, como función de la concentración del ión H^+ de una solución conteniendo 1 equivalente de cromo por litro (25.0g. $\text{Cr}_2\text{O}_3/1.$) (Gustavson, 40). La fijación máxima se observa en el intervalo de pH del punto isoeléctrico del colágeno (cuero en polvo).

La tabla III fué elaborada por K. H. Gustavson (45), para el curtido del cuero en tripa con tetraxalato diolcromato (20.0g. $\text{Cr}_2\text{O}_3/1.$), atendiendo al factor tiempo. Los datos muestran que la velocidad de fijación de Cr es mucho más lenta que en el curtido correspondiente con cloruros y sulfatos básicos de cromo (curtido catiónico), los cuales generalmente alcanzan el 90 % del equilibrio, en cuanto a la fijación, en 24 horas, y prácticamente obtienen el equilibrio a las 72 horas del curtido. La tendencia de la fijación del cromo mostrada por la tabla III es característica del tipo de fijación no-iónica coordinada de cromo,

les por los grupos no-iónicos del colágeno, pudiendo considerarse el compuesto oxalato fijado como un agente curtiente verdadero. El colágeno -- tratado con oxalato-cromiato tiene su punto isoeléctrico a $\text{pH} \approx 4.0$, y el colágeno curtido con sulfato básico de cromo a pH mayores de 7.0. En realidad el compuesto oxalato podría estar inactivando los grupos catiónicos de la proteína, y los complejos electropositivos sulfato-cromo interaccionando con los grupos aniónicos del colágeno (51).

El mismo Gustavson (50) ofrece evidencia adicional de que los grupos carboxilo del colágeno no participan en este tipo de curtido: el colágeno - curtido con sulfato básico de cromo hasta saturación, fijará aún el oxalato-cromiato en casi las mismas cantidades en que lo hace el colágeno - intacto, mientras que prácticamente no son fijados los complejos catiónicos de cromo. Las resinas carboxílicas son prácticamente inertes a las - soluciones de tetroxalastodiolcromiato, aún prolongando el tiempo de --- reacción por varios días; la resina fija solamente 0.3 - 0.5 % de Cr_2O_3 , mientras que fija alrededor del 15 % de Cr_2O_3 a partir de soluciones de sulfato básico de cromo ordinario de 33 % de basicidad.

Hay otros complejos no-catiónicos de cromo que forman sistemas complejos asociados con grupos agua, y teniendo cambios continuos de cargas en el complejo, lo cual resulta en alteraciones en el signo de las cargas eléctricas. La fijación inicial puede ser no-catiónica (50). Sin embargo, -- gradualmente los complejos catiónicos pueden ser formados, y estos van a interaccionar con los grupos carboxilo del colágeno. Esta conversión puede ocurrir en la solución durante el curtido; o los complejos no-catiónicos de cromo inicialmente fijados pueden cambiar en esta condición, a -- complejos catiónicos; o en los procesos subsecuentes, particularmente durante el lavado de los cueros. Se ha encontrado evidencia experimental de ello.

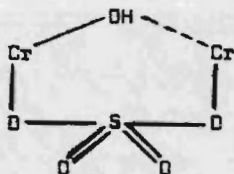
El uso del oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) en grandes cantidades eliminará el cromo del cuero curtido al cromo; esta acción decromizante ocurrirá en vista del poder tan fuerte de este agente como complejo-formante(97).

6.2.3: ENMASCARAMIENTO CON ALGUNOS DICARBOXILATOS:

Al tratarse con formiato, acetato y oxalato en forma de sales de sodio,-

el pH de las soluciones de sulfato básico de cromo se eleva y ocurre una estabilidad hacia el álcali, más o menos pronunciada. Así, por un tratamiento ligero con oxalato (0.5 moles de oxalato por átomo de cromo) la solución de la sal mixta oxalato-cromo-sulfato puede ser ajustada a $\text{pH} = 5 - 7$ ó más alto aún, sin mostrarse tendencia alguna a la precipitación o a la turbidez (142). Tales soluciones poseen valiosas propiedades curtiantes, siendo fijadas lentamente por el colágeno, y ejerciendo una acción curtiente suave y moderada. No se efectúa ninguna agregación marcada en un tratamiento ligero con los agentes señalados. Sin embargo, es el caso con varias sales de ácidos dicarboxílicos, tanto alifáticos como aromáticos, con mucha tendencia a formar compuestos de cromo agregados, y aún a gelificar las soluciones tratadas, si las condiciones lo permiten (51).

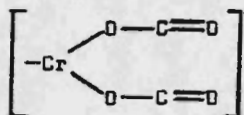
E. Immandörfer (60) notó las excelentes propiedades de los complejos fitatosulfato, en cuanto a la facilidad con que muy grandes cantidades de cromo podrían ser fijadas por el colágeno (contenido de Cr_2D_3 superiores al 10 % del peso del cuero). El grupo sulfato en un complejo de cromo binuclear puede formar una línea estable de seis miembros, con los dos átomos de cromo unidos por un grupo OH, tal como lo representa el esquema adyacente.



Puede evaluarse cualitativamente el grado de estabilidad de varios complejos que pueden ser posiblemente formados entre grupos hidroxilo-cromo y los carboxilos de varios agentes enmascarantes. Entonces, el acetato, el formiato y los otros miembros de esta serie, pueden formar anillos con seis miembros,

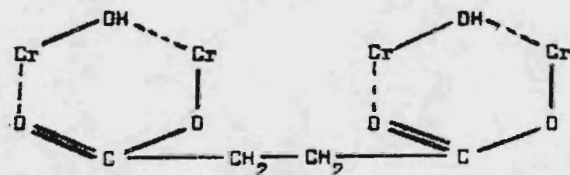
de gran estabilidad (51). También el grupo carboxilo ionizado del colágeno es probablemente capaz de formar complejos de cromo estables de esta manera. Los bien conocidos agentes de efecto decromizante para el cuero al cromo: oxalato y tartrato, pueden formar anillos de cinco miembros, extremadamente estables, incluyendo sólo un átomo de cromo. La gran estabilidad de los complejos formados y el hecho de que sólo se involucra un átomo de cromo explicarían la ausencia de poder curtiente, de los complejos totalmente coordinados con estos grupos (ver representa---

ción gráfica)(51).

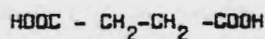


Shuttleworth (135) ha encontrado que el orden de estabilidad para los anillos de complejos de cromo es: 7, 6 y 5 átomos en el anillo, con el maleato como caso especial debido al efecto de acortamiento y orientación del anillo, atribuible al doble enlace C=C. En el caso de los ftalatos, parecería posible formar ya sea anillos de siete miembros, o cadenas enlazando complejos de cromo, siendo de difícil estudio el asunto, tomando en cuenta los precipitados insolubles formados, los cuales sugieren la formación de cadenas (76). Holland (57) estableció que el succinato, al fumarato, el adipato y el ftalato incrementan grandemente la fijación de cromo, y nota que estos agentes contienen dos grupos carboxilo separados por un número variable de átomos carbono. La formación de anillos estables con cinco o seis miembros no puede realizarse, y la fijación extremadamente alta de cromo se debe probablemente en gran parte al enlazamiento de complejos de cromo entre sí, por olección o algún mecanismo similar, y por las cadenas largas de hidrocarburos. Favorece este punto de vista el contenido de cromo mucho más elevado en las cepas superficiales del cuero curtido, que en las de la sección media. El acoplamiento de dos complejos binucleares por el succinato, puede ser del tipo del esquema adyacente.

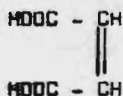
Una confirmación adicional de este criterio se logra comparando los resultados de la fijación de cromo por soluciones a las cuales se les añaden succinato, maleato y fumarato, en los cuales dos átomos carbono separan a los carboxilos (51). Los dos últimos compuestos existen en las formas cis y trans, ilustrándose la influencia estereoquímica. Las fórmulas químicas de los ácidos succínico, maleico y fumárico son:



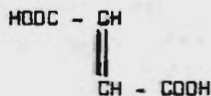
Una confirmación adicional de este criterio se logra comparando los resultados de la fijación de cromo por soluciones a las cuales se les añaden succinato, maleato y fumarato, en los cuales dos átomos carbono separan a los carboxilos (51). Los dos últimos compuestos existen en las formas cis y trans, ilustrándose la influencia estereoquímica. Las fórmulas químicas de los ácidos succínico, maleico y fumárico son:



Ac. succínico

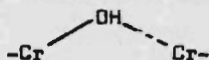


Ac. maleico (cis)



Ac. fumárico (trans)

No pueden formarse anillos de cinco o seis miembros con los complejos:-



Sin embargo, el succinato es capaz de unir dos complejos binucleares. - El fumarato puede funcionar del mismo modo, mientras que el maleato no. La posición trans de los carboxilos del fumarato hacen posible esto, -- mientras que la posición tan cercana de los -COOH en el maleato evita este enlazamiento. Los contenidos de cromo de cueros curtidos con sulfato básico de cromo con enmascaramiento óptimo por las sales de sodio de estos ácidos, lo demuestran (51). En base al colágeno, el succinato y - el fumarato forman gel al agregarse al sulfato básico de cromo en la -- proporción de una mol de la sal por cada átomo de cromo; el maleato no forma ni precipitados ni gel.

Probablemente los complejos de cromo unidos unipuntualmente al colágeno y que no contribuyen a la estabilización de esta proteína, se transforman en grandes complejos y en enlazantes internos de las cadenas péptidas por medio de los dicarboxilatos de cadena larga (51).

Este tipo de agentes puede usarse de varias maneras. Al ser añadidos al tambor que contiene los cueros en forma ácida o parcialmente neutralizada, su actividad puede ser detenida hasta que, ya cuando la sal de cromo haya penetrado a un valor bajo del pH, y luego elevando esta variable, los agentes pueden ser inducidos a coordinar con el cromo para incrementar la fijación. Pueden ser agregados al licor de cromo antes del curtido para incrementar el tamaño de partícula, aunque puede dificultarse la penetración de este modo; y pueden ser utilizados para agotar el baño curtiente al final de la curtición (129).

6.2.4: COMPUESTOS SULFITO:

Puede mencionarse el anión sulfito, SO_3^- , como el principal complejo-formante inorgánico, desde el punto de vista de la curtiduría, por sus potentes propiedades enmascarantes. Este es un caso especial en cuanto a mejorar la fijación; el sulfito, al igual que los complejos con sulfato debe formar anillos con cuatro o seis miembros. Riess y Barth (122) han mencionado la tendencia de los sulfitos a formar grandes complejos. Pa-

rece poco probable que el grupo sulfito forme cadenas, y se sugiere que el agrandamiento de estos complejos se debe a la alcalinidad de los sulfitos combinados, lo cual genera grandes complejos por medio de la olación, formando el grupo sulfito complejos más estables que el sulfato. Stiasny y SzegB (142) encontraron que la edición de cantidades crecientes de sulfito de sodio, Na_2SO_3 , a una solución de sulfato básico de cromo, incrementa la estabilidad hacia los álcalis y el pH de las soluciones. El carácter electroquímico de los complejos de cromo cambiaría gradualmente desde su forma original puramente catiónica, a otra predominantemente aniónica, en presencia de molaridades altas de sulfito en relación al cromo (mayores de 1.5 moles de Na_2SO_3 por cada mol de cromo). La fijación del cromo aumenta al aumentar la relación sulfito/cromo, hasta que se alcanza un valor máximo a la relación 1.5 moles Na_2SO_3 /mol cromo.

Si un licor común de sulfato básico de cromo de basicidad 33 % se trata con 2 - 3 moles de sulfito de sodio por cada mol de Cr_2O_3 , provoca que el principal componente, los complejos no-iónicos formados por tal edición, sean fijados por los grupos hidroxilo del colágeno (50). Como estos complejos son inestables y con tendencia a la agregación, se realiza gradualmente la formación de complejos catiónicos. Otto (107) ha probado que tales cambios pueden ocurrir también en pieles ya curtidas. Los complejos sulfito aparentemente desarrollan un curtido mixto (catiónico, aniónico y no-iónico): la estabilidad térmica tan excelente del cuero así curtido probablemente tenga relación con la tendencia de los complejos sulfito a acomodarse electroquímicamente y a agregarse; así como sus propiedades de rellenamiento interfibrilar tan ventajosas y las cantidades tan grandes de cromo que pueden ser incorporadas al cuero por medio de este procedimiento particular (51).

CAPITULO 7: OTROS FACTORES DE IMPORTANCIA EN EL CURTIDO.

7.1: TEMPERATURA:

El efecto de la temperatura en el curtido es muy importante. Al aumentar esta variable la protólisis de la solución se favorece bastante (51). Como la protólisis implica la formación de grupos hidroxilo, se crean nuevos sitios para enlazar los complejos de cromo entre sí. La agregación - frecuentemente presente puede evidenciarse aún a simple vista, en el caso de soluciones de sulfato básico de cromo, en forma de turbidez o de precipitación parcial. La basicidad verdadera de los complejos también aumenta, aunque por supuesto, la basicidad total no varía (51). Al elevarse la temperatura se aumenta también la concentración de iones hidrógeno y se favorece la formación de complejos no-catiónicos, como lo muestra - la tabla 7.1, presentada por el sueco K.M. Gustavson (51), y que muestra

Tabla 7.1

T (°C)	% A	% B	% C
4	96	4	0
20	95	5	0
40	71	22	7

la composición del sulfato básico de cromo en función de la temperatura, siendo A: formas catiónicas, B: formas no-iónicas y C: formas aniónicas. El aumento en la formación de complejos no-iónicos, muy marcado aún en intervalos tan moderados como 20 - 40 °C, debe redundar en un descenso en la fijación del cromo, y oponerse -

al efecto del aumento en el tamaño molecular y en el peso equivalente, - el cual hasta un cierto límite favorecería la reacción con el colágeno - (43).

En vista de estos factores antagónicos, está claro que la influencia de la temperatura sobre la fijación de cromo por el colágeno no puede predicarse cuantitativamente a partir de consideraciones teóricas. Podría decirse como regla, que desde el punto de vista de la alteración que sufrirían los compuestos por el calentamiento, que la fijación de cromo se incrementaría al elevarse la temperatura del baño curtiente (43). El otro componente del sistema, la proteína del cuero, también se afecta al elevarse esta variable: la difusión de las moléculas del curtiente en la estructura del cuero es favorecida, pudiendo ser reconocidos al menos tres efectos diferentes: (a) la energía cinética de las moléculas o complejos

que se difunden aumenta; (b) su velocidad de combinación con el colágeno se eleva; (c) la cohesión interna del tejido fibroso de la proteína disminuye, siendo este un factor de importancia en cuanto a las propiedades de la piel producida. La descarga de los grupos iónicos de la proteína se facilita al aumentar la temperatura, lo cual implica un menor número de iones carboxilo reactivos disponibles para fijar cromo en sistemas de altas temperaturas (21).

Con estas consideraciones teóricas planteando complicaciones insuperables por los efectos de factores antagónicos y aditivos, es mejor anotar las investigaciones experimentales. Merrill y Schoeder (88) curtieron pieles de buey picladas, con sulfato de cromo básico al 50%, conteniendo 15.0g. Cr_2O_3 /l., durante cinco días y empleando cuarenta partes de licor curtiente por una parte de cuero, a diferentes temperaturas, desde 10 °C hasta 50 °C; sus resultados se muestran en la figura 7.1. Se observa un incremento firme y considerable en la fijación de

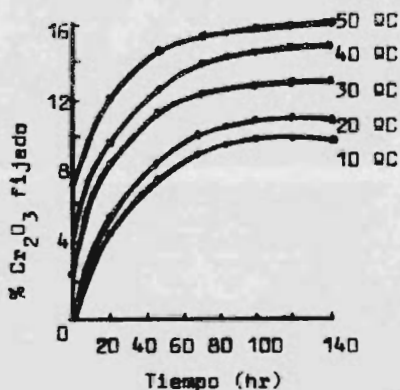


Figura 7.1

cromo al aumentar la temperatura del baño curtiente mostrándose más marcado el efecto en el intervalo 20-30 °C, que es el comúnmente utilizado en el curtido práctico. Como se usan normalmente en la práctica tambores con velocidades de rotación altas, y con un volumen promedio de 100-150% del lote de cueros piclados, se genera una cantidad considerable de calor por el golpeo de los cueros en el tambor de curtido, lo cual resulta en elevaciones en la temperatura desde

el valor inicial de 20-25 °C hasta el final de 30-35 °C, en 6-8 horas de duración del tamboreo. Este aumento de temperatura es deseable desde el punto de vista de la calidad de las pieles, aparte de la fijación del cromo. La formación de sales más básicas a temperatura más altas implica un cuero más lleno y redondo (129).

Debe notarse que utilizando licores de cromo preparados por adición de Na_2CO_3 a alumbre o a licores básicos de cromo en frío, los compuestos carbonato formados, estables en la solución fría se descompondrán a temperaturas más elevadas. Se forman compuestos más altamente básicos, lo cual es decididamente ventajoso en el curtido práctico, aunque esto represente una complicación extra para la elucidación teórica del efecto de la temperatura. En la práctica este aumento natural y deseable en la basicidad al irse efectuando el curtido puede ser empleado ventajosamente elevando la temperatura del baño hasta un punto dado (102).

La temperatura de un baño curtiente en el curtido en palsto puede ser ajustada calentando la solución con vapor durante el curtido. En el caso de curtir en tambor, esto no puede realizarse sin correr el riesgo de dañar el lote de cueros. El control de la temperatura en curtido en tambor puede realizarse mejor controlando la temperatura de la solución alimentada al tambor y cuidando con atención las cantidades de licor utilizadas. El calor desarrollado mecánicamente durante el proceso de rotación, normalmente provoca que el curtido llegue a su propio nivel adecuado de temperatura (3).

7.2: EL FACTOR TIEMPO:

En la etapa inicial de la reacción entre un licor de cromo ordinario de alrededor de 33% de basicidad, y cuero en tripa neutro (2-4 horas), el ácido libre del baño es tomado más rápidamente por el colágeno, que los complejos catiónicos de cromo. En el siguiente período del curtido, que es el período principal, la relación de cromo a sulfato combinándose con el colágeno es prácticamente constante. La composición del compuesto cromo-colágeno, o sea su porcentaje de basicidad, expresado en equivalentes de Cr y SO_4 , combinándose con el colágeno, varía con el % de basicidad del compuesto crómico, con su naturaleza cloruro o sulfato, la concentración del cromo, temperatura, contenido de sal neutra, presencia de aniones complejo-formantes etc. (51).

Varios investigadores (Wilson, Thomas, Kelly, etc.) concuerdan, de sus experimentos, que el cuero en polvo fija cerca del 70% de la cantidad total de cromo fijada en un curtido de 4 días, durante las 6 primeras ho

ras. Se ha hecho referencia a "cuero en polvo" porque así se eliminan lo más posible las interferencias y complicaciones topoquímicas debidas a la estructura ondulatoria del cuero, que afectarían adversamente la difusión y penetración del curtiente. En cuanto a la composición del agente curtiente inicialmente fijado, su % de basicidades muy bajo, por la fijación preferente de los iones sulfato (principalmente del ácido sulfúrico).

Es instructiva la comparación de las curvas de fijación de cromo por el colágeno, la fibroína de la seda y la queratina de la lana, como función del tiempo de curtido con soluciones de sulfato básico de cromo de 33 % de basicidad, conteniendo 20.0 g. Cr_2O_3 /l., durante 28 días (43). Las proteínas de las fibras textiles contienen relativamente pocos iones carboxilo, en comparación con el colágeno, y además poseen una estructura más ordenada. La fijación de cromo por estas proteínas proba-

blemente involucra los grupos no iónicos también, cuyo tipo de reacción, como se señaló antes en la discusión de la fijación de oxalato-cromato por el colágeno, se efectúa lentamente, figura 7.2: (I) colágeno, (II) queratina de la lana, (III) fibroína de la seda. Durante el periodo inicial del curtido, seis horas, la queratina y la fibroína prácticamente no han fijado cromo, mientras que el colágeno (cuero) ha combinado más de la mitad del cromo del total que es capaz de ligar (sobre un curtido de 28 días). Con cuero

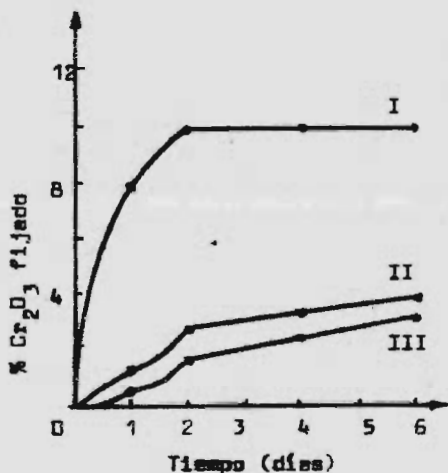


Figure 7.2

en polvo, se fijaría un 70 % en el mismo tiempo. Las proteínas textiles toman cromo gradualmente, con máximos de 4 - 5 % de Cr_2O_3 fijado en varias semanas, mientras que el colágeno había fijado entre 12 - 13 %. -- Los principales grupos responsables de la fijación por parte de la queratina y la fibroína probablemente estén presentes en un enlazamiento interno compensador, y tal vez sólo entren en la reacción gradualmente.

Para analizar más profundamente el factor tiempo en el curtido al cromo se necesitarían las determinaciones exactas de las diferentes formas del sulfato contenido en el cuero, tales como el sulfato ligado por la proteína y el sulfato ligado iónicamente al cromo aparte de los grupos sulfato enlazados coordinadamente. Además, la diferencia entre las formas de los complejos de cromo unidos unipuntual, bipuntual y transversalmente, y la existencia de varias formas electroquímicas de los complejos, deben tomarse en cuenta para una teorización segura. Tales informaciones no están disponibles. Gustavson (51) ha señalado que la fijación tripuntual de cromo se realiza preferentemente durante las primeras etapas de la fijación de cromo.

7.3: RELACION VOLUMEN DE SOLUCION/PESO DE COLAGENO:

En vista de que el curtido al cromo es un proceso hidrolítico en cierta forma, la variación del volumen de la solución curtiente sobre un peso constante de proteína debe ser un factor de primera importancia. A esta relación: volumen de solución curtiente/peso del colágeno se le llamará \emptyset , razón de flotación o flota. Aumentando el volumen de la solución de sal de cromo con una concentración inicial de cromo constante, el grado de protólisis de la sal de cromo en la solución debería disminuir con el incremento en \emptyset , debido a la remoción de ácido por el colágeno (51). Luego, la fijación de cromo por el colágeno debería disminuir con aumentos en \emptyset . En la literatura hay poca información relevante sobre la influencia de esta relación sobre la fijación de cromo. Otto (104) investigó la fijación por un cuero en tripa neutro, a partir de un licor de cloruro básico de cromo de basicidad 33 %, conteniendo 19.0 g. Cr_2O_3 /l. (0.125 moles de óxido de cromo por litro), durante 8 horas de curtido con variaciones en \emptyset de 10:1 hasta 600:1. Encontró que la fijación decrece al aumentar \emptyset , tabla 7.2. -- Gustavson (43) halló la misma tendencia para tiempos de curtido menores de 24 horas, pero para períodos más largos, la relación \emptyset parecía no tener efecto sobre la fijación. De Wijs (28) encon-

Tabla 7.2

\emptyset	% Cr_2O_3 fijado (base peso cuero seco)
10:1	11.3
30:1	10.0
:	:
600:1	7.5

tró que, sin embargo, cuando el curtido se realiza con sulfato básico - de cromo (35 y 57 % de basicidad) y con 0.13 moles de Cr_2O_3 /l., tanto - para tiempos cortos como largos de curtido, la toma de cromo por el cue - ro en tripa es independiente de \bar{M} .

Suponiendo que se tiene una relación o porcentaje de cromo a colágeno i - nicial constante, (J.C. de Wijs usó 34 % Cr_2O_3 /colágeno en sus experien - cias, 28), un aumento en el volúmen de la solución curtiente, o sea un - incremento de \bar{M} , significa que la concentración inicial decrece, en mo - les de Cr_2O_3 por litro, disminuye al mismo tiempo. Luego, de acuerdo -- con las leyes de la cinética, la velocidad de reacción decrece y la fi - jación de cromo por el colágeno también decrece, al aumentar \bar{M} . Sin em - bargo, una concentración inicial de cromo menor implica cambios en la - composición de los complejos de cromo debido a la hidrólisis, formando - se más hidroxilos unidos coordinadamente, con lo cual se generarán com - plejos de basicidades más altas y subirá su peso electroquímico equiva - lente (menor carga positiva por átomo de cromo). Este aumento en la ba - sicidad estimula las reacciones de oxidación, provocando la formación de - complejos más grandes, con más grupos OH^- por complejo disponibles para formar enlaces de hidrógeno entre estos grupos y el colágeno. Una combi - nación de estos efectos conduce a una mayor afinidad de los complejos - por el colágeno, y por tanto a una velocidad de reacción incrementada y

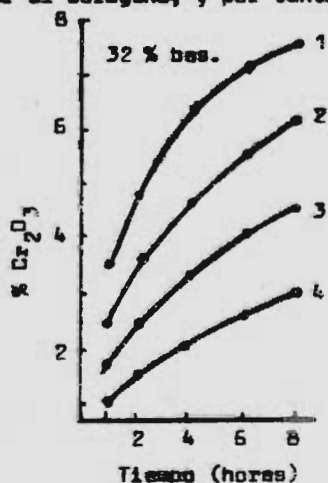


Figura 7.3

a una mayor fijación de cromo. Además, - estos efectos son respaldados por niveles más altos del pH del curtido debido a la dilución de la solución de cromo, por lo cual la ionización de los grupos COOH -- del colágeno se promueve. O sea que el - incremento del volumen del curtido (men - nor concentración inicial de cromo) domi - na la influencia de los cambios en la -- composición de los complejos y en el ni - vel de pH del curtido, porque la veloci - dad de reacción, así como la cantidad de cromo retenida por el colágeno disminuye al aumentarse \bar{M} . La figura 7.3 muestra -

la retención de Cr_2O_3 por el cuero en polvo, en función del volúmen de los licores de cromo, teniendo una relación inicial constante de 34 % - de Cr_2O_3 / colágeno. Para la figura 7.3 (sulfato básico de cromo):

<u>Curva</u>	<u>ml.</u>	<u>g. cuero en polvo</u>
1	50	2.5
2	100	2.5
3	200	2.5
4	400	2.5

Cuando se curte cuero en polvo en un licor de cromo, se elimina ácido - de la solución, al ser fijado el ácido por los grupos reactivos del colágeno. Entonces, el pH del baño curtiente se eleva en primera instan-

cia. Debido a la remoción de ácido, el equilibrio hidrolítico en la solución se altera; para reestablecer este equilibrio los complejos de cromo se hidrolizan, lo cual conduce a un aumento en la concentración del ión hidrógeno del licor curtiente. Esto explica el descenso continuo en los valores del pH de los licores agotados, durante el curtido (28).

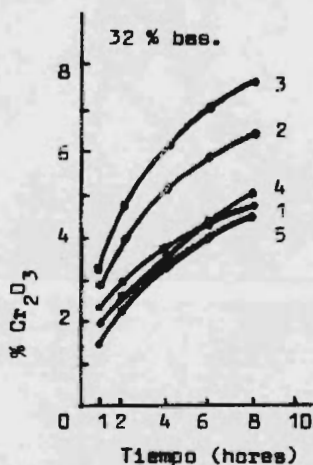


Figura 7.4

Un aumento en la relación cromo/colágeno puede lograrse: (a) aumentando la concentración del licor de cromo a volúmen constante; (b) aumentando el volúmen de la solución curtiente. La figura 7.4 muestra la retención de cromo por un cuero en polvo, a partir de sulfato básico de cromo -

de 32 % de basicidad, como se afecta por estas dos formas. Para la figura 7.4:

<u>Curva</u>	<u>ml.</u>	<u>mol. Cr_2O_3/l.</u>	<u>% Cr_2O_3/colágeno</u>
1	50	0.025	8.5
2	50	0.050	17.0
3	50	0.100	34.0
4	100	0.025	17.0
5	200	0.025	34.0

Parece que el método (a) para incrementar la relación Cr_2O_3 /colágeno, -

curvas 1, 2 y 3, el efecto sobre la velocidad de reacción y la retención de cromo es mayor que por el método (b), curvas 1, 4 y 5. Mas aún en el caso (b), la retención de cromo a basicidad constante depende del % de Cr_2O_3 ofrecido al colágeno, así como de μ ; un aumento en μ puede tanto aumentar como disminuir la fijación de cromo. Esto regulado por la relación inicial $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{colágeno}$ y por el tiempo de curtido.

Cuando la concentración inicial del licor de cromo se mantiene constante, el efecto de μ sobre la fijación con el tiempo parece ser muy complicado y aparentemente depende de la concentración y la basicidad del licor (28). Aquí, un incremento del volumen de la solución curtiente generalmente provoca un descenso en la velocidad de reacción y en la fijación, aunque a basicidades más altas, y solo para períodos largos de curtido, el enlazamiento de cromo tiende a crecer en principio, al aumentar el volumen.

Al incrementarse el volumen de una solución curtiente, el cambio en la concentración del ión H^+ debido a la remoción de ácido se hace pequeño. entonces, el nivel de pH del curtido disminuye al aumentarse el volumen (28). Cuando el curtido se realiza en un volumen mayor y con más concentración de cromo, la cantidad absoluta de iones H^+ es comparativamente alta. Entonces, la remoción de ácido por el colágeno tendrá solo una influencia leve sobre la concentración del ión hidrógeno, luego el pH en estos licores permanece casi constante al avanzar el curtido. Disminuyendo el nivel del pH del curtido, la ionización de los grupos COOH del colágeno y la hidrólisis de los complejos se dificultan; entonces, la afinidad de estos complejos por el colágeno disminuirá y por lo mismo será menor la velocidad de reacción, todo ello al hacerse mayor el volumen de la solución curtiente. Sin embargo, por otra parte, puede esperarse que la velocidad de reacción de cromo aumenten al incrementarse el volumen del licor, debido a una relación $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{colágeno}$ más grande. Consecuentemente, un incremento en el volumen resulta, por una parte, en un descenso en la velocidad de reacción y en la fijación en virtud del descenso en el pH; y por otra parte, en un incremento de las mismas cantidades al crecer la relación $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{colágeno}$. Entonces, dependerá de las condiciones del curtido, que sea uno u otro factor el que prevalezca (28). Más aún la basicidad de los licores de cromo tiene que ser tam-

bién considerada para cualquier interpretación de los hechos. El efecto del pH se reduce incrementando la afinidad entre los complejos y el colágeno, elevando la basicidad.

Concluyendo, la influencia de δ sobre la velocidad de retención - de cromo por cuero en polvo curtido en licores de sulfato básico de cromo, se interrelaciona de un modo complicado con la concentración y la basicidad de la solución. Especialmente en el caso de curtidos con diferentes volúmenes de licores de igual concentración inicial, la posibilidad de encontrar velocidades de reacción y retenciones aumentadas, disminuidas, o aún aumentadas y luego disminuidas, al elevarse δ , depende en primera instancia del nivel de concentración inicial del licor; la basicidad adquiere importancia particularmente cuando se tiene concentraciones iniciales muy bajas.

7.4: EL TRATAMIENTO PREVIO DEL COLÁGENO:

Es de interés el estudio de la historia del colágeno, por lo que respecta a la fijación de cromo. Se considera particularmente la influencia del encalado, el rendido (acción enzimática) y el picis.

7.4.1: EFECTO DEL ENCALADO

El grado de encalado va a afectar el comportamiento del cuero hacia varios agentes curtientes de cromo.

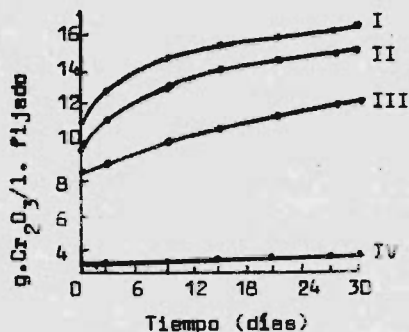


Figura 7.5

Las curvas de la figura 7.5 ilustran este efecto sobre la fijación de cromo por carnaza, en cuanto a los dos tipos principales de compuestos de cromo: (a) los agentes curtientes catiónicos del tipo de los licores de cromo ordinarios, y (b) los compuestos cromo "agregados" conteniendo porcentajes altos de cromo no-iónico. Las curvas corresponden a soluciones con $15\text{g. Cr}_2\text{O}_3/l$

(I) Sulfitocromisto: $3 \text{Na}_2\text{SO}_3$; $1 \text{Cr}_2\text{O}_3$; (II) Sulfato básico de cromo de 50 % de basicidad; (III) Sulfato básico de cromo de 33 % de basicidad; - (IV) Sulfato de cromo 100 % ácido (alumbre de cromo).

La solución de alumbre de cromo y el sulfato de cromo 33% básico representan la primera categoría (compuestos catiónicos). Con el grado de encañado, la fijación de óxido de cromo (Cr_2O_3) se incrementa gradualmente como puede observarse claramente en la figura 7.5. El licor de cromo de 50% de basicidad, conteniendo grandes complejos y algo de cromo no-iónico, se afecta bastante por períodos de tiempo relativamente cortos, como 6 días, siendo el incremento del orden de un 30% del valor del suero nativo. Finalmente, el compuesto sulfito-cromo (curva I), altamente-agregado y consistiendo de un 80% de complejos no-iónicos y 20% de aniónicos, presenta un incremento aún más drástico en su reactividad para el colágeno, al avanzar el grado de encañamiento del lote (51).

El encañado afecta al cuero de tres maneras, principalmente (43): (a) -- por edeminación, resultando en un incremento de los grupos carboxilo libres; (b) por el hinchamiento del colágeno producido por el álcali, rompiéndose los enlaces intermoleculares del tipo de uniones de hidrógeno; (c) la permeabilidad de la estructura del cuero se incrementa mucho con el encañado. Parece que el aumento en la fijación de los complejos puramente catiónicos de las soluciones III y IV, efectuado por el encañado, se debe a la liberación de los grupos carboxilo aminados. Esta explicación se fortalece además por el aumento de la basicidad de los compuestos de cromo unidos al colágeno, por un aumento en el grado de encañado. Este efecto también se involucra al curtir con sulfato de cromo de 50 % de basicidad, ya que su principal constituyente lo son los complejos catiónicos. Sin embargo, la fijación secundaria adicional de los complejos no-iónicos y agregados presentes en las soluciones de este extracto de cromo, acentuarán el efecto. Finalmente, la fijación del sulfato sulfito-cromo, que está libre de complejos catiónicos, se restringe probablemente a los sitios no-iónicos del colágeno, sobre todo. Como este compuesto muestra la dependencia más grande respecto al grado del encañado en su reacción con el colágeno, debería implicarse que la ruptura de los enlaces transversales intermoleculares es la alteración más importante que se efectúa en el proceso de encañado.

Otro asunto adicional es la influencia del grado de encalado sobre el % de basicidad de los compuestos de cromo fijados por el colágeno, a partir de los sulfatos básicos puramente catiónicos. Los datos de la tabla 7.3 fueron obtenidos por Gustavson (43) al curtir la parte media de carnazas de becerro con diferentes períodos de encalado (5 % Cr_2O_3 y 0.3 % Na_2S), después de ser desenclados, y reestableciendo los cueros hasta su estado isoelectrico; la curtición fué con sulfato básico de cromo de-

Tabla 7.3

<u>Tiempo enca-</u> <u>lado (días)</u>	<u>% Cr_2O_3 fijado</u> <u>por el colágeno</u>	<u>% acidez del com-</u> <u>puesto cromo-colágeno</u>
---	--	--

Cuero crudo

sin encalar

2

7

14

28

12.2

12.7

13.3

14.6

15.9

66

60

58

57

55

33 % de basici--

dad, conteniendo

25.0 g. Cr_2O_3 /l.,

durante 48 horas

Se muestra el in

cremento en la -

fijación de cro-

mo con enclados

prolongados. El-

interés princi--

..... pal concierne a la composición del cuero formado. Es evidente que el % de basicidad del compuesto cromo-colágeno aumenta con el encalado. Este compuesto consiste de complejos sulfato-cromo unidos al colágeno, compensando el sulfato iónico, los complejos unifuncionalmente ligados del tipo mencionado, y el sulfato retenido por los grupos catiónicos de la proteína. El incremento proporcionalmente mayor de grupos carboxilo del colágeno (grupos reactivos), indicado por el descenso en su punto isoelectrico desde $\text{pH} = 7.5$ hasta $\text{pH} = 5.0 - 5.5$, implica que un número mayor de complejos catiónicos sulfato-cromo de basicidad 67 % son fijados por el colágeno con un grado de enclamiento aumentado. La cantidad de grupos sulfato unidos a los grupos proteínicos catiónicos para la compensación de los complejos fijados irreversiblemente aumenta solo ligeramente en comparación con los equivalentes de cromo retenidos por el grupo carboxilo. Entonces, con una cantidad constante de sulfato ligado ya por la proteína, independiente del grado de enclado, y cantidades mayores de los complejos 33 % ácidos (67 % de basicidad) retenidos por el colágeno con incrementos en el grado de enclamiento, el % de acidez (% acidez = $100 - \% \text{ basicidad}$) de los compuestos de cromo fijados por el colágeno --

prolongadamente encalado, tiende a disminuir (111).

7.4.2: EFECTO DEL PRETRATAMIENTO CON ENZIMAS:

Un estudio del efecto de las enzimas sobre el cuero se sugiere por el hecho de que los cueros encalados se sujetan a la acción de enzimas proteolíticas en el rendimiento. Gustavson (51) hizo un estudio preliminar del efecto de la pepsina y la tripsina, con soluciones amortiguadas a pH = 8.0 (tripsina en fosfato) y pH = 2.2 (pepsina en citrato-fosfato), actuando sobre cuero en polvo (750 ml. de solución enzimática, 50.0 g. de cuero en polvo) durante 5 horas. Usó también soluciones "blanco" conteniendo las enzimas previamente inactivadas. Empleó dos licores curtientes: el (A) de 37 % de basicidad, y el (B) de 59 %, recién fabricado a partir de una solución menos básica. En la tabla 7.4 se reportan sus resultados, en gramos de Cr_2O_3 fijados por 100 gramos de colágeno.

Tabla 7.4

Pretratamiento	Licor A, 20	Licor B, 12.5
	g. Cr_2O_3 /l.	g. Cr_2O_3 /l.
Ninguno	12.50	22.56
Tripsina a pH=8.0	12.00	18.70
Blanco a pH=8.0	12.85	24.72
Pepsina a pH=2.2	13.91	27.05
Blanco a pH=2.2	13.34	28.32

Este investigador ha sugerido la posibilidad de que las enzimas pudieran remover los grupos proteínicos activos disminuyendo así la tendencia a combinarse con el cromo. Wilson (171)

se inclina a creer que la llamada activación por electrolitos es realmente una etapa en la conversión del colágeno en gelatina, y que las enzimas hidrolizan la gelatina presente, dejando detrás el colágeno reactivo.

7.4.3: EFECTO DEL PICKLE:

En este renglón. es de interés considerar la influencia del pickle sobre la velocidad de penetración y sobre la distribución del curtiente. H. S pährkas y H. Schmid (136), del Departamento del cuero de la Farbenfabriken Bayer AG, han investigado este aspecto, y reportan la distribución de cromo en una sección de cuero de 5 mm. de espesor, en mitades corres-

condientes de vacuno, después de un picle en 60 % de agua, usando 1.2 % de ácido sulfúrico, 1 % de formiato de calcio, 5 % de sal común y curtiendo con 3 % de Cr_2O_3 en forma de sal sólida (sulfato básico de cromo secado); los resultados se muestran en la figura 7.6, siendo: (a) curtido

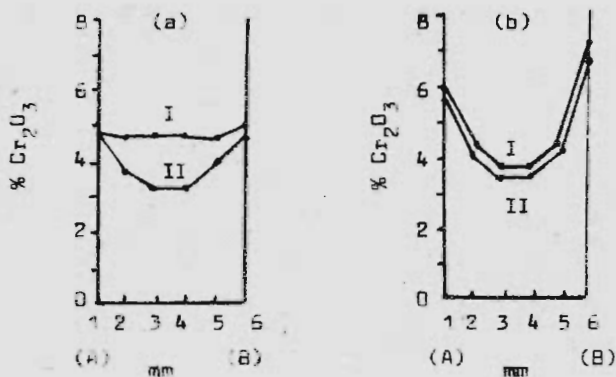


Figura 7.6

do en el baño del picle; (b) curtido en baño nuevo; (A) lado de la flor; -- (B) lado de la carne; (I) picle breve 2 horas; (II) picle durante una noche.

Como se vé, la mejor distribución del cromo se logra con un picle breve y subsecuente curtido en baño del mis-

mo picle; es así también como se obtiene la más rápida penetración del curtiente, la flor más fina y el más claro color del cuero. Los peores resultados, por lo que se refiere a la distribución del cromo, se obtienen al curtir en baño nuevo. En este caso, la duración del picle tiene menos importancia, ya que en la velocidad de penetración y en la repartición del cromo no han podido observarse diferencias dignas de mención. Al aumentar la cantidad de ácido y de formiato cálcico los resultados tienden en general hacia una mejor distribución del cromo.

Con frecuencia surge en la práctica la cuestión de si conviene o no que se produzca una buena distribución de cromo en la sección de los cueros. Generalmente se acepta que no solo es conveniente tal distribución, sino incluso necesaria. Un procedimiento de curtido al cromo que, aún con grandes diferencias de una partida a otra, proporcione una distribución de cromo casi homogénea, supera con mucho a los métodos en los cuales, aún deliberadamente se busca una distribución desigual. La repartición uniforme por toda la sección del cuero representa una base constante para todos los procesos posteriores al curtido, como el recurtido, teñi-

do, engrase, acabado, y en consecuencia, aumenta la seguridad de estas operaciones (157).

Gustavson (51) ha encontrado que en términos generales el cromo es fijado en mayor grado por el cuero piclado en una solución conteniendo cantidades medianas de ácido causando menor fijación las concentraciones extremas, ya sean muy altas o muy bajas. Indudablemente hay condiciones óptimas de concentración para el ácido y la sal, de tiempo de pickle, de temperatura, dependiendo de las condiciones por alcanzarse en el baño de curtido subsecuente. Estos valores pueden ser estudiados en relación con un proceso determinado de curtido y en condiciones fijadas de antemano.

CAPITULO 8: DIFUSION Y CINETICA EN EL CURTIDO AL CROMO:

Ya en el capítulo 5 se mencionó la cinética como uno de los factores importantes en el curtido al cromo; probablemente sea al más relevante -- por su naturaleza misma. La velocidad de reacción es controlada por uno de los siguientes tres mecanismos:

- a): Difusión del reactante hacia la superficie del sólido (difusión líquida).
- b): Difusión del reactante a través del sólido (difusión de partícula).
- c): Reacción química en sitios fijos dentro del sólido.

En los primeros intentos por elucidar el mecanismo que controla la velocidad del curtido al cromo, los mecanismos (a) y (b) fueron completamente ignorados y se consideró que controlaba la reacción química; pero los estudios de Briggs (16), de Wijs (28) y Thomas-Baldwin-Kelly (97) fallaron en explicar el proceso satisfactoriamente. En 1973, Komanowsky y Aceto (71) publicaron sus investigaciones sobre el efecto de los mecanismos de difusión sobre la velocidad del curtido; sus resultados se producen básicamente en este capítulo.

De acuerdo con Gustavson (52), en el curtido al cromo el paso principal involucra la introducción de los grupos carboxilo del colágeno como ligandos en los complejos catiónicos cromo-sulfato. Grassman y Sadler (37) mostraron que el curtido al cromo, a diferencia del curtido al vegetal, no es una reacción instantánea. Además de la reacción con grupos -COOH se efectúa una adsorción y/o alguna deposición no específica del cromo dentro del cuero, la cual es reversible y probablemente muy rápida.

Comercialmente, el curtido se realiza poniendo en contacto los cueros con una cantidad finita de licor curtiente; entonces, la difusión del cromo dentro de los cueros procede desde una superficie de concentración variable. El curtido al cromo es al menos parcialmente reversible y la reacción o deposición del cromo puede ser rápida en comparación -- con la difusión. McLaughlin y otros (83) mostraron ya en 1934 que la relación del cromo fijado al cromo no-fijado, en el equilibrio, puede ser

descrita por una ecuación semejante a la isoterma de adsorción de Freundlich.

Las influencias del pH y la basicidad fueron minimizadas por Komanowsky y sus colaboradores (71), usando cuero a $\text{pH} = 3.0 - 3.2$, aproximadamente igual al de la solución usada. Para minimizar el efecto de la variabilidad de la estructura fibrosa, se emplearon pequeñas muestras de corium (cuero sin flor ni carne) provenientes de las mismas áreas de un mismo cuero. A fin de analizar diversos efectos, se emplearon diferentes valores en las variables: relación de flotación 13:3:1, 8:1, 1:1; tiempo, 2 horas, a un mes; temperatura, $23.8 - 51.7$ °C, y modo de agitación e interrupciones en el tiempo de curtido.

8.1: DISTRIBUCION DE CROMO EN EL EQUILIBRIO:

El curtido implica la difusión y la reacción simultáneas de los complejos de cromo dentro del cuero. El estudio de la cinética del curtido al cromo se dificulta sobre todo porque no existe un método para medir el avance de la reacción; analíticamente es imposible distinguir entre el cromo reaccionado y el retenido sin reaccionar, entre los intersticios del cuero; la temperatura de contracción del cuero en agua es usada por los curtidores para medir el grado de curtido, pero no es ni exacta ni adecuada para estudios cinéticos; y como los complejos de cromo curtierten precipitan a $\text{pH} = 4.0$, puede precipitarse algo del cromo dentro del cuero si se trata de removerlo con agua de la llave, o si se usan ácidos, podrían remover algo del cromo ya fijado, pues la reacción puede ser reversible.

La tabla 8.1 da resultados de Komanowsky y su grupo (71), siendo las condiciones de reacción: $T = 35$ °C; relación de flotación $\emptyset = 1$ ml. solución/g. cuero piclado. Los cueros se prensaron en una prensa hidráulica después de curtirse, y se definen:

(A): pH final de la solución curtierte.

(B): % Cr_2O_3 en el cuero (base colágeno).

(C): % Cr_2O_3 en el licor de curtido.

(D): % Cr_2O_3 en solución interna (solución extraída del cuero con la prensa).

Tabla 8.1

Contenido de cromo en el equilibrio

A	B	C	D
3.16	1.49	0.0114	0.0017
3.10	2.02	0.0152	0.0170
3.06	2.53	0.0192	0.0195
2.96	3.70	0.0359	0.0383
2.90	4.34	0.0593	0.0594
2.85	6.87	0.1710	0.1746
2.95	9.46	0.4710	0.5020
2.98	12.17	1.1800	1.2100
2.99	16.56	3.4000	3.4500

La tabla 8.1 muestra que la concentración de cromo en la solución externa es aproximadamente igual en la solución extraída del cuero por medio de presión, cuando se ha permitido llegar al equilibrio mediante un tiempo -- largo de reacción. Consecuentemente, si la concentración del cromo en la solución externa es conocida, la cantidad asociada de cromo al agua dentro del cuero puede calcularse. Restando se

la cantidad de Cr del cromo total presente en el cuero, puede obtenerse la cantidad fijada. Este tipo de cálculos se muestra en la tabla 8.2, con una relación de flotación 13:3-1, siendo las columnas:

(E): g. Cr_2O_3 /ml. de solución curtiante, X^*

(F): g. totales Cr_2O_3 /g. de colágeno, Y .

(G): g. agua/g. cuero seco.

(H): g. colágeno/g. cuero seco.

(I): g. Cr_2O_3 /g. colágeno, C^* .

(J): g. Cr_2O_3 reaccionado/g. colágeno, S^* .

Por columnas:

$$I = E \times \frac{G}{H} \quad J = F - I.$$

Tabla 8.2

Cromo libre vs. cromo reaccionado, en el equilibrio

E	F	G	H	I	J
0.0000061	0.0167	2.172	0.9575	0.000014	0.0167
0.0000302	0.0304	2.000	0.9258	0.000065	0.0305
0.0000733	0.0420	1.900	0.9014	0.000155	0.0418
0.0008100	0.0916	1.586	0.8076	0.001590	0.0916
0.0018600	0.1117	1.514	0.7797	0.003610	0.1081
0.0030400	0.1265	1.430	0.7761	0.005600	0.1209
0.0046200	0.1422	1.368	0.7305	0.008650	0.1336
0.0077800	0.1548	1.419	0.7391	0.014936	0.1398
0.0110400	0.1628	1.349	0.7074	0.021000	0.1418

Tabla 8.2 (continuación)

E	F	G	H	I	J
0.0195300	0.1607	1.346	0,7135	0.036850	0.1238
0.0312900	0.17525	1.250	0.6729	0.058125	0.1171
0.0448400	0.1838	1.209	0.6668	0.081320	0.1025
0.0733800	0.2105	1.111	0.6086	0.133970	0.0765

De las columnas I y J puede verse que muy poco cromo libre está presente en el cuero cuando la concentración de cromo en la solución externa es baja. Al incrementarse la concentración de cromo la cantidad de Cr libre dentro del cuero crece continuamente, mientras que la cantidad de cromo reaccionado alcanza un valor máximo y luego disminuye rápidamente con aumentos sucesivos en la concentración de cromo del licor. Gustavson ya había observado este fenómeno y estableció que esta zona máxima es función de las concentraciones del cromo y del sulfato neutro. También hace notar que la solución dentro del cuero consiste de: (a) agua retenida por la proteína, alrededor del 20 % del peso de colágeno; y -- (b) agua libre. El cromo libre, de acuerdo con Gustavson (52), está presente solamente en el agua libre.

Una gráfica del logaritmo del Cr_2O_3 total presente dentro del cuero contra el logaritmo de la concentración de Cr_2O_3 del licor, en el equilibrio, puede ser ajustada matemáticamente por dos ecuaciones empíricas - de la forma:

$$Y = K_1(X^*)^a \dots \dots \dots (1A)$$

$$Y = K_2(X^*)^b \dots \dots \dots (1B)$$

Donde:

(Y): g. Cr_2O_3 /g. colágeno, en el equilibrio.

(X^*): g. Cr_2O_3/cm^3 de solución externa, en el equilibrio.

(K_1), (K_2), (a), (b): constantes.

La ecuación (1A) es válida en el intervalo más bajo de concentración, y la (1B) en el intervalo de más alta concentración. Esto se muestra en la figura 8.1, habiéndose usado relaciones de flotación de 8:1 y 1:1, respectivamente, curvas I y II. Usando el método de mínimos cuadrados, Komanowsky y sus colaboradores (71) encontraron que las siguientes ecuaciones satisfacían los datos obtenidos en sus experimentos (I: 8 ml. de

solución curtiente/ g. de colágeno):

IA: $Y = 108.65 (X^*)^{0.92628}$, para X^* menor de 0.000382

IB: $Y = 0.40121(X^*)^{0.21636}$, para X^* mayor de 0.00038

usando una relación de flotación 1 ml. solución curtiente/ g. colágeno,

(II): IIA: $Y = 104.2 (X^*)^{1.0433}$, para X^* menor de 0.000263

IIB: $Y = 0.54387(X^*)^{0.33426}$, para X^* mayor de 0.00026

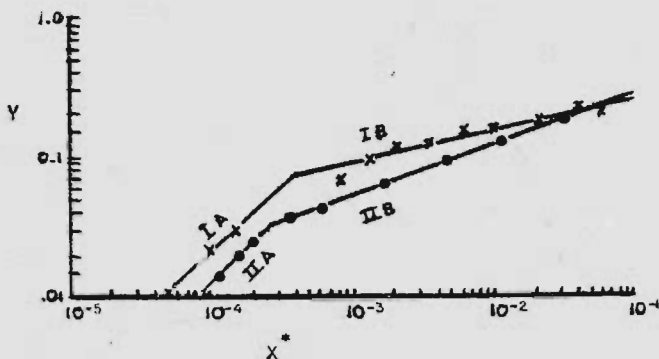


Figura B.1

Este tipo de gráfica fué preparado ya por McLaughlin y otros (83), quienes concluyeron — que el curtido sigue la ley de adsorción de Freundlich. Sin embargo, ellos solo obtuvieron una línea en lugar de dos, por-

que limitaron sus experimentos a concentraciones de cromo relativamente altas.

Reescribiendo la ecuación IA usando diferente notación, se obtiene:

$$Y = K_1 \left[\frac{C^*}{Q} \right]^a \dots\dots\dots 4$$

donde: $\left[\frac{C^*}{Q} \right]$: g. Cr_2O_3/cm^3 de solución externa.

(C^*): g. Cr_2O_3 sin reaccionar/ cm^3 cuero.

(Q): cm^3 solución/ cm^3 cuero.

(a) es un factor de partición mostrando que la concentración-masa del cromo dentro del cuero es Q veces le de la solución. Multiplicando ambos lados de la ecuación 4 por $A = g. colágeno/ cm^3$ de cuero:

$$YA = K_1 A \left[\frac{C^*}{Q} \right]^a \dots\dots\dots 5$$

donde:

(YA): g. $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{cm}^3$ de cuero, en el equilibrio.

Como se mencionó antes, la solución prensada fuera del cuero tiene el mismo contenido de cromo que la solución exterior cuando se había alcanzado el equilibrio. Luego, 1A viene a ser finalmente:

$$C^* + S^* = YA = K_1 A \left[\frac{C^*}{Q} \right]^a \dots\dots\dots 6A$$

o también:

$$S^* = K_3 (C^*)^a - (C^*) \dots\dots\dots 6B$$

donde:

(C^*): g. Cr_2O_3 sin reaccionar/ cm^3 de cuero.

(S^*): g. Cr_2O_3 reaccionado/ cm^3 de cuero.

La ecuación 1B, por similitud, dá:

$$S^* = K_4 (C^*)^b - (C^*) \dots\dots\dots 6C$$

Es interesante establecer que la ecuación 6C predice el valor máximo, o zona de reacción del cromo observada en la table 8.1.

B.2: CINÉTICA DEL CURTIDO:

Puede decirse que el curtido implica la difusión y la reacción de los complejos de cromo, simultáneamente. Para una difusión acompañada por una reacción, se aplica una ecuación general del siguiente tipo (7):

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} - k [C]^\alpha [\text{Colágeno}]^\beta \dots\dots\dots 7$$

donde:

[Colágeno] : el número de grupos sin reaccionar en el colágeno

[C] : concentración de cromo en el colágeno.

α, β : constantes.

La ecuación 7 es no-lineal y no se sujeta a solución formal alguna. La falta de información acerca de α y β hace esta ecuación irresoluble por medio de cualquier técnica. Se ha obtenido solamente una solución aproximada para una reacción bimolecular en la cual: $\alpha = \beta = 1$ (Katz, Kubu y Wekelin, 67). Si se supone que el curtido es reversible y mucho más rápido que la difusión, podría aplicarse la siguiente ecuación:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} - \frac{dS}{dt} \dots\dots\dots 8$$

donde: (C): concentración del cromo en el interior del cuero, cuando está libre para difundirse.

(S): cromo reaccionado.

D y S son expresados como cantidad por unidad de volumen de cuero.

Para resolver la ecuación 8 debe ser conocida una relación entre S y C. Si la reacción de los complejos de cromo con el colágeno es muy rápida, comparada con el proceso de difusión, puede suponerse la existencia de un equilibrio local entre S y C, y son aplicables las ecuaciones 6A y 6C. Bajo estas condiciones locales de equilibrio, los subíndices en estas ecuaciones pueden omitirse. Por ejemplo, la ecuación 6A puede ser entonces escrita:

$$C + S = K_1 A \left[\frac{C}{Q} \right]^n \dots\dots\dots 9$$

Estas ecuaciones son no-lineares; entonces, no es posible llegar a una solución exacta de la ecuación diferencial 8. Crank (26) utilizó un método numérico que implica el cambio de las diferenciales, por diferencias finitas; de tal modo, la ecuación 8 fué resuelta por Komenowsky — (71) para el caso complicado de un equilibrio de reacción descrito por dos ecuaciones no-lineares. El coeficiente de difusión D se supuso constante. Supóngase que un trozo de cuero ocupe un espacio $-L \leq X \leq L$, mientras que la solución de cromo, de cantidad limitada, se considera ocupando los espacios $-L-n \leq X \leq -L$, $L \leq X \leq L+n$. La concentración de cromo en la solución es inicialmente: Z_0 , mientras que inicialmente el trozo estaba libre de cromo. La condición de frontera a $X = \pm L$ en cualquier momento es entonces:

$$\frac{nC}{Q} + \int_0^L (C+S) dx = \frac{nC_0}{Q} \dots\dots\dots 10$$

siendo: $C_0 = Z_0 Q$ y $C = ZQ$. Osea, por unidades:

$$C_0: \left[\frac{\text{g. Cr}_2\text{O}_3 \text{ sin reaccionar}}{\text{cm}^3 \text{ cuero}} \right] = \left[\frac{\text{g. Cr}_2\text{O}_3}{\text{cm}^3 \text{ sol. ext.}} \right] \left[\frac{\text{cm}^3 \text{ solución}}{\text{cm}^3 \text{ cuero.}} \right]$$

$$C: \left[\frac{\text{g. Cr}_2\text{O}_3 \text{ sin reaccionar/cm}^3 \text{ cuero}}{\text{cm}^3 \text{ soluc./cm}^3 \text{ cuero}} \right] \left[\frac{\text{g. Cr}_2\text{O}_3 \text{ sin reaccionar}}{\text{cm}^3 \text{ solución}} \right]$$

La condición inicial es:

$$C = 0, \text{ a } t = 0 \quad (-L \leq X \leq +L) \dots\dots\dots 11$$

Para resolver la ecuación 6 con la condición de frontera 10 y la condición inicial 11, se introducen variables reducidas:

$$c = C / C_0 \quad \text{y} \quad s = S / C_0.$$

el tiempo se cambia a:

$$\theta = Dt / L^2, \quad \text{y} \quad x = X / L,$$

dividiéndose el espesor L del cuero en placas delgadas de grosor dx , y el tiempo en intervalos $d\theta$. La solución numérica de las ecuaciones de diferencias finitas se logra por medio del método iterativo Gauss-Seidel (26). Komanowsky y sus colaboradores (71) publicaron los resultados de este método para las ecuaciones planteadas, obtenidos por un programa Fortran-IV para una computadora digital IBM-1130. Con tales resultados se obtienen las gráficas de las figuras 8.2 y 8.3. La figura 8.2 da valores de M_t/M^* contra $\theta = Dt/L^2$, para reacciones realizadas a una relación de flotación 8:1 (curva I) y de 1:1 (curva II), --

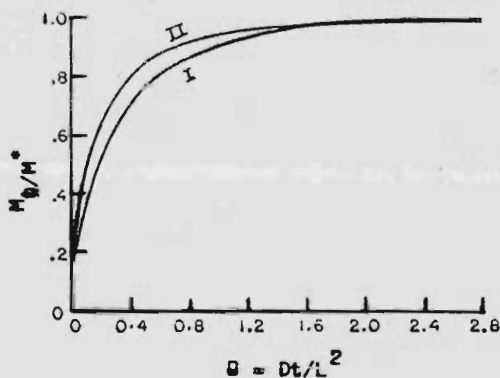


Figura 8.2.

cuando el agotamiento total del cromo en las soluciones curtientes fué de 30 y 90 %, respectivamente. Aquí, M_t es la cantidad total de cromo en el cuero en el tiempo t ; y M^* es la cantidad total de cromo en el cuero después de un tiempo de reacción infinito.

La figura 8.3 da la concentración total calculada $C + S/C_0$, como función del tiempo y la posición, para una flota de 1:1 y 90 % de agotamiento. Las ecuaciones 6A y 6C son válidas para condiciones de equilibrio, y en el procedimiento de integración, Komanowsky (71) supuso que se establece un equilibrio inmediato entre C y S en todos los puntos dentro del cuero. Consecuentemente, los datos experimentales se ajustarán a los resultados calculados, sólo si el curtido es reversible y mucho más rápido que la difusión, aunque no necesariamente sea instantánea. Las curvas de la figura 8.2 pueden --

emplearse para determinar el coeficiente de difusión a partir de datos experimentales. Una pieza de cuero se curte durante un tiempo prolongado para obtener el valor M^* . Otro curtido se realiza luego para un tiempo más corto, obteniéndose M_t . Se

calcula M_t/M^* y se lee el valor correspondiente en la figura 8.2. Como t y L son conocidos, D puede calcularse inmediatamente. En la práctica, por supuesto, M_t y M^* no son determinados, ya que sólo se analiza una pequeña muestra del cuero. Si los análisis de cromo son en base al colágeno, entonces:

$$\frac{M_t}{M^*} = \frac{Y_t}{Y} \dots\dots\dots 12$$

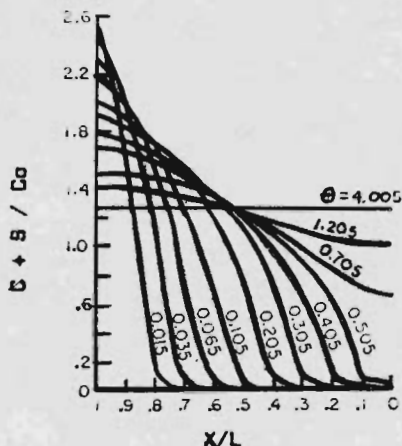


Figura 8.3

donde: (Y_t) : g. Cr_2O_3 /g. colágeno, después del tiempo t de reacción.
 (Y) : g. Cr_2O_3 /g. colágeno, después de un tiempo de reacción infinitamente grande.

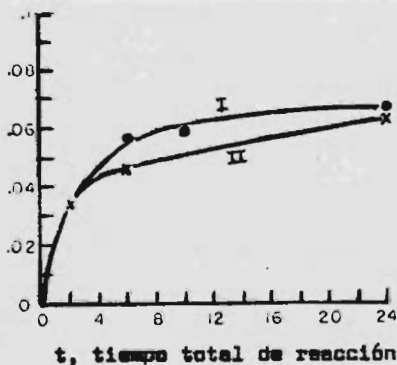


Figura 8.4

(a): Prueba de interrupción: La mejor técnica para distinguir si controla la difusión de partícula o la difusión líquida, es la prueba de interrupción, en la cual trozos de cuero se sacan de la solución curtiente y se les permite perder el contacto con ella durante dos días a fin de permitir que se eleve el gradiente de concentración dentro del cuero (71). Como se vé en la figura 8.4, la velocidad de difusión es considerablemente mayor en la reimmersion, curva I:

después de dos horas, la reacción se interrumpió durante dos días, que

en un experimento idéntico pero sin interrupción, curva II. Condiciones de reacción: $T = 35^{\circ}\text{C}$; pH del cuero piclado: 3.02; concentración inicial de Cr_2O_3 : 2 %; relación de flotación: 1:1; grosor de las piezas de cuero: 0.381 cm. El resultado apoya la conclusión de que, en el curtido al cromo, la difusión de partícula es el mecanismo que controla. Si controlara la difusión líquida (difusión de película), no existiría ningún gradiente de concentración y no se observaría ningún efecto sobre la velocidad del curtido, por la reinmersión.

(b): Efecto de la agitación: La velocidad de reacción, representada aquí por D , la constante de difusión, es sensible a la agitación si el proceso se ve influenciado por la difusión líquida, o por la difusión de partícula. De las tablas 8.3 y 8.4, que ofrecen los datos experimenta-

Tabla 8.3

Grosor pieza 2 L (pulg.)	Velocidad agita- ción (golpes/ min.)	% Cr_2O_3 base co- colágeno, 100 Y_t	$D \times 10^7$, ($\text{cm}^2/\text{seg.}$)
0.143	0	2.56	0.8
0.146	30	3.09	1.7
0.140	70	2.91	1.4
0.149	70	2.87	1.5
0.149	90	3.56	2.1
0.141	100	4.10	2.6
0.140	100	4.52	3.5
0.149	150	3.94	2.4
0.151	150	3.67	2.2

les y los valores calculados de D , puede observarse fácilmente que la difusividad aumenta al aumentar la velocidad de agitación, hasta que se alcanza un valor máximo. Los investigadores del grupo Komanowsky (71) emplearon dos tipos de agitación: (i) el primero, de tipo balancín, semejando semigiros de la muñeca de ña meno alternativamente en un sentido y en otro, (agitador tipo Burrel); y (ii) el segundo, semejando más lo que ocurre dentro de los tambores comerciales, rotando un recipiente con el cuero y la solución, de modo que las piezas curtiéndose sufren volteretas a lo largo del eje cilíndrico del recipiente. Usando el primer método y una flota de 8:1, la difusividad máxima se alcanza a cerca

de 100 golpes de agitación por minuto (tabla 8.3; tiempo de reacción: 2 horas; 30 % agotamiento después de un mes; $100 Y = 14.125 \%$, base colágeno, obtenido después de un mes de curtido). Cuando usaron el segundo método, con flota 1:1, la difusividad máxima se alcanzó a 30 rpm (tabla 8.4; tiempo de reacción: 4 horas; grosor de las piezas de cuero: $2 L = 0.2675 \text{ cm.}$; 90 % agotamiento después de un mes; $100 Y = 7.96 \%$ Cr_2O_3 , base colágeno, obtenido luego de un mes de curtido). En ambos casos, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, % Cr_2O_3 inicial en solución: 2 %.

La diferencia de los valores máximos de D obtenidos por los dos diferentes métodos de agitación, lo más probablemente se debe a la varia-

Tabla 8.4

Veloc. agitac. (rpm)	% Cr_2O_3 base- colágeno, 100Y	$D \times 10^7$ (cm^2/seg)
0	4.46	1.6
10	5.72	3.6
30	5.74	3.7
30	6.09	4.4
50	6.01	4.2

bilidad de las estructuras fibrosas de las distintas piezas de cuero usadas. La difusión líquida (de película) puede desprenderse cuando se alcanza la difusividad máxima; la difusión de partícula es entonces el meca-

nismo que controla la velocidad de reacción.

Tabla 8.5

t (horas)	RL (pulg)	% Cr_2O_3 b.c. 100 Yt	$D \times 10^7$ (cm^2/seg)
2	0.205	5.51	11.8
6	0.197	5.72	3.9
17	0.193	7.63	2.3
24	0.218	7.98	2.3
26	0.194	10.60	3.1
26	0.190	10.90	3.1
48	0.187	13.56	5.2
72	0.189	11.90	1.7
97	0.194	12.61	1.7
168	0.190	13.70	1.6
720	0.197	14.12	---

(c): Efecto del tiempo: - La tabla 8.5 da un resumen de experimentaciones realizadas con piecitas de corium, curtiéndolas durante diferentes períodos de tiempo, habiendo sido determinado el cambio del contenido de cromo en la fase cuero. Se usó (71) una flota de 8:1; $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$; 30 % de agotamiento del cromo después de un mes; concentración-

inicial de Cr_2O_3 en solución: 2 %, y se supuso $100 Y = 14.12 \%$ Cr_2O_3 -

como la concentración de equilibrio.

Usando la curva I de la figura 8.2 se obtuvieron valores de $\bar{u} = \bar{u}_t/L^2$, para cada valor experimental $M/M^* = Y_t/Y$. Se calcularon entonces constantes de difusión D a partir de los valores de \bar{u} , usando los t y L experimentales (valores de D , tabla 8.5). La media aritmética de los valores de D es: $\bar{D} = 3.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{seg.}$, y se usó luego para graficar una curva de M/M^* contra t , con ayuda de la figura 8.2. Esta curva teórica se muestra en la figura 8.5 (71), pasando por los puntos experimentales

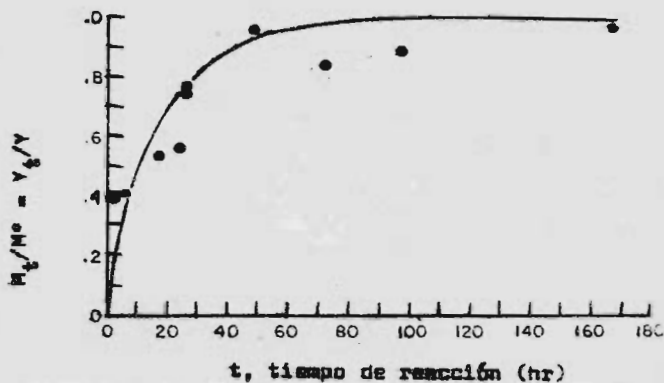


Figura 8.5

De nuevo, este hecho indica que la difusión de la partícula es el mecanismo que controla durante el curtido. Sin embargo, es aparente de la tabla 8.5, que la difusión de los complejos de cromo en el cuero es

algo dependiente de la concentración, ya que los valores de D decrecen al aumentar t y la concentración dentro del cuero.

d: Estudio estratigráfico de la distribución del cromo: Habiendo calculado D , es posible obtener la distribución del cromo en diferentes tiempos y posiciones dentro del cuero, usando la figura 8.3 (71). Para calcular Y_t a partir de valores de $C + S/Lo$, estos últimos han de multiplicarse por $C_0 = Z_0Q$, y dividirse entre A , con Q definido por la ecuación 4; Z_0 : concentración inicial de cromo en la solución; A : gramos de colágeno/ cm^3 de cuero. La figura 8.6 muestra las determinaciones estratigráficas de la penetración del cromo, para 4 (curva I), 18 (curva II) y 168 (curva III) horas de reacción, mostrándose los puntos experimentales. Las tres líneas muestran la distribución teórica del cromo para esos tiempos. Para obtener las curvas teóricas, se usa la difusividad promedio $\bar{D} = 3.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{seg.}$, y con este valor se calculan los ve-

lores apropiados de Q . Luego se leen valores de $(C + S)/C_0$ en la figura 8.3, de los cuales finalmente se calculan cifras de Y_t , - al multiplicar por el factor -

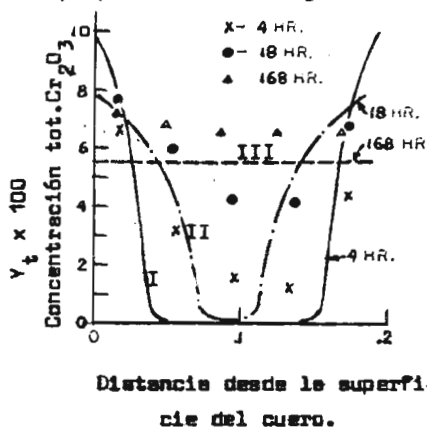


Figure 8.6

Gustavson (51), la reacción de los complejos de cromo con los grupos --carboxilo causa un descenso en el pH dentro del cuero, disminuyendo la fijación en las regiones reaccionadas, pero con mayor movilidad de los complejos a través del cuero. Así, probablemente no es estricto el uso de la figura 8.1, obtenida a $\text{pH} = 3.0 - 3.2$

e: Efecto de la temperatura: La tabla 8.6 muestra los datos experimentales y los coeficientes de difusión, obtenidos (71) a diferentes temperaturas de reacción, T : D se incrementa al elevarse T hasta 46.1°C ; a 51.6°C , un ligero descenso es observable en D . Este efecto se debe probablemente al juego de muchos factores antagónicos (51), como una concentración incipiente del colágeno, formación de complejos no-iónicos, etc.. Este resultado podría ser de importancia práctica, ya que de la temperatura máxima que debería ser empleada durante el curtido.

Por todo lo que se ha señalado en este capítulo, es notable la importancia de variables tales como la agitación, la temperatura y el grosor --del cuero. La difusión del cromo se incrementa al aumentar la agitación hasta que la difusión líquida se hace despreciable y la difusión de partícula llega a ser el mecanismo controlante (71). A mayor agitación se aumentaría el valor de C significativamente. Se logra mayor penetración

de los cuales finalmente se calculan cifras de Y_t , - al multiplicar por el factor - $(Z_0 Q/A)$. En los experimentos de Komanowsky, $Z_0 = 0.02$; experimentalmente, $Q = 0.7125$, y aproximadamente $A = 0.324$. Como se vé, los puntos experimentales no caen exactamente sobre las líneas teóricas. Para los dos tiempos de reacción -- más bajos, el centro de la piza posee más cromo que la predicción teórica, tal vez debido a que, como lo señala K.H.-

del cromo durante las etapas iniciales del curtido aumentando la tempe-

Table 8.6

t (hr)	Zl (pulg)	% Cr_2O_3 fijado, 100 V_t	$D \times 10^{-7}$ (cm ² /seg)
2		1.72	
720	0.142	13.55*	0.27
2		2.33	
720	0.142	14.34*	0.55
2		3.08	
720	0.141	14.11*	1.76
2		2.98	
720	0.147	14.43*	1.59
2		3.10	
720	0.153	13.52*	1.99
2		2.84	
720	0.147	15.35*	0.92

*: Valores considerados como los máximos que pueden reaccionar después de un período de tiempo infinito.

.....
 el final de la operación de curtido, para aprovechar lo más posible el cromo del licor. Las investigaciones de Komanowsky y sus colaboradores (71) se efectuaron bajo condiciones idealizadas; aún así, hay alguna discrepancia entre las distribuciones de cromo teóricas y experimentales, tal vez debido al descenso del pH del cuero durante el curtido. Además, en el teñido, que involucra simultáneamente la difusión y la adsorción, muchos experimentos han mostrado que D varía con la concentración y el contenido de sal neutra. Luego, no es sorprendente que Komanowsky (71) no haya logrado un acuerdo cuantitativo perfecto entre la teoría y los resultados experimentales al estudiar la cinética del curtido al cromo, fenómeno mucho más complejo que el teñido (161).

atura hasta 40.5 -- 46.1 °C, observándose descenso en la penetración a 51.6 -- °C, indicación de alguna desnaturalización del cuero no curtido a esta temperatura. Sin embargo, la cantidad total de cromo que reacciona con el colágeno después de un período largo de tiempo aumenta con la temperatura en todo el rango de T considerado. Entonces, es ventajoso aumentar la temperatura -

CAPITULO 9: NEUTRALIZACION Y RECURTIDO.

Habiéndose realizado el proceso de curtido al cromo, pueden considerarse como secuenciales en el procedimiento global de fabricación de cuero al cromo, las etapas de neutralización y recurtido.

9.1: NEUTRALIZACION:

Este proceso se realiza cuando ya se ha efectuado el curtido al cromo, y los cueros han sufrido después de tal curtido, las operaciones físicas de rebajado y dividido. La neutralización implica una elevación en el pH de la superficie de la piel, a fin de preparar las superficies para aceptar los diferentes reactivos que han de añadirse. Una neutralización adecuada de las pieles al cromo es críticamente importante, especialmente cuando el cuero va a ser recurtido en cromo y luego teñido y engrasado en el mismo equipo. La selección de un agente neutralizante tiene considerable influencia sobre el carácter de la piel eventualmente producida, ya que los diversos agentes difieren en astringencia, en el grado de penetración y en uniformidad de acción (78). Podría usarse la sosa cáustica (NaOH), pero por su alta causticidad y su acción astringente, no se recomienda su empleo. El carbonato de sodio (Na_2CO_3) también produce astringencia, y es poco recomendable. El bicarbonato de sodio (NaHCO_3) es el más comúnmente usado de todos los agentes neutralizantes, pero tiende a producir piel de tacto delgado, sin cuerpo, a menos que se ajusten adecuadamente los procesos subsiguientes. El bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) penetra más profundamente en el cuero, provocando una piel un poco más suave al tacto que el bicarbonato de sodio. El borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) posee una acción neutralizante más lenta, lo cual evita una flor torcida o estitada; da buena neutralización tanto de la flor como de la carnaza, dejando el cuero con una agradable redondez. Y como no penetra tan profundamente, el bórax deja un pH bajo dentro de la piel - una cualidad especialmente buena en pieles para vestimenta, ya que así retiene la distribución de los materiales engrasantes cerca de la superficie (105). El tiosulfito o hiposulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) puede ser usado dentro de ciertos límites, ya que por su acción como a-

gente neutralizante produce un cuero de flor lisa y de quiebre firme.-- Tanto el fosfato de sodio como el biftalato de sodio no son muy satisfactorios como neutralizantes, ya que no desarrollan una acción uniforme. Un estudio de los efectos de tipo estrático de los diferentes agentes neutralizantes es de gran valor tanto para el químico como para el curtidor práctico (154). En la figura 9.1 (97) se presentan gráficas co

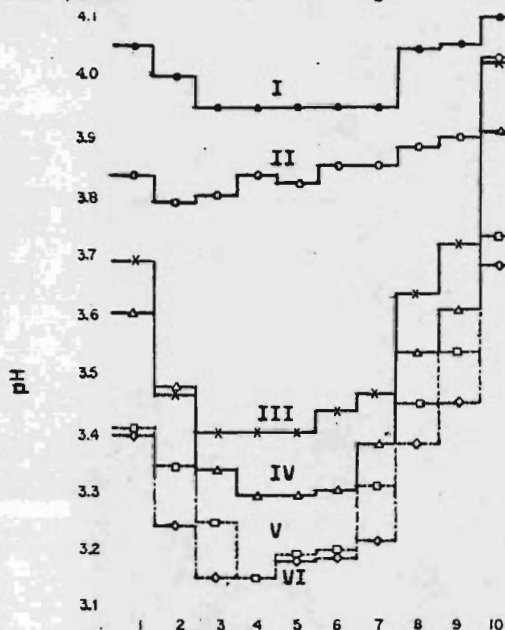


Figura 9.1

respondientes a varios agentes neutralizantes, en función del pH y de la distribución en profundidad (estratos) en el cuero, desde 1 flor hasta 10 carne. Las curvas representan:

(I) NaHCO_3 , (II) NH_4HCO_3 ,
(III) Na_2BO_4 , (IV) Na_3PO_4
(V) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (VI) NaHC_8 --
-- H_4O_2 .

Los diferentes agentes neutralizantes tienen diferentes efectos sobre la estructura fibrosa del cuero. La piel neutralizada con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ muestra una ondulación muy apretada y firme. El NHCO_3 también origina una ondulación firme, pero con una apertura ligera del conglomerado fibroso. Con NH_4HCO_3 , la ondulación es similar pero más abierta aún. El Na_2BO_4 produce fibrillas más finas sin crear apertura. El ftalato de sodio produce una estructura fibrosa muy irregular, y una apertura considerable entre los conglomerados fibrosos. (97).

Generalmente, alrededor de 0.1 - 1.0% de un álcali suave es usado. Una sobroneutralización tiende a producir una piel más suave con una flor de quiebre floja, mientras que una subneutralización tiende a generar piel firme y delgada, con un quiebre firme. Cada curtidor ajusta la ney

tralización hasta algún punto entre estos extremos. La mayoría de los curtidores piensa que los álcalis fuertes, tales como el carbonato de sodio o el hidróxido de sodio, son peligrosos si se utilizan, por sus efectos sobre la flor del cuero. Generalmente se realiza la neutralización en un tiempo relativamente corto, alrededor de 15 - 30 minutos, -- con el tambor corriendo después de que el lote ha sido colocado a la temperatura deseada (30 - 35 °C), por lavado. En seguida de la etapa de neutralización, se aplica normalmente otro lavado, para poner la temperatura del lote en el punto deseado para el siguiente proceso, así como para eliminar las sales que hayan podido formarse. Para algunos tipos de piel -- particularmente los cueros recurtidos al vegetal -- casi no se efectúa ninguna neutralización, pero el lote se lava simplemente para rehidratarlo y ajustar su temperatura (129).

En la figura 9.2 se muestra el pH de la solución y la retención de cromo en función del tiempo. El

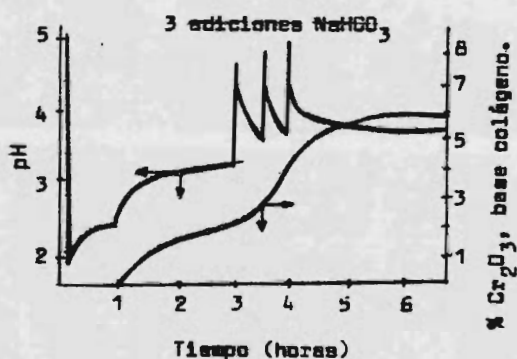


Figura 9.2

pH de la solución sube claramente con la adición, pero baja de nuevo -- con rapidez al continuar la reacción.

No es aconsejable una neutralización antes de rebajar las pieles. La -- neutralización, sobre todo cuando se efectúa con un álcali (bicarbonato) puede constituir un ataque tan fuerte a la finura de la flor y a la firmeza de los flancos del cuero, que no se recomienda su repetición. -- Ahora: es conveniente que la neutralización se efectúe el mismo día que el teñido y el engrase. El lavado realizado con agua alcalina presenta-

dificultades; en general es recomendable que no se comience al lavado - con agua corriente, sino que al principio solo se ruede con 200 - 300 % de agua. Sólo cuando la mayor parte del curtiente de cromo sin fijar ha sido eliminado, se puede comenzar el lavado. No debe olvidarse que el - cuero al cromo tiene, antes de la neutralización, un pH = 3.4 - 3.7, y - que un agua neutra ya ejerce un efecto neutralizante. Para prevenir una neutralización excesiva, o muy drástica, los álcalis (bórax, carbonato, bicarbonato) solo pueden añadirse lentamente y muy diluidos. Para ello, no ha de emplearse agua caliente tampoco, para no acelerar la reacción- inútilmente. Al terminar la neutralización, los cueros han de tener en- la superficie un pH = 5.3 - 5.5; en el interior de los cueros el pH de- be disminuir progresivamente hasta alcanzar 4.5 aproximadamente. Esta - diferencia en el nivel del pH es importante para la ejecución correcta- del teñido y el engrese (129).

Cuando se ha neutralizado el lute rebajado en preparación para el recur- tido, el material más comúnmente usado quizás sea el carbonato de sodio. Sin embargo, el bicarbonato de amonio parece dar una fibra más dura. O- tros materiales tales como el bórex y el hiposulfito de sodio son utili- zados también. Entre mayor sea el pH de la neutralización, más rápida y fácil será la penetración del extracto vegetal, pero desafortunadamente el cuero terminado tendrá más floje la flor. Como resultado, algunos - curtidores que desean una flor muy firme prefieren no neutralizar, y -- simplemente lavan antes de recurrir. Inversamente, para firmeza de flor se ha de practicar una neutralización mínima, y hasta un cierto grado, - entre más bajo sea el nivel del tratamiento del quebracho, por ejemplo, bisulfitado, empleado en la mezcla recurtiente, más estringente será el curtido resultante; consecuentemente, la flor se apretará más que si se usara en la mezcla solo quebracho bisulfitado. El uso de un taino sin- tético (sintano) neutro para neutralizar después del curtido al cromo o para recurtido dará una fibra más fuerte y más suave. En este caso, de- 1 a 3 % de un sintano seco puede ser empleado en el proceso de neutrali- zación (159).

9.2: RECURTIDO:

El curtido de los cueros por un tipo particular de proceso produce en -

alios propiedades de carácter definido. Un tipo de curtido puede dejar de impartir una propiedad que es inherente a otro tipo distinto de curtido, implicando la combinación de dos sistemas la adición de cualidades deseables y la eliminación de otras indeseables; al menos, esto es lo que se persigue. Las características de la piel al cromo son su excelente resistencia al calor, su flor fina y su elasticidad interna; sin embargo, su falta de firmeza en la flor y aún su falta de llenura en -- comparación con las pieles de curtido vegetal, son notorias. Recurtiendo cuero al cromo con extractos vegetales al quiebre de la piel, su llenura y su poder de retención de grasa son mejorados. Otro punto importante es el aumento en la velocidad del proceso de curtido, que a menudo se logra mediante los curtidos de combinación.

9.2.1: RECURTIDO CON TANINOS VEGETALES:

En 1927 Gustavson (97) demostró que la rapidez y el grado de fijación de los taninos vegetales por el colágeno se incrementan con un curtido al cromo regular previo, aunque el caso inverso no ocurre. Los taninos o curtientes vegetales provienen de una amplia variedad de plantas, y pueden ser encontrados en las maderas, cortezas, nueces, hojas, etc..El extracto de una planta consiste de una gran variedad de sustancias, no solo curtientes, sino también no-curtientes (gomas, almidones), pero -- que pueden contribuir también a las propiedades de producción de pieles, de los extractos. Los taninos condensados (taninos catechol) aumentan su peso molecular cuando son ebullidos en solución ácida (51); los taninos de quebracho, hemlock, mimosa, gambier, corteza de abeto rojo, mangle y otros, son del tipo condensados. Los taninos hidrolizables (taninos pirogalo) se dispersarán cuando sean ebullidos en solución ácida; son de este tipo: leño de castaño, mirobalam, sumaque, valonia, divi-divi, corteza de roble, ácido tánico, etc..La química de los taninos vegetales es muy complicada, y un solo extracto puede contener numerosos materiales curtientes, a veces hasta cincuenta componentes separados en un solo extracto (51).

Los taninos hidrolizables son: (a) ésteres mutuos de ácidos fenolcarboxílicos, o con otros hidroxiaácidos (grupo -CO.O- característico); (b) ésteres de ácidos fenolcarboxílicos con alcoholes poliatómicos y azúcar-

res; (c) glucósidos (principal componente fenólico: ácido gálico, $C_7H_6O_5$). Los taninos condensados son estructuras más estables, con núcleos conectados por medio de enlaces $-C-C-$, y son mezclas de productos con diferentes grados de polimerización, conteniendo varias moléculas de -- sustancias tipo catequina o similares; la catequina, un tetrahidroxiflavanol, contiene dos núcleos benceno y un anillo dihidropirano, con la siguiente estructura (156):

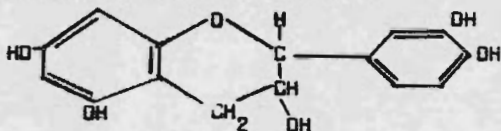


Tabla 9.1

<u>EXTRACTO</u>	<u>% MAT. CURTIENTE</u>
Agallas de encina:	50 -60
Cascalote:	45 -55
Cutch:	60
Hemlock:	25
Mimosa:	60
Mirobalan:	30 -40
Quebracho:	63 -70
Sumaque:	25
Valonis:	63

En la tabla 9.1 (156) se muestran los contenidos de sustancias curtiente de algunos extractos vegetales, en cifras aproximadas.

El mecanismo del curtido vegetal no ha sido plenamente establecido, por la complejidad de los sistemas y de los fenómenos. Se acepta generalmente que el curtido vegetal se realiza por medio de enlaces de hidrógeno a la unión este-amida ($-CO-NH-$) de la proteína, por medio del grupo hidroxifenólico del tanino (156). La disponibilidad de enlaces de hidrógeno o de átomos de hidrógeno en la proteína y en el material vegetal es muy importante. Los valores de pH para los taninos vegetales son de 5 a 7, dependiendo del material, pero la ionización del hidrógeno fenólico no es el factor principal para la fijación, según Thorstensen. La proteína, por otra parte, aumenta su fijación del ión M^+ al disminuir el pH; entonces la fijación del tanino está dominada por la reacción del ión hidrógeno con la proteína, más que del H^+ del tanino vegetal. Sin embargo, el curtido al vegetal no es un proceso estrictamente-químico, sino que también interviene la adsorción física y el comportamiento de tipo vegetal. Aparte, se acepta que puede haber fijación multipuntual y que los grupos amino básicos de la proteína pueden actuar -

.....

como sitios reactivos. Normalmente al curtido vegetal se efectúa en el rango de pH de 4 - 6, y de este se deduce que cuando el cuero al cromoha de recurrirse al vegetal, la etapa de neutralización puede ser posterior al recurtido (97).

En general, puede decirse que la fijación de taninos vegetales por el cuero que ha sido curtido al cromo mejora en comparación con un curtido al vegetal directo, debido a que los taninos vegetales desplazan al ácido unido al colágeno, en muchos casos por completo; además, Gustavson (51) señala que hay amplia evidencia de que algunos taninos vegetales son fijados por coordinación con los complejos de cromo.

Tabla 9.2

Extracto	Tipo de sustrato	pH final	% Cr ₂ O ₃	% SO ₄ combinado	% Tanino combinado
Acido tánico	A	2.6	0.0	0.0	100
	B	2.2	6.0	1.4	100
Abeto rojo	A	4.3	0.0	0.0	50
	B	4.0	6.0	2.0	77
Divi-divi	A	3.4	0.0	0.0	93
	B	2.2	6.0	3.4	88
Encina	A	4.0	0.0	0.0	56
	B	3.7	5.1	0.9	81
Esbrier	A	4.3	0.0	0.0	65
	B	4.2	6.0	0.7	68
Lino de castaño	A	3.0	0.0	0.0	78
	B	2.4	5.4	1.5	90
Mimosa	A	3.8	0.0	0.0	59
	B	3.0	6.1	1.2	83
Mirobalan	A	4.8	0.0	0.0	48
	B	3.4	5.9	2.4	81
Quebracho	A	5.1	0.0	0.0	66
	B	3.5	5.9	2.0	91
Sumaque	A	4.2	0.0	0.0	61
	B	3.9	6.1	0.4	84
Valonia	A	3.8	0.0	0.0	52
	B	3.3	6.1	0.9	76

Como el desplazamiento de ácido de la proteína por los taninos fijados por el cuero al cromo conduce a una disminución en el pH de la solución residual, decreciendo esta variable desde valores moderados (por ejemplo desde 4 - 5 hasta 2 - 3), la posibilidad de un aumento en la retención de los curtientes vegetales por el cuero al cromo como un simple efecto del pH, no puede descartarse por completo. El cuero al cromo resiste el hinchamiento a pH = 3 - 6, al cual cubre bien la zona del recurtido vegetal, y debe reaccionar y fijar los taninos con los grupos proteínicos independientes del pH. Otro factor es el desplazamiento marcado de los grupos sulfato de los complejos crómicos del cuero curtido al cromo, por algunos taninos como el gambier en el recurtido, ocurriendo aún a valores bajos del pH y debido a la gran afinidad de los compuestos del tipo carboxilato aromático por el cromo; entonces, estos no taninos son fijados irreversiblemente y se incluyen en la cantidad de taninos fijados obtenida por análisis (85).

En la tabla 9.2 se ofrecen las fijaciones de taninos vegetales por cuero en polvo (A) y cuero en polvo recurtido al cromo (B), con cantidades en % sobre la base de colágeno. Los experimentos fueron realizados por el hindú Rao (51). Para construir la tabla 9.2, Rao usó cuero en polvo y cuero al cromo en polvo, con 6.0 % Cr_2O_3 ; su tiempo de curtido al vegetal fué de 48 horas, con 10 gramos de agua/gramo de colágeno, y empleó porciones de 50 mililitros de extractos a concentración de 6.0 % de tanino (300 % taninos en base al colágeno).

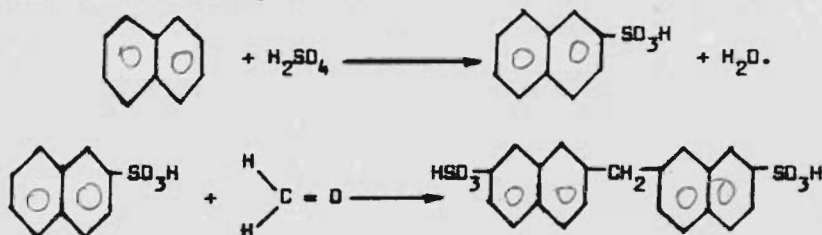
Debe también tomarse en cuenta la velocidad de fijación. Page y Holland (109) reportan que, seleccionando cantidades óptimas de cromo y condiciones de curtido, se pueden lograr fijaciones de 120 %, base colágeno, para mimosa, con un tiempo de curtido de unos pocos días, mientras que el cuero intacto le tomarían varios años (unos quince) para alcanzar un grado correspondiente de curtido.

9.2.2: RECURTIDO CON TANINOS SINTÉTICOS:

Podría hacerse una división general de los taninos sintéticos o sintenos en:

- (a) Sintenos naftalénicos.
- (b) Sintenos fenólicos o de intercambio.

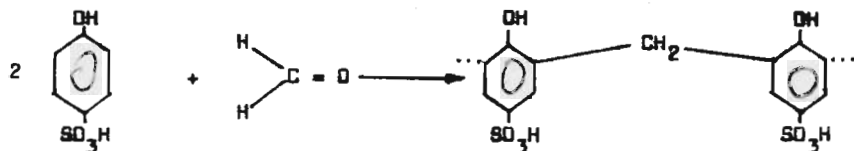
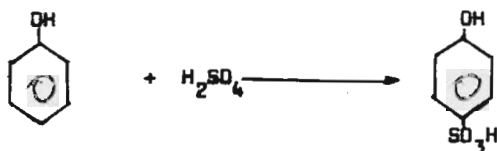
Los naftalénicos son los más simples, y los más fáciles de elaborar, a partir del naftaleno y condensado con formaldehído:



Sintano (ácido naftalensulfónico --- condensado)

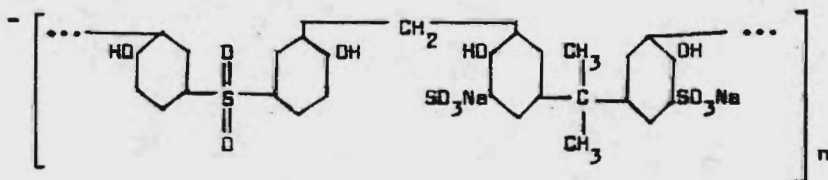
Este tipo de sintano es fuertemente ácido, aunque puede obtenerse sus sales, particularmente las de sodio. Los sintanos naftalénicos son un ejemplo de material absorbido por la proteína del cuero a través de enlaces de hidrógeno, y su fijación sigue la curva de retención de ácido por el colágeno. Cuando se disuelven en taninos vegetales, los sintanos aportan cargas negativas para formar un coloide más negativamente cargado. Esta adición de cargas negativas al tanino vegetal ayudará a dispersar las partículas del tanino y su penetración en el cuero. El sintano-naftalénico competirá también con el tanino vegetal o con los colorantes ácidos por la absorción de posiciones sobre la proteína y por lo tanto ayudará a brillentar el color y a la penetración y uniformidad de los colorantes. Así el sintano podría considerarse como un colorante incoloro, valga la expresión, al usarse en la aplicación de colorantes, y puede ser utilizado para el bloqueo de los cueros al cromo con éxito. Debe tenerse en cuenta que el sintano naftalénico se fija por un fenómeno de absorción y su reacción no es permanente, por lo cual puede ser desplazado. No efectúa una estabilización real de la fibra, pero es un auxiliar efectivo para los taninos vegetales (156).

Los sintanos de intercambio contienen grupos hidroxifenólicos, y por tanto poseen la capacidad de reaccionar con la proteína del cuero y producir piel curtida. Stiasny (139) fué quien primero desarrolló las bases generales de su obtención en 1911, a partir del fenol y usando también formaldehído:

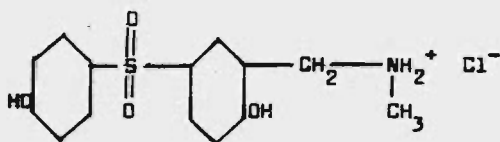


Cuando se condensa el fenol con formaldehído se forma una resina (Novolac)(156). A mayor cantidad de formaldehído, mayor es el peso molecular promedio. Si la molécula es muy pequeña, habrá una acción curtiente pobre; si es muy grande, la penetración en el cuero se verá limitada. En general, estos sintanos imparten un tacto más lleno a los cueros curtidos al cromo y auxilian también el recurtido vegetal, aunque poseen ya su propio valor como recurtientes. En todo caso, tanto los sintanos naftalénicos como los fenólicos se recomiendan en combinación con los taninos vegetales en el recurtido, por su acción suave y de relleno, sobre las fibras, y porque además de reducir la estringencia ayudan a la solución completa de varios componentes complejos contenidos en los extractos. Los sintanos son capaces también de interaccionar con los sales de cromo en el cuero, para formar un complejo conteniendo la molécula de -sintano (156). A continuación se anotan las estructuras químicas de dos sintanos de uso comercial:

(a): Patente U.S. 3029212; Napco Chemical Co., 1962:



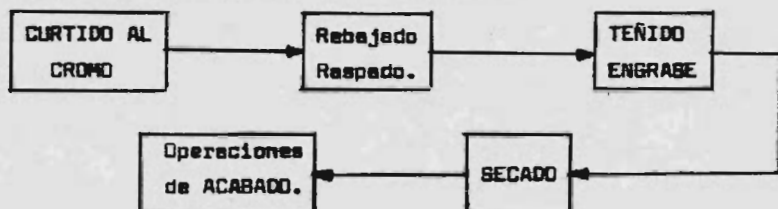
(b): Patente U.S. 2809088; G. Mauths, 1957:



CAPITULO 10: OPERACIONES POSTERIORES AL CURTIDO.

10.1: ESQUEMA DE LOS PROCESOS POSTERIORES AL CURTIDO:

A los procesos posteriores al curtido se les designa con la denominación global de procesos de acabado; estos comprenden: teñido de las pieles, engrase, secado y el acabado propiamente dicho. Las operaciones de acabado se describirán brevemente, sin desenfocar la atención de la relación que podría tener con el tema principal, el curtido al cromo. A continuación se ofrece un esquema general de los procesos sucesionales de post-curtido, a partir de la etapa misma del curtido:

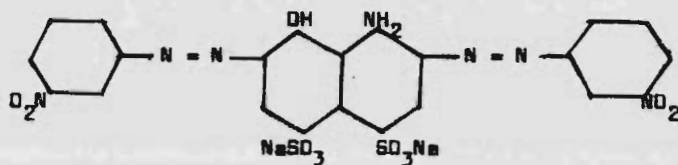


10.2: TEÑIDO DE PIELS:

Las pieles se tiñen para mejorar su apariencia, adaptarlas a los estilos de moda y para aumentar su valor como mercancía. Para este fin, pueden emplearse colorantes naturales y sintéticos, pigmentos, y combinaciones de colorantes y pigmentos. Puede dársele color a la piel por teñido en tambores, por esprayado, o con brocha. La contribución del color al valor de las pieles, como en los textiles, sobrepasa con mucho su valor intrínseco, y para la mayoría de las pieles el costo del teñido es normalmente un incremento mínimo en el costo de fabricación, excepto en el caso del ante, donde se usan cantidades considerables de colorante - (98). La piel curtida al cromo varía en color desde el gris-azulado hasta el gris-verdoso, un débil color neutro carente de atracción estética. La piel al cromo puede ser fácilmente decolorada para producir piel blanca, o teñirse con colorantes naturales o sintéticos. Por su tono neutro, la variación de colores aplicables a la piel al cromo es casi infinito.

Los colorantes usados en la industria curtidora pueden clasificarse: (a) aniónicos: sales alcalinas de colorantes ácidos; (b) catiónicos ó básicos: sales ácidas de colorantes básicos. Los más usados son los aniónicos; con las pieles al cromo estos colorantes se combinan por medio de fuerzas de valencia primarias y secundarias. Los catiónicos poseen poca afinidad por los cueros al cromo y requieren de un mordente para su acción. Para la mayoría de los propósitos involucrando al cuero, los colorantes aniónicos pueden clasificarse (98):

a): Colorantes ácidos: Derivan su afinidad completamente de sus grupos ácidos dentro de la molécula; incluyen tipos de colorantes penetrantes y de superficie. Producen sombras claras y más transparentes que los colorantes directos y los metálicos, y pueden usarse para todo tipo de pieles. Algunos de ellos poseen efectos suavizantes sobre la piel al cromo. Como ejemplo, el azul ácido 28 (156):



b): Colorantes Metálicos: Normalmente son ácidos con un elemento metálico, casi siempre cromo, unido por coordinación a la molécula de colorante. Producen sombreados muy uniformes y más nebulosos que el tipo de colorantes ácidos. Son de baja astringencia, dan a la piel un toque agradable y se emplean para sombreados tipo pastel. Ejemplo: Verde de Arnaudon (combinación de hidróxido de cromo con algún ácido como el bórico, - el fosfórico, etc.) (98).

c): Colorantes Mordentes: Poseen grupos capaces de coordinar con el cromo, el cual puede ligarse a la unión azo (N = N) o a un grupo terminal-salicílico. El cromo proviene del bicromato de sodio y algún agente reductor, como la glucosa (98).

d): Colorantes Directos: Así son llamados los que pueden aplicarse sobre las fibras del algodón, sin necesidad de un mordente, aunque el término "directo" tiene poca importancia o relevancia en curtiduría. Nor-

malmente son más de tipo superficial que los colorantes ácidos; producen sombras plenas pero algo nebulosas y más sensibles a los ácidos, -- por lo cual su proceso de tñido requiere cuidado. Su combinación con el cromo no se restringe a una valencia primaria, y entonces se agotan a un pH más alto que los colorantes ácidos (77). Pueden ser astringentes y producir aspereza al tacto en la superficie de la piel. Poseen poca afinidad por los cueros al vegetal.

a): Colorantes Desarrollados: Poseen grupos capaces de diazotizarse y a pararse con un desarrollador, normalmente beta-naftol o metatoluidinamina, lo cual esencialmente completa la síntesis del colorante sobre la fibra del cuero, produciendo un negro muy intenso y fírmes. En este tipo el colorante más usado para las pieles es el negro diazo B&W extra (Col. Ind. 22590). Antes de desarrollarse, es un negro-púrpura muy usado como directo en la generación de azules marinos (98).

La mayor parte de los cueros se tñen cuando están en estado "azul", -- después del proceso de curtido, que es cuando tienen su mayor afinidad por el pigmento. La neutralización disminuye la afinidad debida a fuerzas de valencia primarias y alterando el complejo de cromo, haciéndolo menos susceptible a coordinar con la molécula colorante (29). Los agentes emascerantes o complejo-formantes y muchos taninos sintéticos de tipo naftalensulfónico, que coordinan fuertemente con el complejo de cromo, disminuyen mucho la afinidad por el colorante. Los cueros al vegetal se tñen con colorantes ácidos, básicos y aniónicos que poseen características básicas en su molécula.

El mecanismo del tñido de pieles es difícil de establecer en vista de los múltiples y complicados factores que intervienen (acción de los curtientes, estructura fibrosa, pretratamientos, etc.). Los colorantes usados para tñir cueros se componen de unidades estructurales aromáticas, de peso molecular entre 230 y alrededor de 1000, debiendo su color a la presencia de grupos polares que modifican el arreglo electrónico normal en la molécula del colorante (108). En particular, los arreglos electrónicos inestables causan una absorción selectiva de la luz, lo cual resulta en color: los grupos cromóforos atraen o repelen los electrones-móviles (electrones "pi", en contraste con los "delta"). En las substan-

cias aromáticas, que contienen dobles enlaces conjugados, se forman entonces centros positivos y negativos. Sin embargo, estos centros difícilmente son lo suficientemente fuertes como para impartir carácter iónico a las moléculas colorantes y hacerlas solubles en agua. La mayoría de los colorantes, por tanto, contienen también grupos iónicos que sí los solubilizan: grupos OH^- en colorantes naturales, y grupos HSO_3^- , $-\text{COOH}^-$, OH^- , NH_2^+ , etc., en los sintéticos (198).

G. Otto (108) encontró que, previo establecimiento del equilibrio, la máxima fijación de colorante aniónico es como regla igual a la capacidad de fijación de ácido, de la proteína del cuero; alrededor de 1 mg.-equivalente del colorante ácido, por gramo de colágeno. Muchos colorantes, y también tintanos, representan sistemas conjugados muy extensivos, con vigorosa afinidad por el colágeno, particularmente en su forma de pial al cromo. Sin embargo, son defectuosos en poder de penetración, no debido principalmente a sus altos pesos moleculares, sino al efecto de las fuerzas dipolares en la molécula colorante y a la presencia y distribución de los electrones "pi". Los electrones activados conducen a dipolos y facilitan también la formación de los sitios normales para uniones de hidrógeno en el agente, en particular con los grupos ceto-imida resonantes del colágeno. Las moléculas con bajo grado de conjugación penetran más fácilmente en el colágeno, pero su afinidad por él es menor que la de las moléculas altamente conjugadas. El papel de los grupos iónicos, según Otto (108), es su capacidad para colocar la molécula reactiva de la solución en estrecha cercanía con los grupos reactivos del sustrato; es la primera fase de la reacción. Como resultado de la atracción electrostática mutua de los componentes opuestamente cargados del sistema, el pre-requisito de proximidad se cumple para que las fuerzas dipolares (potenciales secundarios de valencia), de muy corto rango de acción, puedan ser efectivas. Las fuerzas secundarias son de gran importancia para la irreversibilidad de la fijación del sulfoácido aromático en la segunda fase de la reacción. Por medio de su participación, la tendencia de las fuerzas opuestas es vencida.

Los colorantes son de naturaleza menos coloidal que los taninos vegetales y penetran más fácilmente que ellos, pero comprenden los mismos principios generales de fijación; esta se realiza por medio de enlaces-

de hidrógeno, y entre más bajo sea el pH mayor será la fijación (156).-- Los colorantes directos son atraídos a la fibra del cuero y absorbidos sobre la superficie más por fuerzas físicas que por enlaces químicos -- fuertes. Los colorantes directos no son penetrantes en las pieles al -- cromo o al vegetal, sino que su acción es superficial. Los colorantes ácidos se comportan como ácidos débiles, siendo absorbidos por la piel; -- la penetración y fijación de un colorante ácido sigue las mismas leyes -- generales que se aplican a los ácidos débiles; son atraídos a la piel -- por medio de los grupos positivamente cargados del cuero; entonces, el -- grupo ácido será atraído por los grupos amino del cuero y se fijará por -- medio de enlaces de hidrógeno (156). A valores bajos del pH los coloran -- tes ácidos se fijarán más fácilmente que a valores altos (Figura 10.1), -- pero su penetración será más profunda al elevarse el pH. Pero la fija--

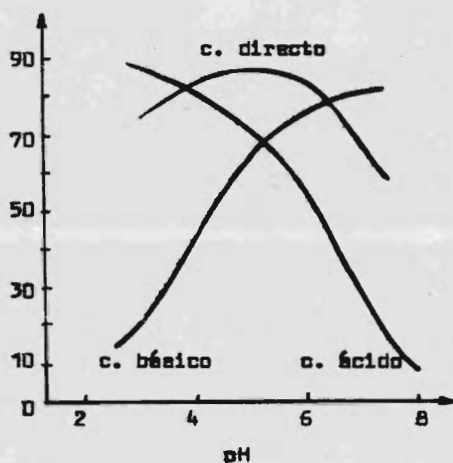


Figura 10.1

ción dependerá también del peso molecular, del grado de solubilidad y de las características ácido-base del colorante; y estos factores variarán de un colorante a otro. Los colorantes básicos serán atraídos por los grupos negativamente cargados del cuero. Bajo condiciones ácidas, el cuero, como la proteína no curtida, absorberá iones H^+ y adquirirá carga positiva. El colorante básico, también positivamente cargado, tendrá poca afinidad por él. Al elevarse el pH, el cuero se hace más negativo y la fijación de los colorantes básicos se facilita (156).

La piel al cromo se combina con más colorante aniónico que una cantidad correspondiente de colágeno; los átomos de oxígeno (o nitrógeno) del grupo péptido del colágeno, así como los átomos de metal del curtiante mineral fijado pueden funcionar como donadores de electrones para la coordi-

nación. La afinidad por el cuero al cromo crece con el número de grupos aceptores de electrones presentes en la molécula colorante (30). Entre mayor sea el contenido de Cr_2O_3 de un cuero al cromo mayor es la cantidad de colorante que puede combinar (103): esto es de importancia práctica en la producción de sombras excepcionalmente plenas, introduciendo cantidades substanciales de Cr_2O_3 , sujetando al cuero repetidamente al curtido al cromo seguido por la neutralización, promoviendo mejor la fijación de colorante las curticiones iniciales que las finales. Pero los residuos aniónicos (agentes enmascarantes) firmemente ligados reducen la toma de colorantes, lo cual puede usarse para reducir la afinidad excesiva de algunos colorantes que pudieran generar teñidos no-uniformes, aplicando esto durante el período normal de neutralización. Mediante investigaciones de Gustavson (49) se sabe que el cuero al cromo seco tiene una apreciable menor afinidad por los colorantes aniónicos que el cuero húmedo recientemente curtido al cromo.

Los tiempos de aplicación del colorante en la práctica, caen en el intervalo de 10 a 25 minutos, generalmente después del recurtido al vegetal, o durante él. Las cantidades usadas son de 0.1 - 3.0 % sobre la base del "peso azul", normalmente, aunque ello depende del resultado deseado y del tipo de piel, y no pueden señalarse cifras específicas. El equipo más usado para la operación es el tambor de teñido, a 12 - 18 rpm, de menor tamaño que el tambor de curtido, con flotes alrededor de 10:1, agua a peso azul raspado. Las temperaturas pueden estar entre 43- y 60 °C. También se puede teñir en palstos, con brocha, en teñidos de un sólo lado o cuando ha de evitarse la acción mecánica, sobre todo; -- por eschado, para tipos especiales de piel o para corrección del teñido en tambor, siendo rápido y económico, aunque la variedad de colorantes aniónicos es muy limitado para este propósito (129).

10.3: ENGRASE:

La lubricación adecuada de las fibras del cuero es uno de los factores más importantes que determinan las características de la piel terminada, tanto desde el punto de vista utiliterio como estético. El engrase afecta grandemente las propiedades físicas del cuero, como lo son: quiebre, resistencia a la tensión, resistencia al raspante y confort. Como el --

cuero varía grandemente de un área a otra y es deseable tener la mayor uniformidad posible a través de toda el área, el engrasamiento debe ser ajustado para la estructura del cuero particular y el tipo de piel terminada por fabricarse, lo cual justifica el engrase, que es tanto arte como ciencia. El engrase es un proceso por medio del cual se incorporan aceites al cuero, a partir de una emulsión, antes de someterse al secado.

Se considere una sección transversal de la piel al doblarla; en el lado convexo o externo del doblar las fibras deben extenderse, y en el cóncavo o interno deben comprimirse. En el centro de la piel hay muy poco movimiento de las fibras unas sobre otras, durante el doblamiento. Entonces, para evitar una rigidez excesiva de la piel, tanto la superficie de la flor como la de la carne deben estar lubricadas, pero no necesariamente en el centro. La fibra de la piel es mucho más áspera en el lado de la carne, y se presenta un patrón muy denso del cuero en la capa

de la flor. A causa de la densidad de las fibras en la capa de la flor, los aceites deben ser depositados en la superficie externa, resultando en una lubricación debajo de ella. Si este es el caso, el cuero presentará tendencias a rajarse bajo flexión y extensión, ya sea en la tenería o durante las operaciones de fabricación de calzado. Si el cuero no está adecuadamente lubricado cerca de la superficie de la flor, las fibras tienden a juntarse entre sí, y bajo flexión, la coalescencia de las fibras puede romperse en algunas partes, pero mantenerse en otras.

Esto resulta en un quiebre o flor arrugada, y ocurren flexiones subsecuentes en la misma área. El resultado final es que ocurren dobleces o flexiones en la flor, con una serie de arrugas relativamente apartadas, más que muy próximas. Se origina un quiebre pobre y áspero del cuero. El cuero adecuadamente lubricado al presentar proximidad en las arrugas, siendo estas pequeñas y dando un quiebre fino (156).

Quiebre áspero



Quiebre fino

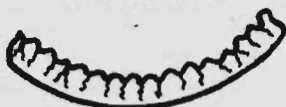


Figura 10.2

Un aceite muy penetrante podría, en las áreas flojas de los flancos y -barrigas, penetrar completamente, dando una piel muy suave, floja y abierta. Sin embargo, la piel debe ser quebradiza en las áreas flexionadas. Un engrase adecuado del cuero es el resultado del balance habilitado de los tipos de aceite usados y de los métodos para aplicarlos. En el proceso de engrase, que es el método más común de lubricar pieles, estas son tratadas con emulsiones de aceites en un sistema acuoso. Bajo las condiciones del engrase la emulsión es depositada en la piel con la absorción del aceite en las fibras del cuero. El agua se elimina luego en las operaciones posteriores de secado, y el aceite permanece depositado en la piel, lubricando las fibras (12B).

Es conveniente entonces comprender el mecanismo de las emulsiones. Una definición amplia, significativa para el curtidor, sería: una emulsión es una dispersión estable de un líquido en otro, siendo ambos líquidos bastante inmiscibles bajo circunstancias normales. (70). En su estado natural, los aceites y grasas no son miscibles con el agua. Debido a la tensión superficial de una gotita, esta poseerá la tendencia a contraerse y disminuir su tamaño tanto como le sea posible, en vista de que las fuerzas de atracción hacia el medio que la rodea serían pequeñas en comparación con las tensiones hacia el centro de la gotita (tensión interfacial), cuando hay inmiscibilidad. Si un aceite se coloca en agua y se agita violentamente se formarán muchas gotitas, las cuales, en vista de la tensión interfacial tan grande entre el aceite y el agua, se juntarán entre sí para formar gotas más grandes, generándose eventualmente una capa separada de aceite. Si se introduce algún material al sistema de modo que la tensión interfacial entre el aceite y el agua se vea disminuida, la velocidad a la cual se efectúa la separación o ruptura de la emulsión puede ser grandemente disminuida; a tal material se le llamaría un emulsificante. Así, las fuerzas de tensión interfacial pueden ser disminuidas a tal grado que la emulsión sea, para todos los efectos prácticos, permanente. La concentración del emulsificador está normalmente entre el 1 y el 5 %.

El examen microscópico revela que el aceite dispersado está presente en la emulsión en forma de gotitas esféricas muy finas, a menos que el sistema sea altamente concentrado (más del 74 % en volumen del aceite), --

cuando las gotas son polihédricas. En una emulsión muy estable las gotas son uniformes en tamaño, mientras que en una emulsión muy pobre en estabilidad, puede observarse una amplia gama de tamaños. La homogeneización, mediante la reducción en la variación de tamaños, confiere una estabilidad mejorada al sistema. El diámetro promedio de las gotas en muchas emulsiones es del orden de unas pocas micras, de modo que en apariencia el sistema es blanco, o amarillo pálido, y opaco, por las diferencias en índices refractivos. La formación de una emulsión involucra la creación de una nueva interfase extremadamente grande entre el agua y el aceite, de modo que cualquier reducción en la tensión interfacial promoverá la formación de una dispersión fina. Las emulsiones más estables usualmente se forman cuando está presente un compuesto polar de cadena larga (a menudo un alcohol ó ácido graso. La presencia de grupos polares (hidrofílicos) en el aceite garantizará la habilidad natural hacia la orientación y disolución en la fase agua. Tales grupos incluyen: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{Cl}$, etc.. Un grupo no-polar (lipofílico) tiende a disolverse en la fase aceite: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, etc.. Para solubilizar un aceite en agua, sus grupos polares deben ser fuertes y numerosos en relación con los no-polares (98).

Un aceite puede ser hecho soluble en agua mediante la introducción al sistema aceite-agua, de un jabón (sal de sodio de un ácido graso), adoptando la molécula de jabón una posición orientada en la interfase aceite-agua, utilizándose al jabón como emulsificante (9). También puede solubilizarse un aceite en agua después de reaccionarlo con ácido sulfúrico, para formar un aceite sulfonado $\text{R} - \text{SO}_3\text{Na}$, o uno sulfatado, de fórmula general: $\text{R} - \text{O} - \text{SO}_3\text{Na}$, los cuales son muy similares en su actuación, y estando ambos tipos presentes en un aceite de línea para engrase de piales. (98). Estos últimos aceites son más solubles que los tipos de emulsión mediante jabón. Los aceites sulfonados-sulfatados han sido los más comúnmente empleados en la práctica, aunque recientemente se ha puesto en boga el uso de aceites aminados, parafinas cloradas, aceites-solventes y otros. En general, para los aceites sulfonados-sulfatados, entre mayor sea su contenido de SO_3 combinado, mayores serán su solubilidad y penetración en el cuero, teniendo más poder dispersivo el grupo sulfonado que el grupo $-\text{COOH}$ del jabón.

Antiguamente se engrasaba con productos naturales sin modificación; por cambios de tecnología luego fué necesario preparar engrasantes emulsificables con aplicación en medio acuoso. Como emulsificantes se usaban antes jabones y yema de huevo; las limitaciones de estos materiales y su sensibilidad ante la dureza del agua abrieron el paso a las sustancias auto-emulsionables a base de grasas animales o vegetales fabricadas por diversos procesos. Los tipos de aceites usados en el engrase de cueros, según su procesamiento para dar productos comerciales se anotan a continuación.

* Aceites sulfonados-sulfatados: En el caso de los sulfonados, se tratan los crudos con ácido sulfúrico, al igual que los sulfatados; en los sulfonados se tiene el grupo sulfónico con la ligadura carbono-azufre; en los sulfatados, el ácido sulfúrico se halla en forma de éster. Como subproductos se forman de los ácidos grasos libres, jabones; de los triglicéridos, glicéridos, y de los grupos no-saturados se forman grupos -alcohólicos y lactonas (115). Normalmente se sulfona solo hasta que el aceite sea suficientemente emulsificable y la emulsión tenga suficiente estabilidad (% SO_3 combinado: 0.20 - 6.00), con pH de la solución 10:1 usualmente entre 6.00 y 8.30. Los contenidos de sustancia engrasante van de 65 a 90 %, con humedad variable, y pueden contener ácidos grasos libres, no muy deseables por su escaso valor lubricante y porque pueden formar eflorescencias en la piel terminada (176). La parte sulfonada o sulfatada de los aceites es la parte emulsificante que les proporciona hidrofiliidad; el poder emulsificante en agua, luego, sube con el grado de sulfatación (por ejemplo, en el caso del aceite de ricino sulfatado puede llegarse hasta una solución transparente en agua). Paralelo a ello las emulsiones en agua son más estables ante la dureza del agua, electrolitos, taninos ácidos, etc.. Con creciente parte emulsificante en los aceites sulfatados, como regla general el engrase resulta más seco en relación al tacto del cuero. Los aceites de alta sulfatación-sulfonación con contenido elevado de parte emulsificante se prestan así solo para engrases especiales, por ejemplo para ante o charol (115). En general, estos aceites son estables a valores bajos del pH (el cuero al cromo puede tener un pH alrededor de 4 al llegar al engrase).

* Aceites sulfitados: Se fabrican a partir de crudos previamente oxidados, tratándolos con sulfito de sodio; en ellos, el enlace con el grupo sulfónico también es carbono-azufre. En su fabricación se forman como subproductos de los grupos no-saturados, alfa-oxisulfonatos, los cuales se forman también principalmente en procesos de sulfonación con SO_3 . Estos aceites oxisulfonados son bastante resistentes ante la hidrólisis y se prestan muy bien para el engrase de cueros, ya que estos grupos conteniendo oxígeno aumentan la coordinación de ellos a la fibra del cuero (115). Los aceites sulfitados y productos sulfonados con SO_3 resultan en sus emulsiones más resistentes ante los electrolitos y taninos, en comparación con los aceites sulfatados-sulfonados. Proporcionan asimismo engrases más suaves que los aceites sulfatados o sulfonados con SO_3 . Generalmente, aumenta la suavidad desde los aceites de manitas, ricino, menteca, esperma hasta bacalao. El tacto del cuero resulta más seco y duro cuando este es tratado con productos sulfitados, sulfatados y sulfonados con SO_3 , en ese orden (115).

* Aceites solventes: Se ha desarrollado el uso de aceites-solventes, mezclando un aceite y un solvente (naftas) de alta ebullición (punto flash mínimo de 61 °C), proveniente del petróleo (162). El lubricante permanece absorbido sobre la fibra, pues al penetrar el engrasante en el cuero el solvente desplaza al agua en la piel, dejando una solución del solvente y el lubricante; con la evaporación del solvente, el lubricante permanece.

* Sulfonados a base de productos petroquímicos: Estos son engrasantes sintéticos. Se usan derivados de la industria petroquímica, en su mayoría cadenas rectas de hidrocarburos parafínicos de una longitud mayor de 20 átomos de carbono. Puede usarse polietileno de cadena recta de longitud similar (115). Mediante una cloración hasta 30 - 40 % de contenido de cloro se obtienen engrasantes cuyo cloro está hasta cierto punto firmemente ligado y que aproximadamente hasta 150 °C no se separa de la molécula y no forma ácido clorhídrico que eventualmente pudiera dañar el cuero (115). La polaridad que se logra mediante el átomo de cloro, permite la elaboración de materias primas para aceites insolubles en agua, cuya penetración a la fibra del cuero es mejor en comparación con los aceites naturales; se distribuyen mejor, migran menos y por tan

to evitan manchas y exudaciones de grasa en la superficie de la flor.

Mediante una sulfocloración y saponificación posterior pueden transformarse los mencionados productos clorados, así como hidrocarburos parafínicos, en productos emulsificables (115). Si se hace antes de la sulfocloración una cloración, los átomos de cloro en la cadena del hidrocarburo quedan prácticamente inseparables. La sulfocloración se puede efectuar en diverso grado, llegando así luego de la saponificación con sosa cáustica, a productos parcial o totalmente sulfonados. También pueden reaccionarse estos sulfocloruros con amoníaco o ácido cloroacético en dos etapas hasta el ácido sulfamidoacético. El poder de ligarse a la fibra aumenta por estos grupos sulfamídicos en comparación con los sulfonatos más simples. Con un mayor grado de sulfocloración, después de la saponificación se forma en grado mayor el sulfoneto, es decir, una mayor parte emulsificante. Este mismo se fija a la fibra del cuero iónicamente y permanece casi inextractable. La cadena larga y recta de los hidrocarburos evita la típica hidrofilia del cuero como se observa en productos de cadena corta y ramificada. Se hacen combinaciones con productos naturales y sintéticos neutros, al igual que pueden hacerlo los clorados. Estos productos sintéticos tienen resistencia a la luz, a las oxidaciones y son recomendables para cueros de tonos claros o blancos. A veces se combinan con aceites emulsificables y neutros de origen animal para compensar el tacto relativamente seco que dan los engrasantes sintéticos puros (115).

* Sulfonatos a base de productos naturales clorados: Estos materiales para la fabricación de aceites emulsificables, que también se usan como aceites neutros, además de una excelente solidez a la luz y resistencia contra la oxidación, tienen la ventaja de proporcionar engrasas sebáceos y frescos (115), lo cual los hace superiores a los productos petroquímicos que dan engrasas más secos.

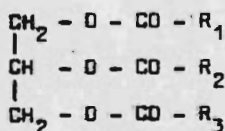
En la tabla 10.1 se resúmen algunas características de los aceites procesados.(1).

(B): Buena.	(E): Excelente.	(F): Fina.
(G): Gruesa.	(I): Interno.	(M): Mediana.
(R): Regular.	(S): Superficial.	

Tabla 10.1

<u>Característica</u>	<u>Sulfetados</u>	<u>Sulfitados</u>	<u>Sulfonados</u>	<u>Clorosulfonados</u>
Penetración:	R	B	E	B - E
Engrase:	S	S - I	I	S - I
Finura de flor:	E	R - B	M	B - E
Llenado:	E	B	M	B - E
Estabilidad de emulsión:	R	B	E	B
Dispersión de emulsión:	G	M	F	M
Estabilidad electrolítica:	R	B - E	E	R
Estabilidad al ácido:	M	E	E	R

Además del método de aplicación y del proceso de fabricación de los engrasantes, las propiedades finales de lubricación y el carácter físico de la piel resultante dependerán de los tipos de aceites usados como materias primas (120). Los engrasantes comerciales raras veces constan de un solo componente; en la mayoría de los casos son sistemas múltiples. Las grasas y aceites usados caen dentro de tres clasificaciones amplias (—129): (a) los triglicéridos, (b) los ésteres grasos, y (c) los aceites minerales; siendo más importantes los triglicéridos de ácidos grasos; —



Ester triglicérido.

Las diferencias radican en la naturaleza química de los ácidos grasos combinados con la glicerina. Los clásicos aceites usados son: aceite de manitas, de caesera, de bacalao, de ricino, de soya, de pescado, de coco, mantecas, estearinas, de semente de algodón, etc., además últimamente en mayor proporción se aprovechan ésteres sintéticos —

de ácidos grasos selectos, por la ventaja de su uniformidad (115). Pueden usarse también emulsificantes sintéticos.

En orden creciente de suavidad impartida al cuero están (1): aceite de manitas sulfatado; aceite mezcla de manitas y pescado sulfatado; aceites marinos sulfatados; aceites cloro-sulfonados; aceites marinos sulfatados.

Se anotan algunas características generales a continuación:

- (a) Aceite de ricino: para pieles ligeras; origina un tacto seco, y tiene buena conducción dentro del cuero (128).
- (b): Aceite de hígado de bacalao: imparte llenura y suavidad al cuero - (98).
- (c) Aceite de manitas: Mejora la resistencia al desgarre (128).
- (d) Aceite de esperma de ballena: de gran penetración en el cuero, aumenta la resistencia al desgarre (98).
- (e) Aceites minerales: ayudan a la penetración y lubricación, pero no son fijados y pueden migrar, sobre todo después de contacto con agua (-156).

Aparte de los anteriores, y otros más, se usan a veces aceites crudos - (sin procesar), sobre todo cuando se busca una lubricación superficial- (129). Las exigencias de la aplicación y al efecto deseado determinan - la composición del sistema de engrase con base en los tipos de materias primas y procesamientos señalados.

Dependiendo de la cantidad de material emulsificante y de la composición y relación de los componentes del engrase, en presencia de agua resultan emulsiones de dispersión fina o gruesa. En el primer caso se obtiene una buena penetración y el engrase es profundo; en el segundo, el engrase es muy superficial (115). Al usar emulsiones aniónicas (aceites sulfatados o sulfitados) las gotitas de aceite tienen carga eléctrica -negativa, y al usar emulsiones catiónicas (aceites aminados y clorados) tienen carga positiva. Los emulsificantes aniónicos son absorbidos por el cuero al cromo de carga catiónica a pH bajos -grupos ácidos bloqueados, carga positiva-; los catiónicos, en cambio, por cuero de carácter aniónico -grupos básicos bloqueados, carga negativa-, a pH altos (1). = El valor pH del cuero en el cual ni emulsificantes aniónicos ni catiónicos se fijan, es llamado punto isoelectrico. Los cueros al vegetal lo tienen a pH = 4 - 5, los cueros al cromo a pH = 6 - 7, y los cueros curtidos al cromo enmascarados y recurtidos al vegetal y con sintanos, lo tienen a alrededor de pH = 5.2 (115). Abajo del punto isoelectrico se fijan los emulsificantes aniónicos, y arriba de este los catiónicos. -- Con creciente fijación de los emulsificantes a la fibra del cuero, se separan las gotitas de aceite de la emulsión del engrasante. Si se en--

cuentran los valores pH del cuero en un intervalo en donde ninguna o -- muy poca fijación de los emulsificantes ocurre, se obtiene, cuando la emulsión está suficientemente fina y estable, una penetración pareja de la grasa, muy a menudo combinada con baños insuficientemente agotados.- Estos comportamientos permiten, según la clase de cuero y el tipo de la emulsión, lograr efectos engrasantes diferentes, ya sean superficiales, profundos o en combinación.

Los emulsificantes no-iónicos, actúan independientemente del valor pH y no hay fijación de estos a la fibra del cuero curtido al cromo. Los cueros curtidos al vegetal y los cueros de recurtido fuerte vegetal-sintético, fijan en mayor proporción los emulsificantes no-iónicos en la superficie, mientras las partes aniónicas penetran aquí más(115). También existe la posibilidad de aplicar después de un engrase aniónico normal, un engrase catiónico para lograr así un engrase profundo junto con un engrase superficial.

El uso excesivo de emulsificantes aniónicos de cadena corta inadecuadamente puede tener una influencia negativa sobre el comportamiento del cuero ante el agua. También se puede observar a veces una flor suelta (115).- Los emulsificantes no-iónicos bloquean centros activos dentro del cuero y eviten una fijación excesiva de los emulsificantes aniónicos.

Por la cloración de un aceite aumenta la polaridad, la penetración, la distribución y la fijación a la fibra. La sucha vez solicitada superficie grasosa-sebácea lograda con un alto contenido de aceite neutro, tiene su ventaja en procesos de secado pasting, pero tiene su desventaja en una insuficiente fijación de los engrasantes a la fibra. Pueden formarse manchas y exudaciones de grasa en la superficie; esto molesta en especial en el secado al vacío, y en la plancha caliente durante el acabado. También las modernas técnicas en las fábricas de zapatos pueden ser influenciadas en forma negativa por una insuficiente fijación de la grasa a la fibra. Para no tener problemas en el pegado o la vulcanización, las partes extractables con solventes no deben sobrepasar un 8 % (115).

Para cueros de corte se recomiendan combinaciones de aceites naturales-sulfatados y aceites sulfonados sintéticos, aumentando el carácter acei

toso-sebáceo mediante el uso de aceites neutros o productos clorados. - Los aceites de origen natural sulfitados y en especial el aceite de bacalao dan por resultado normalmente un poro abierto y son para cuero de corte menos recomendables. Esta sensibilidad de la flor se reduce hasta desaparecer, con creciente grado de recurtido vegetal-sintético. Por otra parte, el uso de estos productos sulfitados resulta muy positivo en la fabricación de cueros suaves para vestimenta, gamuza o tapicería. (-115).

Con el creciente uso de engrasante sobre la misma cantidad de cuero, el agotamiento de los baños se reduce. Los cueros vegetales absorben del agua menos engrasantes que los cueros curtidos al cromo. Los aceites de alta sulfatación-sulfonación, son absorbidos también a menor grado. Los aceites sulfitados se absorben de los baños generalmente a menor proporción que los aceites sulfatados. La fijación de los engrasantes es como regla general mayor en cueros vegetales que en cueros curtidos al cromo es decir, la extracción con solventes es menor en cueros vegetales. A mayor grado de sulfatación, es decir, con creciente parte emulsificante en el sistema, se obtiene mayor fijación con menor cantidad extractable con solventes. Siendo similar el grado de sulfatación, los aceites sulfatados de bacalao se fijan más, en comparación con aceites sulfatados de esperma. Es notable que los aceites sulfitados se fijan generalmente menos y son más extractables que los aceites sulfatados-sulfonados. Probablemente eso se debe a una mayor solubilidad de las partes sulfitadas en solventes.

La operación de engrase se realiza normalmente en tambor. Las pieles ligeras portan más aceite por unidad de peso que las pieles pesadas. En pieles de becerro el engrase usualmente forma parte de la operación de teñido, al igual que en oscarías. Si el cuero contiene pigmentos o rellenos de tipo arcilloso, como en el caso de pieles blancas, será necesario aceite adicional para una lubricación adecuada, ya que parte del aceite será absorbido por el pigmento. En la práctica, los tiempos de engrase varían entre 30 y 45 minutos, y las temperaturas del baño entre 45 y 60 °C (50 a 80 % de agua, base al peso raspado); haciendo una generalización amplia, el % de aceites, normalmente mezclas en el engrase, vá de un 3 a 8 % con proporciones variables entre un aceite y otro, de-

pendiendo del tipo de piel y de los resultados buscados. Con baja flota y alta temperatura, se tendrá prácticamente una emulsión de muy buen nutriente, produciéndose por general cueros gruesos. Como regla general, un aumento en la cantidad de aceite producirá mayor suavidad, póngase por caso a la oscarita, pero demasiado aceite podría ocasionar una flor-floja, sin consistencia. (129).

10.4: SECADO DE PIELES:

El secado y el manejo mecánico de las pieles curtidas, teñidas y engrasadas, son operaciones muy importantes en la tannería; el secado es inclusive uno de los factores más importantes en cuanto a la calidad (156). En esta operación el contenido de humedad de la superficie debería ser similar al del interior. El curtido elimina algunos de los grupos hidrofílicos en la proteína y los inhabilita para la absorción de agua; luego, el agua de la piel puede emigrar hacia la superficie fácilmente y puede efectuarse la evaporación. La piel curtida secará más rápida y fácilmente que las fibras hidrofílicas de un cuero crudo (156). Incluso, uno de los criterios sobre el curtido adecuado se refiere a cuando una piel será suave al sacarse, o no lo será; esto varía de un material curtierte a otro. El cuero curtido con un material hidrofobo, en general secará más suave y fácilmente que otro curtido con un material hidrofílico (117). La atracción de las fibras entre sí resultará en alguna rigidez ante el secado; al permitirse que las dimensiones físicas disminuyan, la atracción entre las fibras provocará un poco de encogimiento en el cuero. Los métodos de secado que implican un sostén mecánico del cuero en posición extendida harán que se ofrezca una mayor área, pudiéndose evitar las ondulaciones causadas por las fuerzas de atracción no-uniformes entre las fibras. Es costumbre secar las pieles hasta un contenido tan bajo de agua en el cual se logre la fijación permanente de los materiales dentro de ella. Ya secadas, las pieles pueden ser mojadas nuevamente, pero no alcanzarán la condición que tenían antes del secado inicial (156). Esto tiene su importancia para la calidad.

El secado implica la transferencia de líquido desde un sólido húmedo -- hasta una fase gaseosa insaturada. Para materiales fibrosos, como las pieles, el secado por medio de aire es preferido, siendo un vehículo --

conveniente para transferir calor al material húmedo, por convección, y sirviendo además como portador para la remoción de la humedad. El aire atmosférico siempre contiene humedad o vapor de agua en suspensión, nunca está completamente seco, y raramente está saturado, dependiendo la cantidad de humedad, en mucho de las condiciones climáticas. Al aumentar la temperatura del aire su capacidad portadora de humedad aumenta, pero ello no seca el aire. Obviamente el aire de baja humedad seca mejor que el aire de alta humedad, y el aire de humedad 100 % (saturado), no secará. Si su temperatura se incrementa su humedad relativa disminuye, pues el aumento en temperatura le da al aire mayor capacidad para retener vapor de agua. Si el aire ha sido solamente calentado y la temperatura se le reduce nuevamente, permanecerá aún la misma cantidad original de humedad. La velocidad de evaporación desde una superficie libre de agua, en aire a una temperatura dada, varía aproximadamente en proporción inversa con la humedad relativa del aire; o sea, a mayor humedad relativa, menor es la velocidad de evaporación. La evaporación ocurre cuando la presión de vapor de la humedad en el material es mayor que la presión parcial del vapor en el aire ambiente. Todo el calor usado para el secado es transmitido al material por el aire, el cual es usado también para portar la humedad evaporada; la energía sensible del aire se reduce, y el calor que aparentemente se pierde debido a la evaporación, en realidad se convierte en energía latente (98).

Hougen (59) ha explicado que el secado de un material fibroso (cuero) ocurre en tres etapas. En la etapa inicial, la superficie del sólido está saturada y bajo condiciones constantes de secado, la velocidad de evaporación del agua es constante. En la segunda etapa, la evaporación se restringe todavía a la superficie, pero esta posee menos humedad, adquiere importancia la transferencia de humedad desde el interior hasta la superficie, y el área húmeda real disminuye, resultando en un descenso de la velocidad de secado. En la etapa final la liberación de la humedad de las fibras hidrofílicas individuales determina la velocidad de evaporación, bajando el contenido de humedad de la piel, y estableciéndose un equilibrio. El período de velocidad constante (primera etapa) puede minimizarse eliminando el exceso de agua superficial por medios mecánicos, como el exprimido. En la tercera etapa la superficie de evaporación se extiende al interior, no habiendo ya humedad libre en la super-

ficie , y la vaporización ocurre sobre una zona de espesor creciente.- El espesor de la piel al cromo es pequeño comparado con el área expuesta por kilogramo de piel seca, de modo que la resistencia a la difusión del agua es despreciable comparada con la resistencia a la difusión del vapor al aire ambiente. Se ha encontrado experimentalmente -- que, bajo condiciones uniformes de secado, la velocidad de secado disminuye en proporción directa con el descenso del contenido promedio de humedad libre en el material, y en proporción inversa con el espesor - del cuero; así, para todo propósito práctico, el problema del secado - de piel al cromo puede tratarse atendiendo sólo a la segunda etapa del secado. Para este caso especial, la ecuación fundamental se reduce a - la forma simple derivada por Walker, Lewis y McAdams (163):

$$\frac{dw}{dt} = - B \Delta H \dots\dots\dots 1$$

donde

$$B = \frac{mG^n}{L} \dots\dots\dots 2$$

- siendo: (w): Contenido de humedad libre del material.
 (ΔH): Insaturación del aire.
 (G): Masa-velocidad del aire fluyendo sobre las láminas de ---
 piel.
 (L): Espesor del material.
 (t): Tiempo.
 (m) y (n): Constantes experimentales.

En el secado de pieles es importante colgarlas en posición laminar vertical y pasar el aire hacia abajo entre las superficies de las láminas, en vez de pasarlo horizontalmente; esto, en vista de las formas y tamaños irregulares de las pieles (98). El efecto de la velocidad del aire sobre el coeficiente de secado se obtiene al graficar valores de $\log. B$ contra $\log. G$; los puntos experimentales forman una recta representada por la ecuación (98):

$$\log B = \log \frac{m}{L} + n \log G \dots\dots\dots 3$$

de pendiente n e intercepción $\log m/L$. Evaluando m/L y n, la ecuación para B viene a ser:

$$B = 0.274 G^{0.6} \dots\dots\dots 4$$

donde $m/L = 0.274$ y $n = 0.6$. Los datos para tal gráfica son los siguientes (tabla 10.2):

Tabla 10.2

Velocidad del aire

V (m/min)	G (k/m ² /min)	log. B
12.2	13.7	1.30
39.7	72.4	2.60
66.0	70.9	3.48
108.2	115.0	4.66

La ecuación final para el secado de piel al cromo viene a ser ($L = 1.03$ mm., becerro; $0.282 = 0.274 \times 1.03$), (98):

$$\frac{dw}{dt} = - \frac{0.282}{L} G^{0.6} \Delta H \dots\dots 5$$

donde w está en kilogramos de agua por kilogramo de material seco;

L , en metros; G , en kilogramos de mezcla vapor-aire por metro cuadrado por minuto; t , en minutos, $\Delta H = H_w - H$, siendo H_w la humedad del aire a la temperatura del bulbo húmedo, en kilogramos por kilogramo de aire seco; y H , la humedad del aire en la corriente principal. La ecuación 5 se aplica para cuero al cromo secado por flujo hacia abajo, sobre láminas verticales espaciadas entre sí 2.5 cm. ó más, y para $G = 10$ k/m²/min., y contenidos de humedad menores del 60%. Para el secado de piel en aire sin movimiento, es más seguro usar la ecuación siguiente (98):

$$\frac{dw}{dt} = - \frac{1.12}{L} \Delta H \dots\dots\dots 6$$

El secado cesa cuando se ha alcanzado un equilibrio en cuanto al contenido de humedad. El contenido final de humedad del producto dependerá de la temperatura u la humedad relativa del aire en contacto con él. El equilibrio se establece cuando las presiones de vapor de la humedad en el aire y de la humedad en el material son iguales. El contenido de humedad de equilibrio varía con las propiedades higroscópicas de los materiales, con curvas específicas para cada tipo de material, como la de la figura 10.3, que es la curva para cuero curtido al cromo. Aunque cada cuero es diferente, dependiendo del curtido, el engrase, etc., el contenido de humedad se afectará menos por cambios en la humedad relativa a condiciones moderadas (20 - 60% de humedad relativa) que a valores muy bajos o muy altos. Las características normales de la piel se alcanzarán a cerca del 50% de humedad relativa.

En la práctica, el secado de pieles puede ser realizado de varias mane-

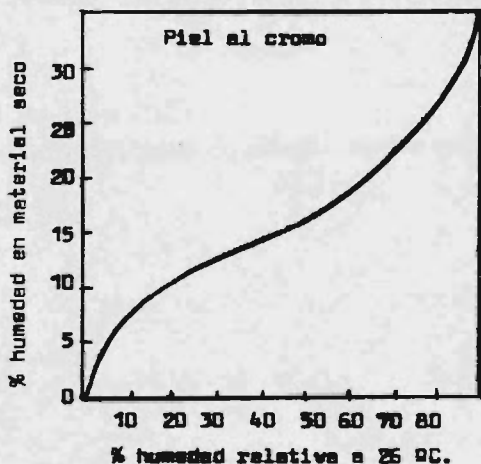


Figura 10.3

la forma de transportar el cuero a través de los túneles de secado son muy variados, y puede decirse algo semejante para las condiciones de operación; los tiempos de secado pueden ir de 30 minutos a 2 - 3 horas, el aire puede fluir paralelo a los lados del cuero, o paralela y perpendicularmente al mismo tiempo; la temperatura del secado puede estar en el intervalo de 38 -64 °C, dependiendo del tipo de cuero, del curtido y de la firmeza deseada. Los porcentajes de humedad sobre base seca pueden quedar al final de la operación en 10 - 15 %. Después de absorber alrededor del 50 % de su capacidad de vapor, el aire toma humedad muy lentamente hasta el punto de saturación, y es conveniente tener un flujo de aire por el secador de modo que a la salida no exceda el 40 - 60 % de humedad relativa. Un ascenso en temperatura causará una disminución en la humedad relativa, y la capacidad del aire para tomar humedad aumenta mucho. Para reducir el período de secado a lo posible, habrían de emplearse las máximas temperaturas que resista la piel sin dañarse, así como, dentro de los límites económicos, las mayores velocidades permisibles del aire (98).

Una de las técnicas más modernas en el secado de pieles lo constituye el secado al vacío (156). Aquí las pieles son extendidas con la flor he

res y en diferentes equipos.- Para el secado en aire, estacionario o fluyendo a través de túneles de secado, las pieles pueden ser colgadas en perchas, fijadas sobre superficies planas o sostenidas -- por marcos, plegadas sobre -- placas lisas de porcelana, vidrio o metal, etc., siendo en todos los casos necesario el control preciso de la temperatura y las condiciones de humedad del aire (156). Los modelos de equipos en cuenta e-

cia abajo, sobre una superficie lisa y pulida: normalmente una placa cromada. Se aplica calor a esta superficie por medio de un cambiador de calor colocado debajo de la superficie. La temperatura es mantenida por el control termostático de agua caliente o vapor de agua; se coloca una cubierta o placa cóncava sobre la superficie de transferencia, que sirve para aplicar el vacío sobre la muestra a secar, y se compone de una capa de material poroso elástico, permeable al vapor y que a la vez sirve para presionar la piel contra la placa. En el secado al vacío se aplican las mismas reglas al balance de calor, que a las técnicas de secado por aire. Pero como el calor en el secado al vacío se aplica directamente de la placa al cuero, en vez de ser tomado del aire, el sistema de secado global cambia completamente. Bajo condiciones de alto vacío - el punto de ebullición del agua en la piel es disminuido, y con los efectos de enfriamiento por la evaporación, la temperatura del agua en ebullición puede ser de alrededor de 40 °C. A esta temperatura tan baja, los cambios químicos que ocurren en la piel se minimizan, o sea, que hay menos endurecimiento por los taninos vegetales y otras reacciones. Como el calor se suministra directamente a las pieles, la evaporación - ocurrirá en las fibras dentro del cuero y los problemas resultantes de la migración de los agentes curtientes y los aceites se disminuyen mucho.

La velocidad del secado dependerá del espesor del cuero y de la temperatura en la placa. Las pieles al cromo resisten temperaturas mayores que las vegetales; consecuentemente cuando se seca piel al cromo puede llegarse a 14 % de contenido de humedad en 3 - 4 minutos a 82 °C (para lograr lo mismo, se llevarían 10 minutos a 50 °C para piel al vegetal). Las oscarias de combinación son secadas a temperaturas intermedias, de 65 - 80 °C, con un tiempo de secado de aproximadamente 5 minutos. Aquí también los equipos son variados; en general, la placa es colocada en una cámara de vacío, ya bajando la cubierta o deslizando la placa dentro de la cámara y generando un vacío. La humedad eliminada del cuero debe ser condensada para mantener alto vacío; entonces, un secador al vacío debe poseer una bomba de vacío, tanto para crear este, como para remover el vapor, y un sistema de enfriamiento. Esta técnica es independiente de las condiciones climáticas; se controla la temperatura dentro del equipo mismo por medio de un termostato y el control del tiempo es auto

mático (117).

10.5: OPERACIONES DE ACABADO:

Esta fase es una de las más complicadas y hasta hace poco, escasamente comprendidas. El acabado no es solo cuestión de pintar la superficie de la piel para cubrir defectos o generar mejoras. El acabado contribuye a la durabilidad y belleza de la piel, y debe darse atención a la compatibilidad de sus elementos con aquellos del curtido, el teñido y el engrase (101). Asimismo, el curtidor debe comprender bien el empleo final de su producto y los tratamientos que han de dársele en industrias siempre cambiantes, como las del calzado y el vestido. Con respecto al tema del acabado, deben atenderse varios factores importantes, como la adhesión, la cual dependerá del tipo de cuero, del curtido y de los aceites usados. La flexibilidad, requerida en grado extremo; la elasticidad, sobre todo ante la temperatura y la abrasión, etc. (156).

La aplicación de acabados resultará en su penetración en la piel, pudiendo afectar la flexibilidad de las fibras cerca de la superficie y cambiando la condición del quiebre de la piel. Si el acabado permanece en la superficie y no penetra lo suficiente, el acabado tenderá a levantarse ante la flexión y destruirá mucha de la belleza natural de la piel (156). Para algunos tipos de pieles, particularmente los que son pulimentados para acabados con pigmentos, la acción rellenadora del acabado es muy importante en cuanto a la uniformidad del color y la apariencia. En otros tipos, como el becerro, la acción del relleno es limitada y solo es posible un recubrimiento superficial muy ligero. Los acabados de pieles varían mucho dependiendo del uso final de la piel y del tipo de superficie deseada. En todo caso, son esenciales las condiciones de flexibilidad, apariencia superficial, adhesión y dureabilidad.

* Sistemas de lacas: Estos sistemas de acabado se basan en la evaporación de un solvente conteniendo un material de alto peso molecular, capaz de formar una película (156). Un buen ejemplo es la nitrocelulosa o nitrato de celulosa, disuelta en un solvente orgánico, como ésteres y cetonas (acetatos de etilo, de butilo, de amilo; acetona, metil-etil-cetona, etc.), y usando a veces solventes auxiliares como etanol y butanol. Pueden emplearse también en vez de nitrocelulosa: acetato de celulosa,-

acetato-butirato de celulosa, etc.. Para dar color, pueden dispersarse pigmentos o disolverse colorantes en el sistema. Es conveniente el uso de plastificantes para mejorar la extensibilidad de la película: resinas poliméricas basadas en la condensación de ácidos polibásicos con alcoholes polihídricos (87). Se han utilizado en lugar de la nitrocelulosa resinas vinílicas, obtenidas por polimerización del cloruro de vinilo, $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$, o copolímeros del anterior y del acetato de vinilo, $\text{---CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{COCH}_3$, aunque también presentan baja extensibilidad y es necesario el empleo de plastificantes para este tipo de sistema, son adecuados solventes tales como la acetona, metil-etil-cetona y metil-isobutil-cetona. Todos estos sistemas de lacas poseen la ventaja del brillo y el lustre, pero también la desventaja de una pobre adhesión y un recubrimiento deficiente. Son sin embargo compatibles con otros sistemas de resinas, reteniéndose sus cualidades de lustre y brillo (156).

* **Sistemas de aceites secantes:** Dentro de esta clasificación de acabados caen los aceites secantes naturales, capaces de formar películas, como los aceites de semilla de lino, y aceite tung (de los árboles alárzites); y por otra parte, cualquier material que se polimerice al secar. Estos sistemas difieren de las lacas en que no solo se trata del depósito de un material de alto peso molecular que forme una película, sino que aquí ya se involucra una reacción química de mecanismo no bien establecido, entre los materiales disueltos capaces de formar película, y el oxígeno del aire. En los aceites secantes el generador de película (un ligante o adherente) es un producto químico orgánico poseyendo un alto grado de insaturación. Al absorber el aceite oxígeno del aire, el material insaturado se oxida y las porciones reactivas de la molécula de ácido graso se desarrollan, pudiendo entonces polimerizarse con otras moléculas grasas para formar una película continua sobre la superficie de la piel (156)

* **Sistemas de resinas dispersadas en agua:** En un sistema de este tipo, el adherente es emulsificado en agua. Cuando se aplica el acabado, el agua se evapora y una capa continua del adherente cubre la superficie de la piel (156). La conformación de estos sistemas varía ampliamente; sus ventajas son la facilidad de aplicación y la eliminación de solventes tóxicos. Las resinas usadas en estos sistemas han de poseer extensibilidad y suavidad ante la flexión, lo cual elimina algunos de los sin-

téticas más conocidas, como las resinas urea-formaldehído y fenol-formaldehído, por su falta de extensibilidad. Las resinas usadas en las pieles son de tipo acrílico, metacrílico y gomas sintéticas basadas en el butadieno (112).

<u>MONOMERO</u>	<u>RESINA</u>	
Esteres acrílicos:	$\left[\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{O} = \text{C} - \text{OR} \end{array} \right]_n$	Poliacrilatos.
Esteres metacrílicos:	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{O} = \text{C} - \text{OR} \end{array} \right]_n$	Polimetacrilatos.
Divinilo (butadieno):	$\left[- \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \right]_n$	Gomas sintéticas.

La mayoría de las resinas son preparadas con un tamaño de partícula en la vecindad de 0.2 micras y el contenido total de sólidos en la emulsión estará en el intervalo de 40 - 50 % (112). Las emulsiones son muy estables tanto a las altas como a las bajas temperaturas sin sufrir cambios, lo cual versatiliza su aplicación. La extensibilidad y la suavidad de los ésteres grasos acrílicos son muy buenas; los ácidos metacrílicos son más duros y rígidos que las anteriores, para el mismo grupo éster, y pueden ser copolimerizados y mezclados para obtener el grado deseado de flexibilidad sin tener que utilizar plastificantes adicionales que reducirían la estabilidad ante períodos largos de tiempo. Las gomas sintéticas son muy suaves, pero a diferencia de las resinas acrílicas y metacrílicas, poseen dobles enlaces en el producto polimerizado, siendo aún reactivas, y pueden ir perdiendo estabilidad (123). Estos sistemas son termoplásticos, siendo más suaves a altas que a bajas temperaturas. En general, todos poseen buena coherencia.

* Sistemas lustrados anilina: Estos son unos de los sistemas de acabado más antiguos. El color base para aplicar este acabado es el natural obtenido del curtido vegetal. El acabado desarrolla luego el color final, tificando la superficie de la piel con una capa de colorante anilina, de preferencia básico, por su afinidad por el curtiente vegetal. Después se aplica una proteína de tipo globular (caseína o albúmina sanguínea)-

él, con pistola; o con planchas de grabado a altas presión y temperatura; o enrollando a máquina la piel sobre sí misma para acentuar el patrón natural de la flor, etc.. En general, después de la aplicación del recubrimiento en una o varias capas, las pieles son secadas al aire o en túneles de secado, etc..

* CAPITULO 11: PROPIEDADES DE LA PIEL CURTIDA AL CROMO.

Las propiedades de las pieles quedan determinadas por su estructura física, su composición química y el trabajo mecánico que se realiza sobre ellas. La estructura física depende en gran parte de la ondulación de las fibras que conforman el cuero (173); luego, el curtidor selecciona la estructura física cuando escoge los cueros, la cual modifica al combinarlos con curtientes y aplicándoles rellenos. La acción mecánica les es aplicada luego a un cuero ligero para producir una oscaría lisa flexible, o a un cuero pesado para producir una pieza firme de suela. Las fibras del colágeno son mecánicamente fuertes en dirección al eje de la fibra; la fortaleza ante la tensión, del colágeno, en forma de tendón de canguro, ha sido reportada por Kenagy (65) como 3 300 - 41 000 k/cm² (aproximadamente 47 000 - 58 000 lb/pulg²). La extensibilidad de las fibras de colágeno es del orden del 10 %, y el módulo de Young se ha calculado en $E = 10^9$ dinas/cm² en orden de magnitud (24). Al calentarse, las fibras colaginosas se contraen en la dirección del eje de la fibra y se hacen elásticas como la goma.

El cuero contiene alrededor del 1 % de elastina. Las fibras de elastina están presentes en un entrelazamiento fino en las partes superiores (—flor) del cuero, sobre todo. Son muy elásticas y diferentes del colágeno; pueden sufrir hasta un 100 - 150 % de alargamiento, aunque al ser secadas pierden sus propiedades elásticas (99). Es obvio que pueden detectarse diferencias en los grados de orientación en varias direcciones en áreas diferentes del cuero, a partir de variaciones en el alargamiento y la resistencia a la tensión.

Aparentemente los poros en la piel pueden dividirse en tres grupos correspondientes a la estructura de la red fibrosa. Los poros más grandes existirían entre las fibras, la mayoría probablemente con radios mayores a 20 000 angstroms (90). Se ha observado que la flor muestra el mayor número de poros de muchos tamaños diferentes, mientras que el corium posee bastante uniformidad en el tamaño de sus poros; la carne ocupa una situación intermedia.

11.1: ALARGAMIENTO Y RESISTENCIA A LA TENSION:

La resistencia de la piel a la tensión es función del número de fibras en el entrelazado patrón fibroso del cuero, cuando se orientan en dirección a la aplicación de la carga. Las fibras orientadas en la dirección de la carga se aproximan entre sí, de modo que el grado en el área transversal se aprieta es inversamente proporcional al número de fibras orientadas en esa dirección. La resistencia de la piel a la tensión crece con la presencia de grasas y de humedad, aparentemente por la acción lubricante que permite a las fibras deslizarse unas sobre otras, sin romperse (168). Managy (65) sugirió que el producto de la resistencia a la tensión y al alargamiento en una dirección, paralela o perpendicular a la espina dorsal del animal, en la piel, es igual al producto de las mismas variables en la dirección perpendicular a la considerada; o sea, que la resistencia y la extensibilidad son inversamente proporcionales. La resistencia a la tensión de la mayoría de las pieles cae en el intervalo: 140 - 420 k/cm^2 (2 000 - 6 000 lb/pulg^2), indicando los valores por debajo de 140, una degradación o mala calidad. (175). El alargamiento para pieles pesadas está en el intervalo: 10 - 30 %, y para pieles ligeras: 35 - 85 % (99). Probablemente las fibras en el cuero crudo poseen mayor tendencia que la que tendría la piel terminada, siendo dudoso que se incremente la resistencia a la tensión mediante el curtido. Mitton y Morgan (93) encontraron que las fibras curtidas al cromo eran alrededor de un 25 % más débiles que las del colágeno crudo. La longitud de ruptura de las fibras de colágeno curtidas al cromo decrece continuamente al elevarse la humedad desde 0 % hasta 100 % de humedad relativa, mostrando un máximo a 33 %, el igual que el exhibido por el colágeno puro.

11.2: RESISTENCIA AL DESGARRAMIENTO POR PESPUNTE:

Esta propiedad es de interés con respecto a la aplicación de las pieles en la industria del calzado, sobre todo, para predecir el comportamiento de los pespuntos en el calzado bajo condiciones de servicio. Lo que se registra es la fuerza necesaria para iniciar una ruptura en el espécimen de piel. Se han realizado estudios del efecto del diámetro del orificio del pespunte, de la distancia entre orificios adyacentes y del-

grosor de la piel, sobre la resistencia al desgarre por respunte. Mitton (92) encontró que la carga requerida para romper la piel es proporcional a la distancia entre orificios adyacentes y al grosor de la piel, sobre la resistencia al desgarre por respunte. Este investigador observó que la carga requerida para romper la piel es proporcional a la distancia entre orificios para distancias menores a 6 mm., y era la misma para todos los grosores. Pero para distancias mayores a ese umbral, la carga es dependiente del grosor y no es proporcional a la distancia entre orificios adyacentes. También encontró que se necesita una mayor carga para arrancar el respunte desde la flor hasta la carne, que inversamente.

11.3: RESISTENCIA AL DESGARRE EN SECCION TRANSVERSAL:

Esta propiedad se refiere a la resistencia que puede presentar la piel a ser dividida a ángulos rectos de los lados de la carne y de la flor. Esta propiedad puede probar en la tenería, de un modo burdo, la calidad de la piel curtida. Si esta presenta dificultad a desgarrarse y se jalen fibras grandes, la calidad es buena; si se desgarran fácilmente y las fibras son cortas, se considera de pobre calidad. Parece que el cuero curtido al cromo resiste menores esfuerzos de desgarre que el cuero al cromo recurtido al vegetal (99). El desgarre, por supuesto, ocurrirá en el punto más débil de la piel; una determinada presencia de taninos vegetales podría debilitar la piel, pues le darían turgencia al penetrar entre las fibras y forzarlas a apartarse, lo cual disminuiría su fuerza cohesiva.

11.4: VARIABILIDAD DE LA RESISTENCIA CON EL AREA Y DIRECCION DE UN CUERO:

Los cueros se conforman por un entrelazamiento de fibras largas, y para muchos fines se ha supuesto que tal entrelazamiento es al azar; en realidad, el entrelazamiento sigue un patrón definido. En diferentes áreas del cuero parece tenerse, paralelamente a la superficie del mismo, una dirección predominante en la cual corren las fibras, resultando en una intensidad máxima de ondulación en esa dirección, y una mínima en la dirección generalmente perpendicular a la primera. Se ha sugerido (23) -- que estas direcciones se relacionan con la anatomía del animal al cual-

perteneció el cuero y en particular a la dirección del crecimiento del pelo y de las fibras de músculo debajo del cuero. La propiedad física - que más afectada se vé por el patrón fibroso del cuero es la resistencia a la tensión, ya que se relaciona más con la orientación de las fibras; normalmente, la resistencia a la tensión es mayor cuando se determina en una dirección paralela al espinazo, lo cual indica que la orientación de las fibras es predominante en tal dirección. Esta diferencia es particularmente notable en la sección media inferior (barriga) del cuero. Sin embargo, la orientación natural de las fibras puede ser influida en cierto grado por las manipulaciones del proceso de acabado.

11.5: EFECTO DEL DIVIDIDO SOBRE LA RESISTENCIA:

La resistencia de una piel no es uniforme en todo el espesor. La flor, que contiene el mecanismo termostático de la piel en el animal vivo, es relativamente débil. Casi toda la resistencia de la piel reside en el corium. La resistencia de la piel dividida conteniendo la flor dependerá luego del grosor de la capa de corium que contenga. Wilson y Kern (-170) encontraron que el dividido siempre provoca una pérdida de resistencia por unidad de espesor, y que la suma de las resistencias de los dos porciones resultantes del dividido es siempre menor que la resistencia de una muestra igual sin dividir. Bowker y Olson (15) señalaron que la resistencia a la ruptura de divididos conteniendo la flor es sólo un 3.5 - 12.0 % de la presentada por la piel sin dividir, mientras que en las carnazas se tiene un 54 - 70 % de la resistencia de las porciones - sin dividir, de acuerdo con el grosor. La resistencia al desgarrar por respunte también disminuye con el dividido o rebaja: 10 - 20 % de la original sin dividir, para el dividido con flor, y 40 - 80 % para la carnaza.

11.6: RESISTENCIA A LA ABRASION Y EL DESGASTE:

La abrasión es el efecto producido por el rozamiento sobre un objeto áspero. El desgaste generalmente implica una forma más leve de abrasión, - tal como el efecto que se presenta por el golpeo contra otro objeto. La velocidad de abrasión crece con la carga aplicada sobre la muestra. Bajo cargas pequeñas las fibras se cortan, mientras que bajo cargas gran-

des las fibras se desgarran las unas de las otras. La velocidad de abrasión varía también con la localidad del cuero, siendo menor en el cuarto trasero de un cuero que en los hombros o el vientre; y dependerá, -- luego, de la orientación de las fibras, ya que estas en el vientre y en los hombros son más paralelas a la superficie que en las ancas. La velocidad de abrasión en la piel es mucho mayor en las capas de la flor y la carne que en el corium; luego, la piel rebajada nunca podrá ser comparada con la piel no dividida (99).

11.7: COMPRESIBILIDAD:

La compresibilidad de las pieles para suela es importante por su relación con la dureza o la firmeza. Los estudios de Weir indican (175) que el roledo mecánico en la tenería es equivalente a una presión de 140 -- 211 k/cm^2 . La estructura de la piel se rompe bajo una presión de aproximadamente 2 460 k/cm^2 , y el coeficiente de compresibilidad se calcula -- en $33 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$.

11.8: DENSIDAD:

Como las pieles poseen muchos diferentes tamaños de poro, el volumen -- verdadero, necesario para calcular la densidad, es difícil de medir -- con exactitud; y sin tener en cuenta la corrección por poros, solo puede conocerse la densidad aparente; pudiendo aquí medirse el volumen por desplazamiento de mercurio. La densidad aparente varía con el volumen -- de los poros de la piel; una piel altamente porosa como la del carnero, puede tener una densidad aparente de 0.52, mientras que en una suela pesada puede ser de 1.15 (164). La densidad aparente depende también del material de relleno; por caso, una suela curtida al cromo conteniendo -- cera y sulfato de bario presentará una densidad aparente de 1.17, aproximadamente. La densidad real de las pieles varía entre 1.38 y 1.55, en general. Randall (121) y otros han demostrado que la densidad real de -- la flor es mayor que la del resto de la piel. La alta compresión parece no tener mucho efecto sobre la densidad real.

11.9: FLEXIBILIDAD:

Una piel que es suave y flexible generalmente es muy porosa, pero otra-

que sea rígida y dura generalmente es una piel rellena. Los poros vacíos permiten que las fibras adopten nuevas posiciones cuando la piel es tocada o doblada, y de ello se deriva la sensación de suavidad. Pero si los poros han sido rellenos, las fibras son incapaces de trasladarse a otras posiciones, y la piel se considera rígida, en vista de que necesita una carga grande para desplazar las fibras. Probablemente la flexibilidad esté relacionada con la densidad aparente, ya que la facilidad de doblarse depende de la estructura porosa de la piel. La flexibilidad depende del contenido de humedad, de grasa, y de la estructura fibrosa del cuero; el grosor es otro factor importante. Las pieles difieren de otros materiales en cuanto que la flexibilidad decrece poco a bajas temperaturas. Una piel aumenta en rigidez con la degradación, por la desnaturalización de las fibras, seguida por la coalescencia (175).

11.10: FATIGA FLEXUAL:

La piel posee una gran resistencia ante la fatiga flexual, especialmente la piel sin relleno. La estructura porosa permite que las fibras se reorienten por sí mismas y resistan el esfuerzo que se ejerce sobre ellas. Como la piel es un material no homogéneo, se ha encontrado que la flor es mucho menos resistente a la fatiga flexual que el corium. Así como la resistencia a la tensión, la fatiga flexual se relaciona con la dirección de las fibras en el cuero. La resistencia a la fatiga flexual es máxima en las pieles al cromo. La adición de taninos vegetales, que tiende a rellenar los poros, disminuye la resistencia de la piel a la fatiga flexual. La cantidad de grasa que es efectiva en cuanto a mejorar esta propiedad debe alcanzar un límite máximo (17).

11.11: RESISTENCIA AL IMPACTO:

El entretelado fibroso tan apretado de las pieles, que es responsable de la extensibilidad bajo un esfuerzo, origina una gran resistencia al impacto. El cuero curtido solamente al cromo, muestra mayor resistencia al impacto que el cuero al cromo recurtido. La lubricación tiende a mejorar la resistencia a la falla ante el impacto (17).

11.12: PENETRACION DEL AGUA:

Una piel ideal para calzado debe tener alta permeabilidad para el vapor de agua, pero baja permeabilidad para el agua líquida. La mayoría de los agentes impermeabilizantes, como las ceras, los aceites grasos y los sebos, en realidad no impermeabilizan las fibras, sino que retardan la penetración del agua al rellenar y obstruir los poros. Para pieles -conteniendo tales materiales, la velocidad de penetración es mayor a bajas que a altas temperaturas (79). Así, durante las temporadas de frío hay mayor probabilidad de tener los pies húmedos que durante las calurosas. Bajo condiciones de flexión la capa de la flor ofrece la principal barrera a la penetración; la resistencia de la capa de la carneza es --despreciable. El agua entra en la capa de la flor primariamente a través de los folículos pilosos. Cuando el agua ha entrado en el corium --por los folículos, ya no hay otra barrera para evitar la penetración. -- Cuando los folículos de la flor han sido provistos de repelentes al agua, el paso inicial en el mecanismo de penetración del agua no se presenta, y por tanto la piel es resistente al agua.

11.13: CONDUCTIVIDAD TERMICA:

Esta es la propiedad más importante de un material aislante, se represente por k y es casi constante para cualquier material dado. Como el aire es un excelente aislante, se ha encontrado que k del cuero aumenta con la densidad aparente; lo mismo ocurre con aumentos en la adsorción de agua. La piel conteniendo un 40 % de humedad tiene una k tres veces mayor que una piel con el 10 %; luego, es importante para un buen aislamiento térmico que la piel se conserve seca (164). La suela tiene una k mayor que la oscarie generalmente, porque aquella es más firme y de menor densidad aparente. El uso de aceites y grasa en las pieles también incrementa la k . McLachlan y otros (82) encontraron que la conductividad térmica de los lados de la flor y la carne es menor que la del corium. En la tabla 11.1 se ofrecen valores de k expresados en calorías por cm^2 por segundo por $^{\circ}\text{C}$, obtenidos por Stather y Schöpel (138) para diferentes tipos de pieles.

11.14: CALOR ESPECIFICO:

Esta es una medida de la cantidad de calor requerida para mantener una

Tabla 11.1

<u>Material</u>	<u>k</u>
Suela al vegetal	1.18 - 1.58
Suela al cromo, - impregnada con - aceites	1.25 - 1.68
Oscaría al cromo con bajo conteni- do de grasa	0.44 - 0.77
Oscaría al cromo con alto conteni- do de grasa	0.98 - 1.34

.....
los aceites y grasas lo tienen alrededor de 0.52, pudiendo la adición -
de tales materiales aumentar el Cp de las pieles. La tabla 11.2 muestra

Tabla 11.2

<u>Material</u>	<u>Cp</u>
Colágeno	0.3723
Cuero al cromo	0.3045
Cuero al cromo, recurtido	0.3404
Cuero al vege-- tal, recurtido	0.3334

.....
vapor de agua adsorbidas por las pieles son funciones de la temperetu-
ra, la humedad relativa y el % de substancia-cuero (colágeno). La adsor-
ción de vapor de agua disminuye al subir la temperatura, y aumenta al -
incrementarse la humedad relativa y el contenido de substancia-cuero. -
Cuando una piel adsorbe vapor de agua se libera calor. Los calores de -
adsorción son máximos para las cantidades iniciales de agua adsorbidas-
por el material seco, disminuyendo al aumentar la cantidad de agua ad--
sorbida; esto se debe a la actividad variable de los sitios de adsor--
ción, tales como los grupos polares $-NH_2$, $-COOH$, $-NHCO$ y $-CONH_2$. Se su-
pone que la humedad se combina mediante enlaces de hidrógeno (126).

temperatura constante en un material
Se representa por Cp y se expresa en
calorías por gramo por °C. Cheshire-
y Holmes (99) dan un Cp de 0.263 pa-
ra piel seca y de 0.321 para piel --
conteniendo 16.28 % de agua. El co--
lágeno seco tiene un Cp de 0.37; es-
te valor aumenta con el contenido de
humedad. Las pieles poseen valores -
ligeramente inferiores para el Cp, -
ya curtidas, que el colágeno, por --
los menores valores de Cp de los me-
teriales curtientes, que están en el
intervalo 0.20 - 0.30, mientras que-

valores del Cp obtenidos por Kanagy (66)-
para diferentes tipos de pieles, y el co-
lágeno.

11.15: ADSORCIÓN DE VAPOR DE AGUA:

Las pieles, bajo condiciones atmosféricas
ordinarias, contienen alrededor de 8 - 15
% de agua, dependiendo del contenido de -

11.16: ABSORCIÓN DE AGUA:

Como la conductividad térmica k de las pieles crece al aumentar su contenido de agua, es obviamente importante que ellas sean resistentes a la absorción de agua. Además, no son cómodos los zapatos húmedos, especialmente en invierno. La absorción disminuye al aumentarse el grado de curtido y de rolado mecánico de los cueros. Un contenido crítico de humedad de 20 - 25 % es deseable para cerrar efectivamente los poros durante el rolado. En cuanto a los curtientes, parece que impiden en algo la penetración del agua a las fibras (58).

11.17: PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA:

La habilidad para transmitir vapor de agua es una de las propiedades importantes de las pieles, con respecto a la fabricación de calzado. Las pieles eliminan la transpiración del pie por absorción, la cual es seguida por la evaporación de la humedad en el zapato. Ello resulta en una comodidad aceptable para el usuario. La permeabilidad de las pieles ante el vapor de agua es inherentemente alta. Sin embargo, el uso de aceites y grasas, aunque mejora la resistencia al agua de las pieles, a menudo disminuye la transmisión de vapor de agua hasta un nivel inconveniente. Luego, habría que balancear ambos efectos. El uso de aceites sulfonados y resinas acrílicas, según Kanagy y Vickers (64), aparentemente reduce la permeabilidad menos que los ácidos grasos y las grasas. También disminuyen tal propiedad: ceras, pigmentos, colorantes y barnices. Kanagy concluye que aunque se crece que el vapor de agua atraviesa las pieles por medio de difusión gaseosa, puede además pasar por medio de algún otro mecanismo no determinado aún satisfactoriamente.

11.18: ESTABILIDAD DIMENSIONAL:

La estabilidad dimensional de las pieles bajo presión es buena en general. Mitton y Lewis (91) encontraron un valor de 22×10^{-6} por $^{\circ}\text{C}$, como el coeficiente de expansión para fibras de piel secas, y Weir da 540×10^{-6} por $^{\circ}\text{C}$ para el coeficiente de expansión cúbica del colágeno húmedo y de las pieles, excepto piel al cromo recurtida al vegetal. Para esta última, Weir (165) encontró un valor de 340×10^{-6} por $^{\circ}\text{C}$. Al pasar de cero a 100 % de humedad relativa, el becerro curtido al cromo incremen-

ta su área hasta un 16 %, mientras que el bacerro al vegetal llega hasta un 9 % en incremento. Las pieles pesadas muestran un incremento algo inferior. El área de la piel al cromo probablemente se expanda más que la de aquella curtida al vegetal, por dos razones: la piel al cromo absorbe más agua y tiene una estructura más floja; y la piel al vegetal contiene mayor concentración de material curtiente, y una estructura más apretada, con las fibras más fijas en sus posiciones (99).

11.19: DETERIORO:

En la mayoría de los casos, el deterioro de las pieles curtidas lo provoca el agua, al disolver los taninos y materiales de relleno, y causando el hinchamiento de las fibras, debilitándolas. Todos los curtidos son algo reversibles en presencia de agua, y aún la piel ya curtida se deteriora bajo ciertas condiciones de humedad. Las propiedades mecánicas del colágeno dependen de la retención de sus características fibroso-cristalinas. Cualquier condición que cambie estas propiedades puede considerarse degradativa (99).

11.20: DEGRADACION POR TEMPERATURA Y HUMEDAD:

Managy, Seebold y Charles (63) indicaron que la resistencia de las pieles curtidas a la tensión decrece con la temperatura y el tiempo. Se presenta mayor deterioro en presencia de oxígeno que de helio. La velocidad de pérdida de resistencia se incrementa por la presencia de humedad, bajo cualquier conjunto de condiciones. La acción del oxígeno puede ser indirecta: la oxidación de los curtientes orgánicos produce agua la cual a su vez puede ser la causa directa de la degradación. En particular, la temperatura reduce las cantidades de metionina, serina, treonina y tiroxina, aumentando el contenido de nitrógeno del colágeno ca--lentado, indicando liberación de compuestos no-nitrogenados (19).

11.21: EFECTO DE LA RADIACION GAMA:

Cassel (20) estudió los efectos de la radiación gama sobre el colágeno en la forma de cuero de buey y tendón de cola de canguro; la radiación absorbida estaba entre 5 a 220 megarads (un rad es igual a 100 ergs de energía liberada por gramo de un absorbente; unidades de dosificación -

absorbida). Los aminoácidos más susceptibles son: alanina, glicina, pro-
lina, hidroxiprolina y arginina. Velly, Gallagher y Neher (160) encon-
traron daños severos en las pieles curtidas al cromo con dosis absorbi-
das de 10^7 y 10^8 r.e.p. (1 r.e.p. = 93 erg/cm^3 en el tejido; unidades -
de dosis de radiación absorbida en el tejido; r.e.p.: Roentgen equiva-
lent physical).

11.22: OTROS TIPOS DE DETERIORO:

La adsorción de dióxido de azufre SO_2 , deteriora la piel curtida. Lo --
mismo ocurre con el ácido sulfúrico, observándose mayor degradación con
este agente al aumentar la temperatura. Las bases fuertes originan obru-
recimientos y fragilidad excesivos. A valores de pH mayores de 4, ocu-
rre una cierta medida de degradación, presumiblemente por una adsorción
acelerada de oxígeno, por los curtientes, oxidándose estos y obscure-
ciéndose la piel (99). Las curtidos de combinación de cromo con vegeta-
les muestran menor estabilidad que los curtidos directos; esto aparente-
mente se debe a una reacción entre el complejo de cromo y los taninos -
orgánicos, la cual libere algo del cromo fijado por el cuero. La trans-
piración causa degradación de la piel al cromo, probablemente debido al
ácido láctico que aparentemente porta la transpiración, cuya acción in-
vierte la reacción de curtido al cromo y libera las sales de cromo, pu-
diendo ser reemplazado el sulfato de los complejos por el cloruro de so-
dio también de la transpiración, formándose sulfato de sodio. Los hon-
gos tienen mayor posibilidad de crecimiento en pieles que contienen bas-
tantes grasas y aceites, que pueden utilizar como nutrientes, pero pe-
recen no atecar directamente a la sustancia de la piel, aunque no cre-
cerán fácilmente a humedades relativas menores de 80 % (99).

BIBLIOGRAFIA

- (1): Alterio, Antonio C. (Cía. Houghton Argentina, S.A., Argentina): Comunicaciones personales (1976).
- (2): Arbury, W.T.: "Trans. Farad. Soc.", 29, 193 (1933).
- (3): Badische Anilin und Soda Fabrik, AG, editores: "El ABC de la Curtición al cromo", Ludwigshafen am Rhein (1962).
- (4): Balo, J. y Bange, I.: "Biochemistry J.", 46, 384 (1950).
- (5): Basile, F. y Johnson, R.: "Química de los compuestos de coordinación", ed. Reverté, S.A., Buenos Aires (1967).
- (6): Bear, R.S.: "J. Am. Chemical Soc.", 64, 727 (1942).
- (7): Bear, R.S. y Baldwin, D.E.A.: "Journal of applied physics", 22, 191 (1951).
- (8): Bear, R.S.: "Advances in protein chemistry", 7, 69 (1952).
- (9): Bachar, P.: "Emulsions, theory and practice", Reinhold Pu. Co., New York (1965).
- (10): Bergmann, M. y Neumann, C.: "J. Biol. Chem.": 115, 77 (1936).
- (11): Bowne, J.H. y Mantel, R.M.: "Biochemistry Journal", 43, 358 (1948).
- (12): Bowne, J.H.: "Progress in leather science", British leather manufacturers' research assoc., Londres (1948).
- (13): Bowne, J.H., Elliot, R.G. y Moss, J.A.: "The nature and structure of collagen", 199, J.T. Randall, ed., Academic Press Inc., New York (1953).
- (14): Bowne, J.H., Elliot, R.G. y Moss, J.A.: "Biochemistry Journal", 61, 143 (1955).
- (15): Bouker, R.C. y Olson, E.S.: "J. Am. Leather Chem. Assoc.", 85, 275- (1930).
- (16): Briggs, P.S.: "J. Soc. leather trades'chemists": 30, 189 (1946).
- (17): Carter, J.: "J. Am. Leather Chem. Assoc.", 53, 250 (1958).
- (18): Cassel, J.M. y Managy, J.R.: "J. Am. Leather Chem. Assoc.", 44, 424 (1949).
- (19): Cassel, J.M.: "J. Am. Leather Chem. Assoc.", 53, 507 (1958).
- (20): Cassel, J.M.: "J. Am. Leather Chem. Assoc.", 54, 432 (1959).
- (21): Cain, E.J. y Edsall, J.T., editores: "Proteins, aminoacids and peptides", 445, Reinhold Pu. Co., New York (1943).
- (22): Coats, H.: "Cuir tech.", 30, 305 (1941).

- (23): Canabara, G.O.: "J. Intern. soc. leather trades'chemists'", 28, 3 (1944).
- (24): Canabara, G.O.; y Hall, R.H.: "J. intern. trades'chemists'", 30, 214 (1946).
- (25): Coonan, P.M. y McGevin, B.: "Nature", 176, 501 (1955).
- (26): Crenk, J.: "Philos. mag.", 39, 140 (1948).
- (27): Chamberd, P. y Quereix, M.: "Cuir tech.", 13, 115 (1924).
- (28): De Mijs, J.C.: "J. am. leather chem. assoc.", 65, 328 - 340 (1971)
- (29): Dieserna, L.: "The chemical technology of dyeing and printing", 1 Reinhold Pu. Co. (1948).
- (30): Elld, E. y Mänsel, H.: "Collegium", 764, 763 (1933).
- (31): Elld, E. y Schachowsky, T.: "Collegium", 701 (1936).
- (32): Elld, E. Schachowsky, T. y Sinn, R.: "Collegium", 805, 258 (1937)
- (33): Engel, J.: "Das leder", 19, 21 - 28 (1968).
- (34): Falsher, Z.: "Chemical abstracts", 40, 5819 (1946).
- (35): Findlay, J.D., Yang, S.H.: "Nature", 161, 1012 (1948).
- (36): Glegg, R.E., Eidinger, D. y Leblond, C.P.: "Science", 118, 614 -- (1953).
- (37): Brassman, W. y Sadler, P.: "Das leder", 12, 290 (1961).
- (38): Brass, J. y Schmitt, F.O.: "J. am. leather chem. assoc.", 43, 658 (1948).
- (39): Gustavson, K.H.: "J. am. leather chem. assoc.", 18, 568 (1923).
- (40): Gustavson, K.H.: "J. am. leather chem. assoc.", 48, 153 (1926).
- (41): Gustavson, K.H. y Widen, P.J.: "Collegium", 672, 153 (1926).
- (42): Gustavson, K.H.: "Ind. eng. chem.", 19, 1015 (1927).
- (43): Gustavson, K.H.: "Handbuch der gerbereichemie", W. Brassman, ed. - 2, 251-253 (Springer, Viena, 1939).
- (44): Gustavson, K.H.: "Svensk kem. tidkr.", 52, 75 (1940).
- (45): Gustavson, K.H.: "J. am. chem. assoc.", 42, 201 (1947).
- (46): Gustavson, K.H.: "Colloquiumber. insts. gerbereichemie tech.", -- 4, 5-18, Hochschule, Dertstedt (1949).
- (47): Gustavson, K.H.: "J. soc. leather trades'chemists'", 36, 182 (1952)
- (48): Gustavson, K.H.: "J. am. leather chem. assoc.", 48, 559 (1953).
- (49): Gustavson, K.H.: "Discussions Faraday soc.", 16, 109 (1954).
- (50): Gustavson, K.H.: "J. soc. leather trades'chem.", 39, 2 (1955).

- (51): Gustavson, K.H.: "The chemistry of tanning processes", Academic - press, Inc. New York (1956).
- (52): Gustavson, K.H.: "J. soc. leather trades'chemists'", 46, 46 (1962)
- (53): Hausen, W.: "Das Leder", 4, 132 (1953).
- (54): Herfeld, H.: "Handbuch der gerbereichemie und lederfabrikation", - 1, Verlag von Julius Springer, Vienna (1938).
- (55): Harzog, R.O. y Jancke, W.: "Ber.", 598, 2487 (1926).
- (56): Hoffmann, U., Nemetschek, Th. y Grassman, W.: "Z. Naturforsch", - 7 b, 509 (1952).
- (57): Holland, H.C.: "J. intern. soc. leather trades'chemists", 24, 199 (1940).
- (58): Holland, H.C.: "J. intern. soc. leather trades'chemists'", 28, -- 205 (1944).
- (59): Hougan, D.A.: "Ind. eng. chem.", 26, 333 (1939).
- (60): Immendorfer, E.: "Collegium", 689 (1937).
- (61): Johnson, C.H.: "Trans. Faraday soc.", 28, 845 (1932).
- (62): Jordan Lloyd, D. y Herrod, M.: "Soc. dyers colorists symposium on fibrous proteins", p. 24, Londres (1946).
- (63): Kenagy, J.R., Seebold, R.E. y Charles, A.M.: "J. sm. leather chem. assoc.", 44, 270 (1949).
- (64): Kenagy, J.R. y Vickers, R.A.: "J. sm. leather chem. assoc.", 45, - 211 (1950).
- (65): Kenagy, J.R.: "J. sm. leather chem. assoc.", 50, 112 (1955).
- (66): Kenagy, J.R.: "J. sm. leather chem. assoc.", 50, 444 (1955).
- (67): Katz, S.M., Kuhu, E.T. y Mekelin, J.H.: "Textile research J.", 20 754 (1950).
- (68): Katz, S.J.: "Mode actual y acabados modernos" (Stahl Finishing -- Co.), Conferencia ante el IV Simposio de la Asoc. Mex. de químicos y técnicos del cuero, Guanajuato (1972).
- (69): Koespenhoffer, R.M. y Retzch, C.E.: "J. sm. leather chem. assoc.", 35, 78 (1940).
- (70): Koespenhoffer, R.M.: "J. sm. leather chem. assoc.", 40, 277 (1945)
- (71): Komanowsky, M., Simmsan, H.I. y Aceto, N.C.: "J. sm. leather. -- chem. assoc.", 68, 48-67 (1973).
- (72): Kremen, S.S.: "J. sm. leather chem. assoc.", 47, 76 (1952).

- (73): Knapp, F.: Panfleto publicado por J.G. Cotta Buchhandling, 1858,-- traducción inglesa: "J. sm. leather chem. assoc.", 43, 443 (1948) parte III, "J. sm. leather chem. assoc.", 43, 515 (1948).
- (74): Kuntzel, A.; Kinzer, R. y Stiasny, E.: "Collegium", 679, 213 ---- (1934).
- (75): Kuntzel, A.: "Colloquiumber. inste. gerberichemie tech.", 4, 19 (1949).
- (76): Kuntzel, A., Erdmann, H., Spärkhas, H. y Mischitz, O.: "Leder", 5 73 (1954).
- (77): Lassman, W.: "Das leder", 6, 5 (1955).
- (78): Lotz, W.R. y Theis, E.R.: "J. sm. leather chem. assoc.", 48, 388- (1953).
- (79): Meeser, M.: "J. sm. leather chem. assoc.", 42, 390 (1947).
- (80): Maron, S.H. y Prutton, C.F.: "Principles of physical chemistry",- Collier-McMillan student ed., 4a, ed., p. 729, New York (1958).
- (81): Matveeva, D.V. y Mikhailov, A.N.: "Legkaya prom.", 11, No. 7, 34- (1951).
- (82): McLachlan, N.W., Goodfellow, H. y Cushman, H.C.: "J. intern. soc. leather trades'chemists", 26, 23 (1942).
- (83): McLaughlin, G.D., Cameron, D.H. y Adams, R.S.: "J. sm. leather -- chem. assoc.", 29, 657 (1934).
- (84): McLaughlin, G.D. y Adams, R.S.: "J. sm. leather chem. assoc.", 37 76 (1942).
- (85): McLaughlin, G.D. y Theis, E.R.: "The chemistry of leather manufac- ture", ACS Monograph No. 101, p. 470, Reinhold Pu. Co., New York- (1945).
- (86): "McGraw-Hill Encyclopedia of science and technology", McGraw-Hill Book Co., ed., 3, New York (1971).
- (87): Marken, H. y Gazulla, F.J.: "Las emulsiones de polimeros en el a- cabado del cuero", revista de la Fed. Mex. de químicos y técnicos del cuero, año V, 2, 497- 510 (1974).
- (88): Merril, H.B. y Schroeder, H.: "Ind. eng. chem.", 21, 1225 (1929).
- (89): Merry, E.W.: "J. soc. leather trades'chemists", 29, 223 (1945).
- (90): Meyer, K.: "Advances in protein chemistry", Academic Press, Inc.- , vol. II, New York (1945).

- (91): Mitton, R.G. y Lewis, T.R.G.: "J. intern. soc. leather trades'chemists", 30, 231 (1946).
- (92): Mitton, R.G.: "J. soc. leather trades'chemists", 37, 53 (1953).
- (93): Morgan, F.R. y Mitton, R.G.: "J. soc. leather trades'chemists'--
assoc.", 44, 2 (1961).
- (94): Nestvold, M. y Gustavson, K.H.: "Svensk kem. tidskr.", 62, 165 --
(1950).
- (95): Neuman, R.E.: "Arch. biochem.", 24, 289 (1949).
- (96): O'Flaherty, F., Roddy, W. y Lollar, R., ed.: "The chemistry and -
technology of leather", Reinhold Pu. Co., vol. I, New York (1956)
- (97): O'Flaherty, F., Roddy, W. y Lollar, R., ed.: "The chemistry and -
technology of leather", Reinhold Pu. Co., vol. II, New York, ---
(1958).
- (98): O'Flaherty, F., Roddy, W. y Lollar, R., ed.: "The chemistry and -
technology of leather", Reinhold Pu. Co., New York, vol. III, ---
(1962).
- (99): O'Flaherty, F., Roddy, W. y Lollar, R., ed.: "The chemistry and -
technology of leather", Reinhold Pu. Co., vol. IV, New York, ---
(1965).
- (100): Ono, Y. y Takata, E.: "Hikaku Kagaku", 17, 1-6 (1971).
- (104): Orthman, A.C.: "Tanning processes", Hide and leather Pu. Co., Chi-
cago (1954).
- (102): Otin, C. y Alexa, G.: "J. intern. leather trades'chemists", 14, -
450 (1930).
- (103): Otto, G.: "Beitrage zur kenntnis der einbadchromgerbung", 34, ---
Karlsruhe (1928).
- (104): Otto, G.: "Dissertation", 23, Karlsruhe (1928).
- (105): Otto, G.: "Collegium", 776, 597 (1934).
- (106): Otto, G.: "Collegium", 822, 513 (1938).
- (107): Otto, G.: "Das leder", 2, 1 (1951).
- (108): Otto, G.: "Leder", 6, 214 (1955).
- (109): Page, R.D. y Holland, H.C.: "J. am. leather chem. assoc.", 27, -
432 (1932).
- (110): Pankhurst, K.G.A.: "The chemistry and technology of leather" (O'
Flaherty, Roddy, Lollar, ed.), 1, Reinhold Pu. Co., New York ---
(1956).

- (111): Partridge, J.: "Chemical treatment of hides and leather", Noyes-Dats corp., Park Ridge, New Jersey (1972).
- (112): Payne, H.F.: "Organic Coating technology", 2, John Wiley & sons, New York (1961).
- (113): Pauling, L., Corey, R.B. y Branson, H.R.: "Proc. national acad. sci. U.S.A.", 37, 205 (1951).
- (114): Pauling, L. y Corey, R.B.: "Proc. national acad. sci. U.S.A.", - 37, 272 (1951).
- (115): Plapper, J.: "Comentarios sobre la composición de engrasantes emulsificados en agua para cueros, y problemas en la aplicación de los mismos" (Henkel & Cie. GmbH-Düsseldorf), 3-4 (1968).
- (116): Peters, L. y Speakman, J.B.: "J. soc. dyers colourists", 65, 63- (1949).
- (117): Pierson, F.: "Das leder", 17, 49 (1966).
- (118): Procter, H.R. y Wilson, J.A.: "J. chem. soc.", 104, 307 (1916).
- (119): Ramachandran, G.N. y Kartha, G.: "Nature", 174, 269 (1954).
- (120): Ramírez Rodríguez, José Julio: Comunicaciones personales (1973).
- (121): Randall, E.B., Carter, T.J., Kilduff, T.J., Mann, C.W. y Kanagy, J.R.: "J. am. leather chem. assoc.", 47, 404 (1952).
- (122): Riess, G. y Berth, K.: "Collegium", 778, 62 (1935).
- (123): Rohm, J.: "Ber.", 34, 573 (1901).
- (124): Romo Romo, Juan Andrés: Estudio de recuperación de sales de cromo (III) en los efluentes del curtido", Tesis profesional, Universidad de Guanajuato, 20 (1972).
- (125): Rorer, F.F., Carroll, R.J. y Kahn, L.D.: "J. am. leather chem. - assoc.", 68, 3 (1973).
- (126): Ross, C.D. y Turner, J.N.: "J. soc. leather trades' chemists", - 35, 37 (1951).
- (127): Rothman, S.: "Physiology and biochemistry of skin", Univ. of Chicago Press, Chicago (1954).
- (128): Sebean, H.C. (Whittmore-Wright Co.): "Recurtido y engrase de -- pieles", Conferencia ante el IV Simposio de la Fed. Mex. de químicos y técnicos del cuero, Guanajuato (1972).
- (129): Sánchez Durán, Antonio: Comunicaciones personales (1974).
- (130): Schroeder, W.A., Kay, L.M., LeGette, J., Hornen, L. y Green, F. C.: "J. am. chem. soc.", 76, 3556 (1954).

- (131): Shuttleworth, S.G.: "J. soc. leather trades'chemists", 33, 328-
(1949).
- (132): Shuttleworth, S.G.: "J. soc. leather trades'chemists", 34, 410-
(1950).
- (133): Shuttleworth, S.G.: "J. soc. leather trades'chemists", 38, 58 -
(1954).
- (134): Shuttleworth, S.G.: "J. soc. leather trades'chemists", 39, 123-
(1955).
- (135): Shuttleworth, S.G.: "J. soc. leather trades'chemists", 32, 281-
(1948).
- (136): Spärkhas, H. y Schmidt, H.: "Notas sobre la curtición al cromo",
Farbenfabriken Bayer, AG, ed., Leverkusen (1963).
- (137): Speicher, Dr.: "J. soc. leather trades'chemists", 45, 104-123,
(1961).
- (138): Stæther, F. y Schöpel, H.: "Collegium", 867, 259 (1942).
- (139): Stiasny, E.: Patente austriaca 58405 (1911); patente alemana ---
262558 (1911).
- (140): Stiasny, E.: "Collegium", 606, 479 (1920).
- (141): Stiasny, E.; y Lockman, K.: "Collegium", 660, 200 (1925).
- (142): Stiasny, E. y Szégo, L.: "Collegium", 41, (1926).
- (143): Stiasny, E. y Balányi, D.: "Collegium", 99 (1927).
- (144): Stiasny, E.: "Gerbereichemie", 339, Steinkopff, Dresden (1931).
- (145): Stiasny, E.; y Königfeld, G.: "Collegium", 752, 902 (1932).
- (146): Stiasny, E.: "J. am. leather chem. assoc.", 28, 383 (1933).
- (147): Sokolov, S. y Dulitzkaya, R.: "Kolloid-Z.", 70, 315 (1937).
- (148): Staughton, R.B. y Wells, G.: "J. invest. dermatol.", 15, 37 ---
(1950).
- (149): Stubbings, R. y Theis, E.R.: "J. am. leather chem. assoc.", 178,
44 (1949).
- (150): Stæther, F.: "Das leder", 4, 274 (1953).
- (151): Theis, E.R., Serfass, E.J. y Weidner, C.L.: "J. am. leather chem.
assoc.", 32, 166 (1937).
- (152): Theis, E.R.: "J. am. leather chem. assoc.", 36, 449 (1941).
- (153): Theis, E.R. y Meerbott, W.K.: "J. am. leather chem. assoc.", 37,
293 (1942).

- (154): Thels, E.R., Neyudamme, Y. y Kritzinger, C.C.: "J. am. leather chem. assoc.", 46, 220 (1951).
- (155): Thomas, A.W. y Foster, S.B.: "Ind. eng. chem.", 14, 1932 (1922).
- (156): Thorstensen, Th. C.: "Practical leather technology", Van-Nostrand-Reinhold Co., New York (1969).
- (157): Tóth, G.: "Das leder", 19, 49-53 (1968).
- (158): Tristram, G.R.: "The proteins", IA, 181, H. Neurath y K. Bailey, ed., Academic Press, Inc., New York (1953).
- (159): Van Vlimmeren, P.J. (Lederinstituut TNO, Walwijk, Holanda): "J. am. leather chem. assoc.", Easton, Pa., USA (1968).
- (160): Vely, V.G., Gallagher, N.D. y Neher, M.B.: "J. am. leather chem. assoc.", 55, 202 (1960).
- (161): Vickerstaff, T.: "The physical chemistry of dyeing", 2a. ed., -- 257-260, Interscience Publishers, Inc., New York (1954).
- (162): Von Fuchs, G.H.: "J. am. leather chem. assoc.", 52, 550 (1957).
- (163): Walker, T.L., Lewis, W.K. y McAdams, W.H.: "Principles of chemical engineering", McGraw-Hill Book Co., New York (1923).
- (164): Walker, W.P.: "J. soc. leather trades'chemists", 54, 398-404 -- (1970).
- (165): Weir, C.E.: "J. am. leather chem. assoc.", 44, 79 (1949).
- (166): Weir, C.E.: "J. soc. leather trades'chemists", 36, 155 (1952).
- (167): Werner, A.: "Ann.", 406, 261 (1914).
- (168): Whitmore, L.M., Downing, G.V. y Hudson, W.B.: "J. am. leather chem. assoc.", 35, 70 (1940).
- (169): Wilson, J.A. y Gallun, E.A.: "J. am. leather chem. assoc.", 15, 273 (1920).
- (170): Wilson, J.A. y Kern, E.J.: "J. am. leather chem. assoc.", 21, -- 250 (1926).
- (171): Wilson, J.A.: "The chemistry of leather manufacture", 1, Chemical Catal. Co., New York (1929).
- (172): Wilson, J.A.: "The chemistry of leather manufacture", 2, Chemical Catal. Co., New York, (1929).
- (173): Wilson, J.A.: "Modern practice in leather manufacture", Reinhold Pu. Co., New York (1941).
- (174): Wood, G.C.: "Biochim. et biophys. acta", 15, 311 (1954).

(175): Zetloukal, J.: "Kozarství", 1, 15-25 (1971).

(176): Zermelo Pöhls, Roberto: Comentarios y comunicaciones personales (1973).

