

Hidrolización de cueros en azul para la obtención de producto recurtiente útil en las tenerías con bajo impacto ambiental

Hydrolyzation of tanned leather for the obtainment of a tanned product useful in tanneries with low environmental impact

COLCIENCIAS TIPO 1. ARTÍCULO ORIGINAL

RECIBIDO: JUNIO 6, 2014; ACEPTADO: JUNIO 26, 2014

Esperanza Bonilla Rodríguez
ebonilla@usc.edu.co

Sandra P. Castro, M.Sc
sacastro@usc.edu.co

Guillermo Garzón García, Ph.D
ggarzon@usc.edu.co

Universidad Santiago de Cali, Colombia

Resumen

Los retales curtidos obtenidos en las tenerías son desperdicios que, por su alto contenido en sales de cromo son muy tóxicos para el ser humano, los sistemas acuíferos y la flora vegetal. Con la finalidad de darles una disposición *adecuada* se ha utilizado una diversidad de métodos, la mayoría con muy pobre rendimiento. En esta investigación se aprovecha los retales sobrantes de cuero curtido (cuero en azul), para su posterior hidrolización en medios ácido y básico con fines de ser utilizado como recurtiente. El tiempo de hidrolizado se disminuye con el incremento del agente hidrolizante y a su vez se incrementa la cantidad de reactivo neutralizante a utilizar. La hidrólisis ácida genera un producto con menor porcentaje de cenizas, grasas y cromo, pero con un mayor porcentaje de proteína. La respuesta del recurtido con respecto a un producto comercial mostró acabados similares en color, tacto, llenado y calidad del recubrimiento; las características físicas del cuero tratado con el hidrolizado de colágeno cumplen con la normatividad vigente en las propiedades de tracción, desgarre y ruptura de flor. Con el aprovechamiento de los retales se brinda una metodología a bajo costo que contribuye al mejoramiento del medio ambiente y al proceso de obtención de cuero.

Palabras Clave

Retales; hidrólisis; colágeno; cuero; recurtido; medio ambiente

Abstract

By its high content of chromium salts the remnant of tanned leather are very toxic for human been, water systems and the environment. Several ways of deposition has been tried, most of them with poor results. In this research, that remnant is hydrolyzated in acidic and basic mediums and then can be used as tanning material. Hydrolyzation time decreases as hydrolyzant agent amount increases and neutralizing reagent amount increases. Acid hydrolysis gives a product with smaller percentage of ashes, grease and chromium but greater percentage of protein. The answer of the tanned leather with respect to a commercial product showed a finish product similar in color, tact, completeness and quality recover; the physical characteristics of leather treated with hydrolyzed collagen follow the actual regulations respect to traction, tearing and rupture properties. With the utilization of remnant tanned leather a methodology at low cost is offered that help to improve environment and the obtainment leather process.

Keywords

Tanned leather; hydrolysis; collagen; leather; re-tanning; environment.

I. INTRODUCCIÓN

La industria curtidora, especialmente a partir de la piel vacuna, *elabora cuero* para satisfacer diversas necesidades humanas; en consecuencia, genera una variedad de desecho del proceso productivo sólidos curtidos y no curtidos.

Aunque la industria del cuero no ha crecido como se esperaba para 2012 (Ibarra, 2013), en Colombia funcionan aproximadamente 800 empresas de curtiembre, la mayoría de ellas se caracteriza por tener un proceso productivo artesanal, ser microempresas y carecer de sistemas técnicos de control al riesgo y vigilancia de la salud de los trabajadores expuestos.

Uno de los procesos intermedios del tratamiento de las pieles es la recurtición; existe una gran variedad de productos utilizados en este proceso que se puede agrupar en productos catiónicos –tipo de sales metálicas como sales de cromo–, aniónicos –tipo extracto– (Sundar, Muralidharan, & Mandal, 2013), sintéticos de sustitución, acrílico orgánico o naturales (colágeno y enzimas) que influyen en la carga del cuero, mejorando la capacidad de teñido de la piel (Burkinshaw & Kitching, 1995; Mitchell & Ouellette, 1996, Haroun, 2005; Haroun & Mansour, 2008; Krishnamoorthy, Sadulla, Sehgal, & Mandal, 2013).

Los retales curtidos obtenidos en las tenerías son desperdicios que llegan a los botaderos de basura o son depositados en afluentes de los ríos. Por su alto contenido en sales de cromo son muy tóxicos para el ser humano, los sistemas acuíferos y la flora vegetal (Larsen, 2000).

Con la finalidad de dar una disposición *adecuada* a los retales se ha utilizado una diversidad de métodos para tratar dichos residuos, tales como colocarlos en rellenos o realizar una incineración en masa; también se ha intentado obtener fertilizantes a partir de estos residuos o hidrolizando el cuero, con muy pobre rendimiento (Mu, Lin, Zhang, & Zhu, 2003).

Este estudio propone la hidrólisis de los retales de curtición en medio ácido y alcalino, a bajo costo, para obtener colágeno que se pueda ser utilizado en el proceso de recurtición, con el fin de colaborar en dos vías con la industria del cuero: a través de la disminución de los desechos sólidos tóxicos al medio ambiente y del aprovechamiento, a bajo costo, de desperdicios en el proceso de recurtido. Para ello se evalúan las características que imprime el hidrolizado en las propiedades físicas del cuero.

II. METODOLOGÍA

A. Insumos

Los retales se obtuvieron de residuos sólidos (cuero curtido) de varias tenerías de Valle del Cauca (Colombia), considerados como desechos. Los reactivos utilizados: ácido nítrico (50%), hidróxido de sodio (50%) y ácido sulfúrico (93%) fueron de grado comercial. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

B. Hidrólisis del colágeno

Se pesaron 50 g de retal y se le agregaron 50 g de solución hidrolizadora; se dejó el tiempo necesario hasta que se obtuvo un hidrolizado homogéneo y sin fragmentos. Se midió el pH del hidrolizado (NTC 4654:1999) y luego se neutralizaron hasta conseguir un pH de 7.00 ± 0.20 . Se trabajó con ácido nítrico e hidróxido de sodio a diferentes concentraciones (25-45%) como posibles soluciones hidrolizadoras.

Se eligió el hidrolizado más apropiado teniendo en cuenta ciertas características tales como concentración, tiempo de hidrolización y gastos de reactivos, tanto en la etapa de recurtido como en la de neutralización.

Las variables de respuesta que diferenciaron los hidrolizados fueron porcentaje de sólidos totales (NTC 897, 1994), cenizas (NTC 4047, 2008), proteínas (NTC 347, 2013), grasas (NTC 668, 1973), cromo total (NTC 4181, 1997).

C. Recurtido

En un bombo, a nivel de laboratorio, se neutralizó el cuero curtido con bicarbonato de sodio utilizando verde bromocresol como indicador. Posteriormente, el hidrolizado de colágeno obtenido se diluyó a una concentración del 10% del peso total del cuero a recurtir y 150% del peso total del cuero en agua, formando una solución manejable que permitiera penetrar el producto en las fibras.

Cuando el bombo estuvo en funcionamiento, conjuntamente con el recurtiente, se adicionó un engrasante en la misma proporción. El recurtido se realizó por dos horas y luego se agotó con ácido fórmico por media hora, con el fin de fijar el recurtiente en el cuero; se escurrió y se dejó secar.

Paralelamente se recurtió cuero azul con recurtiente convencional (resino acrílico Tancril) aplicando las mismas

condiciones anteriores con el fin de establecer diferencias en las variables de respuesta del cuero con el recurtido del colágeno hidrolizado. También se estableció la respuesta física del cuero cuando se mezcló 50:50 de los recurtientes Tancril e hidrolizado de colágeno.

D. Variable de respuesta de los cueros

Se estableció diferencias de los cueros recurtidos convencionalmente y con el hidrolizado de colágeno. Cuantitativamente se estimó: tracción (NTC 1049, 1998), desgarrar (NTC 4575, 1998) y ruptura de flor (NTC 1042, 1998); cualitativamente se estimó el color, el tacto, el llenado y la calidad del recubrimiento.

III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A. Resultados de la hidrólisis de colágeno

Los retales de cuero se comportan como anfóteros ya que pueden ser hidrolizados tanto en un medio ácido como en un medio alcalino, obteniendo una gel homogénea verde, sin grumos, que cambia de color después del neutralizado.

Un hidrolizado de colágeno obtenido con NaOH precipita hidróxido de cromo, dando un color violeta en el hidrolizado al añadirle un ácido en cantidad estequiométrica para su neutralización. Por otro lado, un hidrolizado obtenido con ácido nítrico, después de su neutralización, precipita un óxido hidratado y el color final es un café intenso.

Los cambios de color del hidrolizado se presentan debido a los ligandos de los complejos de cromo en solución; con los ácidos reacciona dando soluciones que contienen el catión $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ y con las bases se forman los iones CrO_2^- y $\text{Cr}(\text{OH})^+$ (Mu, Lin, Zhang, & Zhu, 2003).

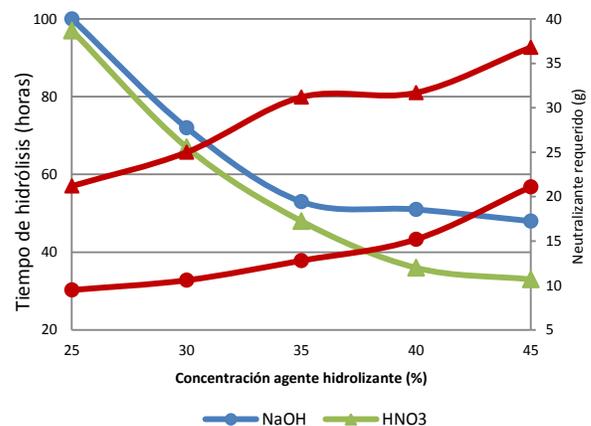
La Figura 1 relaciona las concentraciones del agente hidrolizante contra las horas de hidrolización y los gramos de reactivo neutralizante requerido. Se observa que al aumentar la concentración del agente hidrolizante, aumentan los gramos del reactivo neutralizante, debido que para llegar al punto de equilibrio (pH neutro) también se requiere una cantidad proporcional del reactivo neutralizante (líneas rojas), pero baja el tiempo de hidrolización (líneas verde y azul); esto se debe a que se cuenta con una solución más saturada que conlleva a una hidrólisis más rápida.

Con el incremento del agente hidrolizante disminuye el

porcentaje de sólidos totales ocasionado, posiblemente por la formación de compuestos con bajos puntos de ebullición que fácilmente pueden ser evaporados durante la determinación de la humedad.

La concentración de base y ácido que optimiza el tiempo de hidrolizado es de 35% y 40%, requiriendo 53 y 36 horas respectivamente. Si las condiciones industriales lo permiten se sugiere trabajar a 30%, tanto de la base, como del ácido, de tal manera que la cantidad del agente neutralizante a necesitar sea menor, aunque el tiempo del proceso de hidrólisis prácticamente se duplique.

Figura 1. Comportamiento de la hidrólisis ácida - básica de retales para la obtención de recurtiente natural



Nota. Neutralizante para hidrolizado con NaOH es H_2SO_4 al 93%; hidrolizado con HNO_3 es NaOH al 50%.

Tabla 1. Resultados de las pruebas químicas de los recurtientes naturales

Variable	Hidrolizado de colágeno obtenido con	
	NaOH	HNO_3
Cenizas	45%	31%
Grasas	1.06 %	0.054 %
Nitrógeno	9.19 %	10.1%
Proteína (factor 5.51)	50.6%	55.6 %
Cromo	1.43 %	0.85%
Sólidos totales	48.0%	48.5%

Los recurtientes obtenidos por hidrólisis básica presentan menos compuestos volátiles con respecto a los obtenidos con HNO_3 , evidenciado en las diferencias de 3 y 17.5 % entre el contenido de cenizas y de sólidos totales (ver Tabla 1). Se estima que los compuestos volátiles pueden estar constituidos por especies nitrogenadas dado que el contenido de nitrógeno total es ligeramente mayor en el recurtiente obtenido con HNO_3 .

El hidrolizado con NaOH presenta un valor relativamente alto de grasas comparado con los resultados obtenidos con el colágeno de HNO₃. Durante la hidrólisis con NaOH parte de la grasa se saponifica, mientras que otra parte queda libre; por otro lado, en la hidrólisis con HNO₃ el porcentaje de grasa es bajo, dada la naturaleza del ácido que tiende a eliminar o cortar la grasa presente en el hidrolizado.

En los resultados de cromo total, se observa que los porcentajes del hidrolizado de colágeno con NaOH, presentan una diferencia de 0.58 unidades con respecto al HNO₃; estos resultados se pueden ver afectados debido a que durante la neutralización de los hidrolizados, se requiere mayor cantidad de reactivo neutralizante para el HNO₃ (25 g), que para la neutralización del hidrolizado con NaOH (10.6 g); estas cantidades interfieren en la disminución de cromo debido a la formación de sales que pueden afectar los resultados finales.

B. Características de los cueros recurtidos

Los tres tipos de cueros recurtidos con sus respectivos recurtientes presentan, en general, un recurtido satisfactorio con buen llenado y aumento de espesor.

A los recurtidos con colágeno obtenido con NaOH y del recurtiente comercial Tancril se les puede sentir o palpar la suavidad de la flor, la firmeza y la disminución de marcas. En el recurtido con el colágeno de HNO₃ sucede lo mismo, pero la flor presenta un aspecto más sedoso y además los poros de la piel se observan más cerrados.

Los cueros recurtidos presentan ligeras diferencias en los colores finales a la recurtición, que van desde un blanco hasta un color beige. Estos colores pueden afectar los acabados finales, es por esto que el curtidor debe seleccionar el recurtiente apropiado dependiendo de si se requieren tonos claros –recurtiente con NaOH– u oscuros –recurtiente con HNO₃–. Se ha comprobado que los recurtidos con colágeno de HNO₃ tienden con el tiempo a presentar un color amarillo.

La Tabla 2 muestra, a manera de ejemplo, los resultados de desgarre, tracción y ruptura de flor para cuero capellada tratados con los tres recurtientes.

Los resultados se encuentran dentro de los parámetros estipulados en la Norma Técnica Colombiana NTC 2216: 2004; consistencias similares fueron obtenidas con los otros tipos de cueros.

Tabla 2. Comparación de las características físicas de cuero recurtido con resina comercial e hidrolizados de colágeno

Desgarre Recurtiente	Calibre (mm)	Resistencia al desgarre (N/cm)	Tracción		Dirección	Ruptura de flor	
			Resistencia a la tracción (DaN/cm ²)	% de elongación		Alargamiento (mm)	Fuerza (Nw)
Colágeno (NaOH al 30%)	1.6	81.6	150.2	96.0	ancho	13.4	648
			281.7	84.0	largo		
Colágeno (HNO ₃ al 30%)	1.7	86.0	159.7	104.0	ancho	14.1	641
			291.3	66.0	largo		
Tancril	1.6	103.2	215.4	134	ancho	13.9	651
			203.4	80	largo		

Datos para cuero capellada.

Uno de los objetivos del recurtido es llenar el cuero, es decir, darle más calibre. El aumento en calibre de un cuero curtido a recurtido es de 2mm a 3mm, para los cueros trabajados se obtuvo un incremento cercano a 2mm. En particular los datos reportados en la Tabla 2, correspondientes al cuero capellada, que es el más usado en la elaboración del calzado, el calibre debe estar entre 1.4 a 1.6 mm (NTC 2216, 2004).

El recurtiente de hidrolizado de colágeno obtenido con HNO₃ presenta un calibre ligeramente mayor de 1.7 mm comparado con los obtenidos con los otros recurtientes (1.6 mm).

Observando los valores de la Tabla 2, con respecto al desgarre, se puede decir que el Tancril le imparte una mayor resistencia al desgarre (103 N/cm), comparado con las muestras recubiertas con colágeno obtenido de NaOH y HNO₃ (81.6 y 86 N/cm respectivamente); sin embargo, ambas se encuentran dentro del rango establecido por la normatividad (NTC 2216, 2004).

Aunque las pruebas de tracción para todos los ensayos cumplen la normatividad vigente (NTC 1049, 1998) presentan respuestas diferentes entre los cueros tratados con Tancril con respecto a los tratados con el hidrolizado de colágeno; estos últimos presentan una mejor respuesta a

lo largo mientras que el producto comercial lo hace hacia lo ancho. Un incremento del 29% de la tracción a lo largo fue obtenida en los cueros que se enriquecieron con una mezcla 50:50 del recurtiente acrílico y del hidrolizado de colágeno sin cambios significativos de la tracción a lo ancho, evidenciado una mejora de la resistencia del tejido fibroso.

Los tres recurtidos imparten una buena ruptura de flor al cuero; la normatividad exige un valor superior a 7.0, el colágeno con HNO₃ imprime un valor ligeramente mayor con respecto a los otros dos.

Los valores de desgarre y tracción para el cuero tratado con los hidrolizados ácido y alcalino pueden mejorarse en la medida que el agente hidrolizado presente una menor cantidad de iones producto del proceso de hidrólisis y posterior neutralización, para ello es necesario optimizar la cantidad de retal vs la cantidad de agente hidrolizante a utilizar y la temperatura del medio, parámetros que no fueron tenidos en cuenta en este estudio.

C. Comparación de costos

La recurtición de 100 cueros de 3.5 Kg promedio por cuero requiere 35 Kg de recurtiente. Los costos para la obtención del hidrolizado de colágeno con NaOH y HNO₃ es 8.75 y 7.4 veces inferior al valor del recurtiente comercial (Tancril) lo que hace prometedor la utilización de recurtientes naturales tanto que se disminuye la contaminación debida a retales y a la facilidad de adquisición de reactivos para obtener el hidrolizado.

En resumen, los impactos logrados en esta investigación son de carácter económico, ambiental y técnico.

IV. CONCLUSIONES

Es posible utilizar el comportamiento anfótero del colágeno de proteína (retal de cuero) para obtener por hidrólisis ácida o básica un material gelatinoso utilizable en la recurtición del cuero, con las calidades de desgarre, tracción y ruptura de flor exigidas por la normatividad. Las respuestas sensoriales de suavidad y llenado no difieren significativamente de las obtenidas con el recurtidor comercial.

La utilización de hidrolizado ácido o básico dependerá de los acabados a darle al cuero; se recomienda la utilización de hidrolizados básicos para acabados claros y ácido para tonos oscuros.

Esta nueva metodología de recurtido abre un gran panorama de investigaciones, tanto que contribuyan a la disminución de la contaminación debida a los retales, como a la búsqueda de parámetros que optimicen la hidrólisis como son: temperatura, otras fuentes ácidas, básicas, enzimáticas o mezcla de productos comerciales con productos naturales que mejoren las propiedades físicas del cuero.

V. REFERENCIAS

- Burkinshaw, S., & Kitching, L. (1995). Further Studies of the Use of Chitosan in the Dyeing of Full Chrome and Heavily Retanned Leather with Anionic Dyes. *Dyes and Pigments*, 27(1), 17-34
- Haroun, A. (2005). Evaluation of modified leather dyeing technique using black dyestuffs from the economical view. *Dyes and Pigments*, 67(3), 215-221
- Haroun, A., & Mansour, H. (2008). New approaches for the reactive dyeing of the retanned carbohydrate crust leather. *Dyes and Pigments*, 76(1), 213-219.
- Ibarra, G. (2013). La cadena de cuero en el año 2012. *Revista Alcolcur*, (25), 9-15.
- Krishnamoorthy, G., Sadulla, S., Sehgal, P., & Mandal, A. (2013). Greener approach to leather tanning process: D-Lysine aldehyde as novel tanning agent for chrome-free tanning. *Journal of Cleaner Production*, 42, 277-286.
- Larsen, R. (2000). Experiments and observations in the study of environmental impact on historical vegetable tanned leathers. *Thermochimica Acta*, 365(1-2), 85-99
- Mitchell, J. & Ouellette, D. (1996). Enzymes in retanning for cleaner blue stock. *J. Am. Leather Chem. Ass.*, 92(8), 255-259.
- Mu, C., Lin, W., Zhang, M., & Zhu, Q. (2003). Towards zero discharge of chromium-containing leather waste through improved alkali hydrolysis. *Waste Management*, 23(9), 835-843.
- NTC 1042. (1998). *Determinación de la distensión y resistencia de la capa flor en el ensayo de estallido con esfera*. Bogotá, Colombia: Icontec
- NTC 1049. (1998). *Determinación de la resistencia a la tracción y del porcentaje de elongación*. Bogotá, Colombia: Icontec
- NTC 2216. (2004). *Cuero de ganado bovino para la fabricación de calzado. Especificaciones*. Bogotá, Colombia: Icontec
- NTC 347. (2013). *Determinación del contenido de nitrógeno*. Bogotá, Colombia: Icontec
- NTC 4047. (2008). *Determinación de cenizas sulfatadas totales y cenizas sulfatadas en agua*. Bogotá, Colombia: Icontec
- NTC 4181. (1997). *Determinación de cromo total. Métodos espectrométricos de absorción atómica*. Bogotá, Colombia: Icontec
- NTC 4575. (1998). *Determinación del desgarre*. Bogotá, Colombia: Icontec
- NTC 668. (1973). *Determinación de los contenidos de grasa y fibra cruda*. Bogotá, Colombia: Icontec

NTC 897. (1994). *Determinación del contenido de sólidos*. Bogotá, Colombia: Icontec

Sundar, V., Muralidharan, C., & Mandal, A. (2013). Eco-benign stabilization of skin protein—Role of *Jatropha curcas* oil as a co-tanning agent. *Industrial Crops and Products*, 47, 227- 231

VI. CURRÍCULOS

Esperanza Bonilla Rodríguez. Tecnóloga Química, Universidad del Valle; Química Universidad Santiago de Cali. Experiencia investigativa en la industria de curtiembres.

Guillermo Garzón García. Químico Universidad Nacional de Colombia; M.Sc. Purdue University, Estados Unidos; Ph.D. Northwestern University, Estados Unidos; Posdoctorado Texas A&M University, Estados Unidos; Especialista en Administración de la Calidad Total y la Productividad, Universidad del Valle, Colombia. Profesor de Dedicación Exclusiva de la Facultad de Ciencias Básicas, Programa de Química, Universidad Santiago de Cali. Amplia experiencia investigativa en Síntesis Inorgánica, Química Organometálica y Aseguramiento de la Calidad. Líder del Grupo de Investigación en Aseguramiento de la Calidad, GIASCA; pertenece al grupo de Investigación en Biotecnología, Medio Ambiente y Catálisis, GIBMACA y al Grupo de Estudio en Química Inorgánica y Supramolecular, GEQUIS. Coordinador del Centro de Investigaciones en Ciencias Básicas, Ambientales y Desarrollo Tecnológico, CICBA.

Sandra P. Castro Narváez. Química y Magister en Ciencias (Química Analítica) de la Universidad del Valle. Profesora de Dedicación Exclusiva de la Facultad de Ciencias Básicas, Programa de Química, Universidad Santiago de Cali. Líder del Grupo de Investigación en Electroquímica y Medio Ambiente (GIEMA).