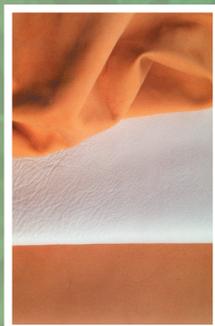


# Manual de Buenas Prácticas Ambientales para la Curtiembre en Centroamérica

Financiado por la Environmental Protection Agency  
bajo el Acuerdo Cooperativo X4 – 83254501 – 0

## 2006



### *Acerca de esta publicación*

Esta publicación y el trabajo descrito en ella fueron financiados por la Agencia de Estados Unidos para el Desarrollo Internacional (USAID), a través de un convenio interinstitucional entre esta agencia y la Agencia de Estados Unidos para la Protección Ambiental (USEPA), en apoyo a la agenda de la Comisión Centroamericana de Ambiente y Desarrollo (CCAD), en el contexto de CONCAUSA, la declaración Conjunta entre Centroamérica y Estados Unidos (Miami, octubre de 1994) sobre la conservación del ambiente en Centroamérica.

Las opiniones e ideas presentadas aquí no son necesariamente respaldadas por USAID, USEPA o CCAD, ni representan sus políticas oficiales.

## Participantes en la elaboración del manual

---

*Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA)*

**Coordinadora Regional**

Pamela Teel  
Teel.pam@epamail.epa.gov

**Coordinador y revisión**

Alberto Korgi  
Korgi.al@epamail.epa.gov

*CIATEC, A.C.*

**Coordinador del proyecto**

Enrique Kato  
ekato@ciatec.mx

**Dirección conceptual**

Pablo Humberto Ramírez  
Pablo.h.r@hotmail.com

**Consultores**

Walter Valeriano Acevey  
wvaleria@ciatec.mx  
Benjamín Aguilar Ruíz  
baguilar@ciatec.mx  
Alejandra Rivera Trasgallo  
arivera@ciatec.mx

**Apoyo editorial**

Raúl Pacheco  
rpacheco@ciatec.mx

**Diseño editorial y portada**

Azucena Carballo  
acarball@ciatec.mx

## Índice

---

<i>Presentación</i>	4
<i>Cómo utilizar este manual</i>	5
<i>Tema 1</i>	7
Producción más limpia	
<i>Tema 2</i>	11
Uso eficiente del agua	
<i>Tema 3</i>	17
Conservación de la piel	
<i>Tema 4</i>	20
Remojo con bactericidas biodegradables	
<i>Tema 5</i>	23
Inmunización de pelo	
<i>Tema 6</i>	27
Recirculación de baños de pelambre	
<i>Tema 7</i>	30
Desenclado con CO <sub>2</sub>	
<i>Tema 8</i>	33
Pickle sin sal	
<i>Tema 9</i>	36
Recirculación directa de baños de cromo	
<i>Tema 10</i>	40
Recirculación indirecta de baños de cromo	
<i>Tema 11</i>	44
Curtido de alto agotamiento	
<i>Tema 12</i>	48
Precipitación y resuso de cromo	
<i>Tema 13</i>	52
Buenas prácticas de recurtido	
<i>Tema 14</i>	56
Buenas prácticas de teñido	
<i>Tema 15</i>	59
Buenas prácticas de engrase	
<i>Tema 16</i>	62
Acabados acuosos	
<i>Tema 17</i>	67
Casos de éxito	
<i>Bibliografía y sitios de interes</i>	75

## Presentación

---

En abril de 2005 la Oficina de Asuntos Internacionales de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos de América, convocó a la presentación de propuestas para el "Desarrollo y Difusión de un Manual de Buenas Prácticas Ambientales para la Industria del Curtido en Centroamérica" que pudiesen ser financiadas con recursos económicos Federales.

La propuesta presentada por CIATEC, A.C., centro de investigación tecnológica ubicado en la Ciudad de León, en México, fue aceptada y se inició el proyecto que llevó a elaborar el presente Manual que ahora se presenta para su difusión en el taller que se realiza en la Ciudad de San Salvador del 11 al 13 de septiembre de 2006.

Este Manual se desarrolló bajo auspicio de la Agencia de Estados Unidos para el Desarrollo Internacional (USAID), dentro del Programa Ambiental Regional para Centroamérica (PROARCA), para fomentar el sector privado el uso de prácticas y tecnologías menos contaminantes, y bajo un convenio institucional entre USAID y la EPA. CIATEC diseñó y elaboró el manual con el financiamiento otorgado bajo el Acuerdo Cooperativo X4 - 83254501-0 firmado con la EPA.

La atención de la EPA en este tema, surge del hecho de que la curtiduría es un sector industrial que ha venido creciendo en Centroamérica, al grado de que en Guatemala, El Salvador y Nicaragua, representan un de los sectores más productivos. Por otra parte, la característica de esta industria es su alto consumo de agua y las elevadas cargas contaminantes residuales de este proceso.

Normalmente, las aguas residuales del proceso no son tratadas y los residuos sólidos no son manejados adecuadamente; todo ello redundando en un impacto ambiental importante de la actividad, que puede ser evitado o minimizado a través de mejores prácticas ambientales en la curtiembre.

Adicionalmente, la incorporación de esas "buenas prácticas ambientales" se traduce en un mejor manejo de los recursos económicos de las empresas, y por ello pueden ser un factor relevante de incremento de competitividad del sector.

El proyecto aprobado por la EPA, abarca el desarrollo de un taller basado en el contenido y diseño del manual, y que va dirigido no solo al personal de la curtiembre de Guatemala, República del Salvador, Nicaragua, Costa Rica y Panamá, sino además a personal de los Centros Nacionales de Producción más Limpia de esos países. Se espera que este personal técnico preparado para apoyar a la industria a producir en forma más "limpia", fortalezca su conocimiento del proceso de curtido y las oportunidades de mejora que se pueden realizar en sector.

En ese sentido, la contribución de la Comisión Centroamericana de Ambiente y Desarrollo (CCAD), integrada por el Consejo de Ministros de Ambiente de Centroamérica, ha sido fundamental para la organización del taller y la vinculación de industriales y los Centros Nacionales de Producción más Limpia.

## Cómo utilizar este manual.

---

El texto que el lector tiene en sus manos es el producto de varias décadas de experiencia en materia de minimización de impactos ambientales de la industria de la curtiembre. Ha sido escrito por expertos en la materia que han probado en diversas ocasiones las estrategias aquí descritas con resultados exitosos. Las tecnologías propuestas, las mejores prácticas mencionadas y los procesos sugeridos han sido cuidadosamente seleccionados para ajustarse a las condiciones particulares que se tienen en los países de la región de Centroamérica. Aunque existen muchas medidas sencillas de mejora que surgen de la experiencia y el sentido común, en este manual no se abordan y la atención se centra en cambios tecnológicos de proceso.

Este manual está dirigido a:

- \* Personal operativo de las curtiembres
- \* Gerentes y jefes de producción de las empresas curtidoras
- \* Especialistas y técnicos en producción más limpia
- \* Académicos y estudiosos de los temas relacionados con curtiduría y medio ambiente

### *¿Cuál es la estructura del manual?*

En la primera parte, el capítulo 1 inicia con un bosquejo de lo que es la producción más limpia y las ventajas competitivas que la empresa obtiene mediante su implementación. El capítulo 2 aborda una visión integral del manejo del agua en el proceso de curtido. El uso del agua es un aspecto ambiental crucial en la curtiembre, pero también una de las áreas de más fácil oportunidad para iniciar una producción más limpia; a través del capítulo se intenta mostrar panorámicamente cómo se puede reducir el consumo de agua en el proceso y, a través de ello, disminuir los costos del tratamiento de las aguas y colocar a la empresa en una mejor posición para cumplir con las obligaciones de la normatividad ambiental de su país.

Los siguientes capítulos preparan el camino para el curtidor y/o el experto en producción más limpia: se describen 14 tecnologías limpias, que forman parte de las mejores prácticas utilizadas en tenerías de clase mundial para la manufactura de cuero. Es prioritario recordar que estas mejores prácticas están dirigidas a producir pieles curtidas de la mejor calidad con los métodos más adecuados para minimizar el deterioro ambiental.

A partir de capítulo 3 y hasta el 12, se abordan en secuencia de etapas del proceso de curtido, las mejores tecnologías disponibles y aplicables en la etapa de ribera. Del capítulo 13 al 16, cada uno aborda las etapas sucesivas de proceso posteriores al curtido, es decir, de wet blue en adelante o etapa de acabado.

El abordaje en cada uno de los capítulos, se sigue la misma secuencia:

- \* **Objetivos del proceso (o etapa)**
- \* **Objetivo de las buenas prácticas**
- \* **Fundamento teórico del proceso**
- \* **Procedimientos estándares de operación**
- \* **Desventajas ambientales de los métodos comunes**
- \* **Tecnología limpia sugerida**
- \* **Procedimiento de uso sugerido**
- \* **Equipo sugerido para las buenas prácticas**
- \* **Comentarios adicionales**

En el capítulo 17 se ilustran algunas experiencias exitosas y una prospección de la aplicación de esas tecnologías en el mundo, en línea con los conceptos de Producción Más Limpia (P+L), en los cuales se destacan las estrategias para minimizar la contaminación manteniendo los niveles de competitividad. En Producción Más Limpia, se hace una reconciliación entre la protección ambiental y el desarrollo económico, demostrando que es posible tener empresas sustentables.

Finalmente, se proporcionan algunas fuentes bibliográficas para referencia y sitios de Internet para el lector que desee revisar algún documento a mayor profundidad.

### *¿Cómo utilizar el manual?*

El diseño del manual presupone un conocimiento superficial o preliminar de los conceptos de producción de piel curtida.

\* Si el lector está familiarizado a profundidad con las nociones del proceso de curtido, encontrará de utilidad omitir la lectura de las secciones de "fundamento del proceso" y "procedimientos estándares de operación", para ir directamente a las secciones que describen las tecnologías limpias.

\* Es recomendable adquirir una visión global de la producción más limpia y por ello se recomienda que inicie la lectura desde los capítulos 1 y 2. A partir de ahí, podrá abordarse la lectura siguiendo el orden propuesto o bien de acuerdo a las etapas de proceso que le resulte más interesante al lector.

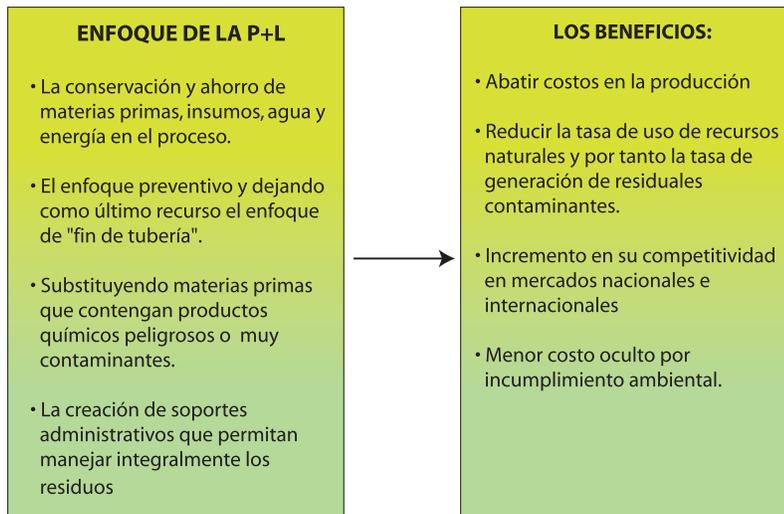
Esperamos que este manual contribuya al fortalecimiento de una industria curtidora Centroamericana económicamente exitosa, productiva y ambientalmente sustentable.

## Tema 1. Producción más limpia (P+L)

La competitividad exigida en un mercado global a las empresas, impone la búsqueda de mayor eficiencia en los procesos de producción. Por otra parte, las regulaciones ambientales de cada país presionan a las empresas a adoptar procesos menos contaminantes; esto es especialmente cierto en la curtiembre.

¿Se pueden conciliar ambos aspectos? La respuesta es afirmativa y se encuentra en la estrategia de Producción más Limpia (P+L):

"La **producción más limpia** es la aplicación continua de una estrategia ambiental preventiva e integral, a procesos, productos y servicios, para incrementar la ecoeficiencia y reducir los riesgos para la salud humana y el ambiente" (EPA, 2000)



Todo ello se traduce en un menor impacto al ambiente y la salud de las personas, pero también en reducción de costos de la producción gracias a una mayor eficiencia. Por lo tanto, la Producción más Limpia conlleva dos conceptos integrados: el ambiental y el económico.

Un ejemplo de los beneficios que se puede lograr con el enfoque de la producción más limpia, se tiene en el ahorro de energía. Considerando lo que cuesta a la industria el consumo de energía para su operación, existe una gran oportunidad económica en la aplicación de medidas y cambios tecnológicos para disminuir ese consumo. El tema de la energía es probablemente el que es más fácil de llevar a cabo y el que reporta beneficios a las empresas en períodos de tiempo sumamente cortos.

La implementación de acciones y estrategias para una P+L, hace que la producción industrial tienda a ser más sustentable en el largo plazo, mientras que permite a las empresas lograr ahorros significativos en el corto plazo. En otras palabras, la producción más limpia es la respuesta a la pregunta de cómo obtener mayor competitividad a la vez que se logra un mejor desempeño ambiental. La P+L puede reducir costos de producción sin lugar a dudas, y en algunos casos puede incluso generar ganancias.

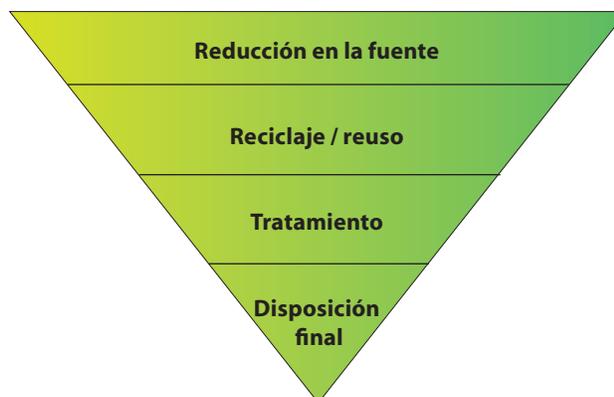
¿Cómo se logra implementar una producción más limpia? Existen una serie de acciones posibles que van desde las más sencillas, muchas de ellas basadas en la aplicación del sentido común con una idea de mayor orden y limpieza, hasta medidas que suponen la adquisición de tecnologías específicas mediante ciertos montos de inversión.

Es importante aclarar que se trata de acciones y/o tecnologías preventivas y no de acciones que controlan la contaminación después de que ocurre.

**Cambiar la pregunta:**  
 "¿qué hacemos con los residuos?"

**Por ésta otra:**  
 "¿qué podemos hacer para no generarlos?"

Aún así, en todo proceso industrial será casi inevitable producir cierta cantidad de residuos que deben ser dispuestos en algún lugar. El enfoque de producción más limpia sigue el modelo que se muestra a continuación:



Lo que nos dice ese modelo, es que se trata de enviar a disposición final solo lo que no hubiese sido posible reducir, reusar, reciclar o tratar, y que las opciones de manejo para cada residuo deben ser en ese orden mostrado en la pirámide. Existen muchos ejemplos de esto y normalmente se dan porque en cuanto las personas encuentran que los residuos tienen un valor económico, en ese momento los "residuos" dejan de ser mal manejados.

La responsabilidad de la empresa debe ser un buen manejo de los residuos tanto por las ventajas ambientales que ello produce para la sociedad, como por los beneficios económicos que le reporta hacerlo. Residuos como los recortes de cuero, pueden ser utilizados por pequeños fabricantes de artículos artesanales; la raspa y polvo de pulida pueden ser utilizados como fuente de alimento para aves de corral cuando se someten a un tratamiento de eliminación del cromo; el descarte residual, es una excelente fuente de grasas y proteínas utilizables en la producción de jabones y en la fabricación de fertilizantes respectivamente; el proceso de pelambre realizado por "inmunización" (capítulo 5), permite la recuperación de pelo completo para la producción de fertilizantes.

Un ejemplo de medidas sencillas para una producción más limpia es el siguiente: cuando se utilizan mangueras para servir agua en un tambor, la simple instalación de una válvula al final de la manguera, permite evitar el desperdicio del volumen de agua que queda en la manguera. Mediante el control de esos pequeños volúmenes, se pueden acumular importantes cantidades de agua al mes, al año, y a largo plazo.

Por otra parte, están las medidas de cambio tecnológico en el proceso de producción, a las cuales podemos agrupar bajo el concepto de tecnologías limpias. Veamos algunos ejemplos, pero partamos primero de una visión de las etapas de curtido y los problemas ambientales que ocasionan. En el primer cuadro de la página siguiente, se muestran esquemáticamente el proceso de curtido por etapas; se trata de un proceso idealizado solo para fines didácticos.

En el cuadro se puede ver rápidamente donde se encuentran los principales puntos de atención por el problema de contaminación que se genera y se da una idea de la presión que las autoridades ambientales en México ejercen sobre los empresarios curtidores (recordemos que la presión de la autoridad ambiental también tiene un costo muy importante para la curtiduría)

¿Qué tienen en común las acciones de sentido común y las tecnologías limpias de proceso?

Ambas contribuyen a lograr una producción más limpia. Tal como hemos dicho, se trata de acciones preventivas y podemos clasificarlas de acuerdo al modelo de jerarquías de pirámide invertida que se muestre más adelante.

Cuadro 1.

Sector curtidor: matriz de necesidades

	Entradas			Salidas			Presión autoridades		
	Agua	Químicos	Energía	Efluentes	Residuos	Emissiones	Corto	Mediano	Largo
REMOJO	●		●	● Salinos	● Sal		SAPAL		
ENCALADO - PELAMBRE	●	●	●	● Sulfuros	● Lodos y polvo		Profepa SAPAL		
DESCARNADO			●	● Descame			Profepa		
LAVADO	●		●	● DQO			SAPAL		
DESENCALADO	●		●	● ST			SAPAL		
PICKLE - CURTIDO	●	●	●	● Cromo	●		Profepa SAPAL		
RTE		●	●	● Recorte y raspa	● COV's HC PST		Profepa SAPAL	Mpio.	Profepa
LAVADO			●	●			SAPAL		
ACABADO EN SECO		●	●		● COV's			Mpio.	Profepa
PROCESO TOTAL	●	●	●	●	●	●			

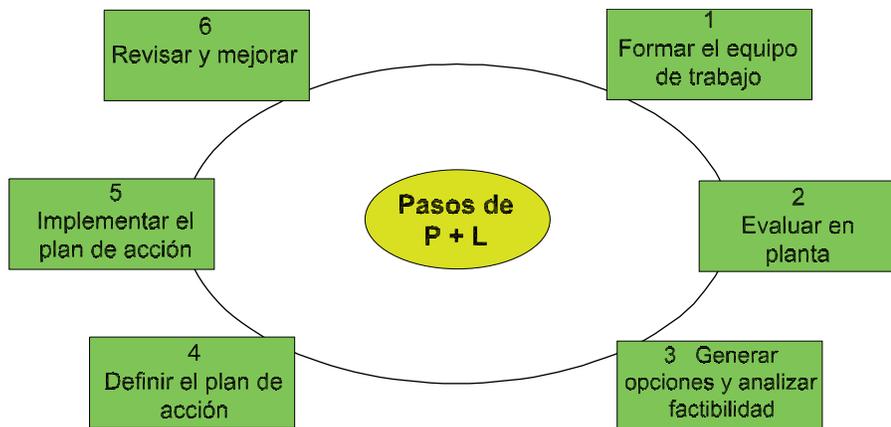
Necesidad principal:
Ahorro de agua; descargar al drenaje sin costos por carga contaminante por cloruros y conductividad
Ahorro de agua; ahorro de químicos; descargar al drenaje sin costos por carga contaminante por DQO y sulfuros; disposición autorizada de
Disposición autorizada de descames
Ahorro de agua; descargar al drenaje sin costos por carga contaminante por sólidos y cansé.
Ahorro de agua; descargar al drenaje sin costos por carga contaminante por sólidos y conductividad.
Ahorro de agua; ahorro de químicos; descargar al drenaje sin costos por carga contaminante por DQO y cromo.
Ahorro de químicos; controlar emisiones COV's
Descargar al drenaje sin costos por carga contaminante por DQO.
Ser más competitivos; disposición autorizada de envases; controlar emisiones de COV's; sustituir productos base solvente

En el cuadro anterior se puede ver que la etapa de wet blue (hasta curtido) es la que produce mayores volúmenes de aguas residuales que pueden contener residuos como cromo, ácidos y lodos con sulfuros o con sulfhidratos. En otras palabras, las aguas residuales pueden llevar lo que los químicos llaman residuos peligrosos, cargas elevadas de materia orgánica y una enorme cantidad de sólidos suspendidos o incluso trozos de materiales sólidos.

Todos esos residuos van a generar dos clases de problemas: obstrucciones en los sistemas de drenajes municipales y problemas de contaminación de las aguas en arroyos, ríos, embalses y suelos. Cuando las ciudades tienen una planta de tratamiento de sus aguas, el manejo inadecuado de las aguas residuales de la curtiduría puede incluso amenazar seriamente el buen funcionamiento de esas plantas pues los residuos peligrosos "intoxican" los sistemas biológicos de los que depende que la planta haga un buen tratamiento del agua.

¿Cómo implementar un programa de producción más limpia?

Obviamente, la implementación de una producción más limpia no ocurre como una secuencia aleatoria de la adopción de buenas prácticas; más bien, se requiere de un esfuerzo sistemático, planeado y ordenado de acciones que conduzcan a tal fin. A continuación, presentamos el modelo de implementación de un programa de P+L, tomado de CEGESTI, 2001:



Algunas indicaciones generales al diagrama anterior son las siguientes:

1. El equipo debe ser interdisciplinario y formado con elementos de distintas áreas de la empresa
2. La evaluación se apoya con diagnósticos, balances de materia y monitoreos.
3. Las opciones se analizan no solo desde el punto de vista ambiental, sino también financiero y, por supuesto, técnico.
4. El plan debe definir responsables
5. Es conveniente iniciar de inmediato con las medidas de bajo costo para incentivar y motivar al personal
6. Este paso permite entrar en un círculo de mejora continua y renovar el trabajo de P+L

En resumen, podemos decir que en la producción más limpia se cumple la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \text{Ecoeficiencia} &= \text{disminución de costos ambientales} \\ &+ \\ &\text{productividad} \\ \text{Ecoeficiencia} &= \text{competitividad} \end{aligned}$$

## Tema 2. Uso eficiente del agua

Pablo Humberto Ramírez pablo.h.r@hotmail.com

Enrique Kato Miranda ekato@ciatec.mx

Benjamín Aguilar Ruíz baguilar@ciatec.mx

### Introducción.

El agua y su uso eficiente es uno de los temas centrales en las estrategias de Producción más Limpia. Este capítulo se dedica de manera específica y global al tema del uso del agua en la curtiembre, lo cual es relevante dado que se trata de una industria que usa intensivamente el agua y también genera grandes cantidades de aguas residuales con altas cargas de contaminantes.

El primer punto, y el más importante en una investigación dentro de los departamentos de la tenería, es el estudiar proceso por proceso del uso del agua. Esta investigación debe ser llevada a cabo por los responsables de la producción de cuero ó en colaboración con los técnicos de los Centros Nacionales de Producción más limpia.

El uso más conciente del recurso agua en la curtiembre, debe considerarlo como un excelente agente de limpieza y además como un reactivo verdadero, considerando su precio por  $m^3$  y sus posibilidades para reuso.

El trabajo técnico se debe orientar a lograr que el personal sea más responsable y sensible en los procesos de rivera y los problemas que ocasionan las aguas residuales no tratadas vertidas a arroyos, presas o al suelo.

Los esfuerzos para mejorar los flujos de agua contaminada se pueden llevar a cabo de dos maneras:

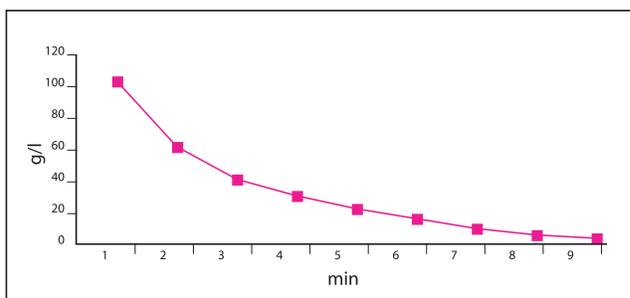
1. Una disminución de contaminación orgánica en particular y la separación de flujos contaminantes tóxicos, por medio de reciclaje ó re-uso de las cargas más pesadas como el encalado y el curtido.
2. Una disminución de volumen de agua en los enjuagues.

Un dato general muy interesante, es que en León, México, una tenería promedio utiliza entre 12 y 20  $m^3$  de agua por tonelada de pieles saladas verdes, mientras que en la evaluación del funcionamiento de dos tenerías que se realizó en 2004 en dos países de Centroamérica, el mismo personal de CIATEC determinó que sus consumos estaban por arriba de 64  $m^3/t$  piel salada verde. Los consumos mayores de 60  $m^3/t$ , se consideraban normales en la década de los ochentas según consta en los trabajos publicados por el Programa Ambiental de las Naciones Unidas.

El ahorro de agua limpia se puede hacer en cada uno de las etapas de proceso de curtiduría. Se ha hecho un esfuerzo muy particular para reciclar flotas en el tratamiento de la piel y así se han reducido considerablemente las descargas. En los estudios hechos en estos puntos mostraron que mucha del AGUA evacuada no se utilizó por sí misma. Las flotas de enjuague son llevadas comúnmente en continuo, esto es, la admisión del agua y la evacuación son simultáneas. A mayor tiempo de enjuague, mayor consumo de agua, y la mayor parte del agua no se usa eficientemente.

La siguiente curva demuestra que el sistema de enjuague se vuelve muy ineficiente después de la reducción del 50 % de sales: se requiere mucha agua más para lograr reducciones sucesivas de sales.

**Curva del tonto: eliminación de sales en el agua de enjuague vs. tiempo de enjuague**



La eliminación del residuo (g/l) es rápida durante los primeros 20 minutos y luego muestra un abrumador retardo de eliminación de residuos los siguientes 30 minutos. Es perfectamente inútil continuar la operación por más tiempo.

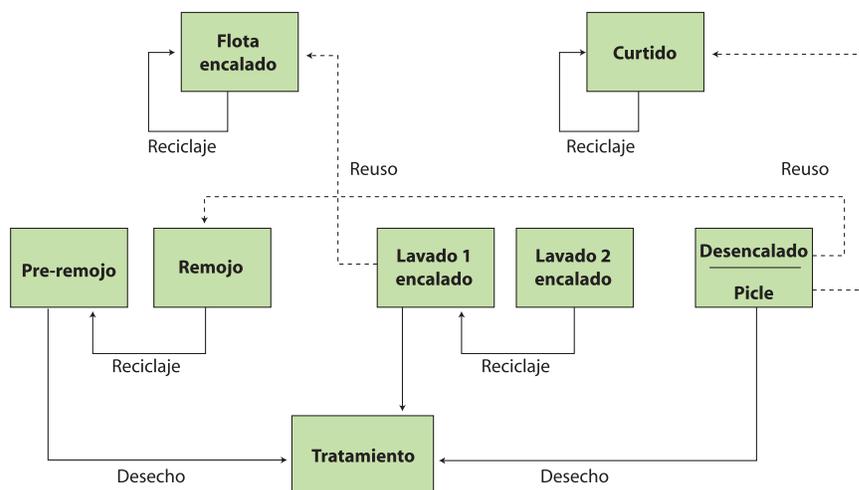
La manera más segura de racionalizar el proceso, es remplazar el proceso de enjuague continuo por lavados discontinuos. El análisis de las dos tablas siguientes revela los ahorros de agua que se obtienen tan solo por la sustitución de lavados por enjuagues.

Tabla. Comparativa de consumo de agua LAVADOS vs. ENJUAGUES

Procesos LAVADOS	Remojo	Encalado	Total de ribera	Desencalado- rendido	Picle - curtido	Total curtido	Neutralizado recurtido	Teñido engrase	Total engrase	Total tres procesos
Volumen de flota m <sup>3</sup> /t	3	1.8	4.8	1.5	1	2.5	0.75	1.25	2	9.3
Volumen de lavados m <sup>3</sup> /t	3	6	9	2	-	2	1	2	3	14
Operación Total m <sup>3</sup> /t	6	7.8	13.8	3.5	1	4.5	1.75	3.25	5	23.3
Distribución % flota % lavados		35% 65%			55% 45%			40% 60%		40% 60%

Procesos ENJUAGUES	Remojo	Encalado	Total de ribera	Desencalado- rendido	Picle - curtido	Total curtido	Neutralizado recurtido	Teñido engrase	Total engrase	Total tres procesos
Volumen de flota m <sup>3</sup> /t	3	1.8	4.8	1.5	1	2.5	0.75	1.25	2	9.3
Volumen de enjuagues m <sup>3</sup> /t	12	18	30	9	-	9	5	10	15	54
Operación Total	15	19.8	34.8	10.5	1	11.5	5.75	11.25	17	63.3
Distribución % flota % lavados		14% 86%			22% 78%			12% 88%		15% 85%

Adicionalmente, el reciclaje de baños ofrece alternativas adicionales para el ahorro de agua cuando se deban hacer varios lavados después del mismo tratamiento. Por ejemplo, si se requieren dos lavados después de encalado, el agua del segundo lavado se almacena y se usará para el primer lavado después del encalado siguiente. De la misma manera se puede utilizar como pre-remojo del siguiente lote de pieles. Utilizando estas recirculaciones como se puede mostrar en el siguiente esquema es posible ahorrar grandes cantidades de agua en comparación con un proceso convencional.



Aplicando este esquema y siguiendo 20 ciclos el resultado es el que se muestra en la tabla siguiente.

Tabla. Comparativa de consumo de agua de PROCESO CONVENCIONAL vs. RECICLAJE/REUSO

Proceso	Remojo	Encalado	Proceso total de ribera	Desencalado-rendido	Picle - curtido	Proceso total curtido	Neutralizado recurtido	Teñido engrase	Proceso total engrase	Fabricación total
CONVENCIONAL Volumen de flota m <sup>3</sup> /t en 20 ciclos	15	19.8	34.8	10.5	1	11.5	5.75	11.2	17	63.3
RECICLAJE Volumen de lavados m <sup>3</sup> /t en 20 ciclos	3.15	3.6	6.7	3.5	0.6	4.1	1.75	3.25	5	15.8
% AHORRO DE AGUA	80%	82%	81%	66%	40%	65%	70%	70%	70%	75%

Otra de las grandes oportunidades de ahorro en agua, consiste en la sustitución de paletos por tambores.

**I USO DE AGUA EN UN PROCESO DE CURTIDO “PALETO - TAMBOR”**

AGUA 350%	Pre - remojo	=	3.5 l / kg
AGUA 350%	Remojo	=	3.5 l / kg
AGUA 120%	Máquina descarnar	=	1.2 l / kg
AGUA 350%	Pelambre encalado	=	3.5 l / kg
AGUA 350%	Lavado	=	3.5 l / kg
AGUA	Dividir	=	0.55 l / kg
AGUA 70%	Desencalado	=	0.7 l / kg
Agua	Lavado	=	0.7 l / kg
AGUA 70%	Picle curtido	=	0.7 l / kg
AGUA 20%	Basificado	=	0.3 l / kg
			18.15 l / kg piel

**I USO DE AGUA EN UN PROCESO DE CURTIDO “SOLO - TAMBOR”**

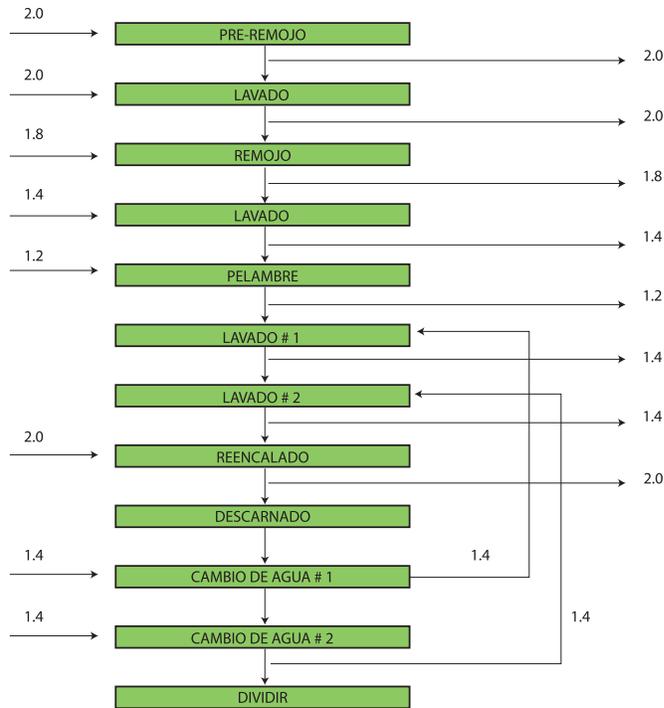
AGUA 100%	Pre - remojo	=	1.0 l / kg
AGUA 100%	Remojo	=	1.0 l / kg
AGUA 120%	Máquina descarnar	=	1.2 l / kg
AGUA 100%	Pelambre encalado	=	1.0 l / kg
AGUA 2 50%	Lavado	=	2.5 l / kg
AGUA	Dividir	=	0.55 l / kg
AGUA 70%	Desencalado	=	0.7 l / kg
Agua	Lavado	=	0.7 l / kg
AGUA 70%	Picle curtido	=	0.7 l / kg
AGUA 20%	Basificado	=	0.2 l / kg
			9.55 l / kg piel

Si comparamos el proceso I (paleta tambor) contra el proceso II (tambor), tendremos un ahorro de 50 % de agua aproximadamente.

Ahora, y adelantando una de las tecnologías limpias que veremos más adelante, veamos lo que ocurre cuando se instalan sistemas de recirculación de baños (en este caso tomemos como ejemplo baños de pelambre y baños de piclado):

**DIAGRAMA ACTUAL DEL PROCESO DE PELAMBRE  
EN UNA TENERIA DONDE SE PROCESA VESTIMENTA**

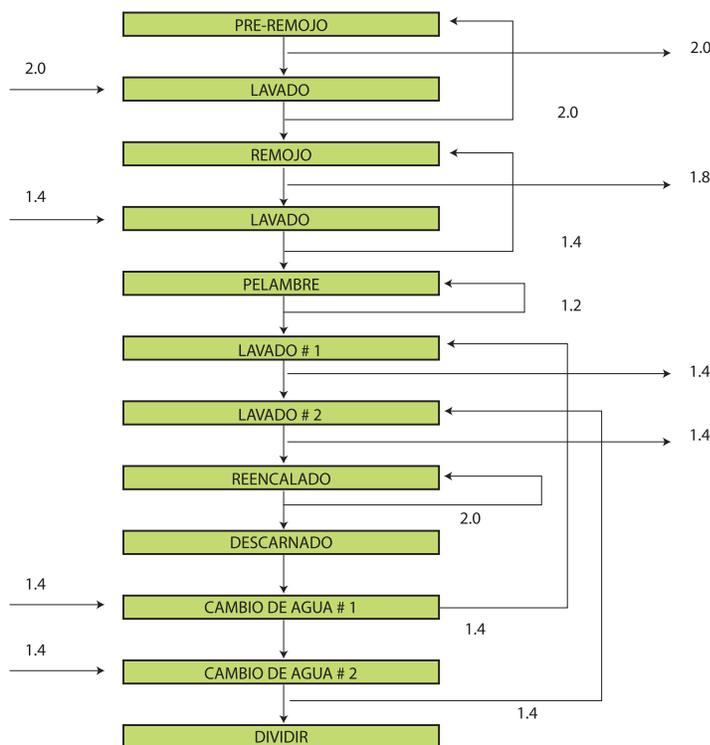
Las cantidades de agua en l / kg **piel verde salada**  
(Entradas y salidas)



Con este proceso se tiene un consumo de agua de **13.2 l / kg** de piel verde salada

### DIAGRAMA DEL SISTEMA PROPUESTO PARA IMMUNIZACION DE PELO Y RECIRCULACION DE BAÑOS DE PELAMBRE EN UNA TENERIA DONDE SE PROCESA VESTIMENTA

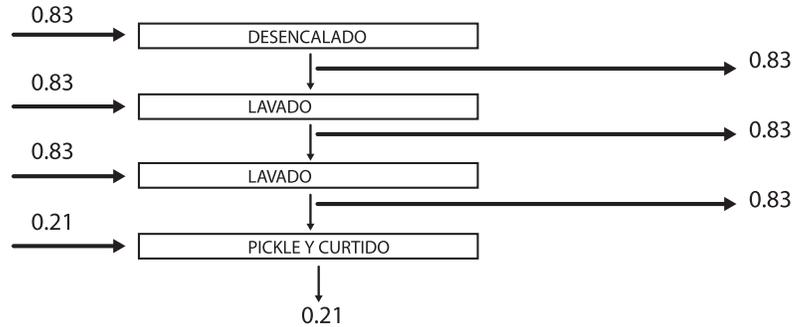
Las cantidades de agua en l / kg **piel verde salada**  
(Entradas y salidas)



Con este proceso propuesto se tiene en esta etapa un consumo de agua de **6.2 l / kg** de piel verde salada

### DIAGRAMA ACTUAL DEL PROCESO DE CURTIDO EN UNA TENERIA DONDE SE PROCESA VESTIMENTA

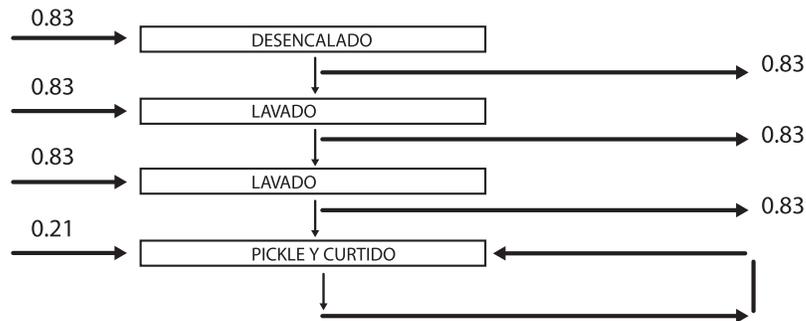
Las cantidades de agua en **l / kg piel verde salada**  
(Entradas y salidas)



Con este proceso se tiene un consumo de agua **2.7 l / kg** de piel verde salada

### DIAGRAMA DE AHORRO DE AGUA EN EL PROCESO DE CURTIDO EN UNA TENERIA DONDE SE RECIRCULA EL AGUA DE PICKLE

Las cantidades de agua en **l / kg piel verde salada**  
(Entradas y salidas)



Con este proceso se tiene un consumo de agua de **2.5 l / kg** de piel verde salada

En resumen, tenemos que el ahorro de agua es una de las tareas de mayor oportunidad para instalar una producción más limpia en una tenería. Sin entrar en las acciones sencillas de rápida ejecución que permiten ahorrar agua, revisamos tres estrategias generales de proceso para reducir el uso del agua:

1. El cambio de sistemas de "enjuague" por sistemas de "lavado".
2. El cambio de paletos por tambores (cuando el proceso lo permita)
3. La implementación de sistemas de recirculación de baños.

## Tema 3: Conservación de la piel

Alejandra Rivero Trasgallo arivera@ciatec.mx

Mantener las propiedades físico-químicas originales del colágeno de la piel, hasta el inicio del proceso de curtido. La conservación no está directamente bajo el control del curtidor, pero la calidad del producto curtido dependerá directamente de una buena **conservación** de la piel y de la **selección** de la misma precisamente con base en el grado de conservación.

Eliminar la generación excesiva de sal residual en el efluente, cuya remoción resulta muy difícil y costosa y producir las mejores condiciones de conservación de las pieles. Evitar situaciones de incumplimientos ambientales.

Sección transversal de piel vacuna . "Manual de Defectos en Cuero", CIATEC, A.C.

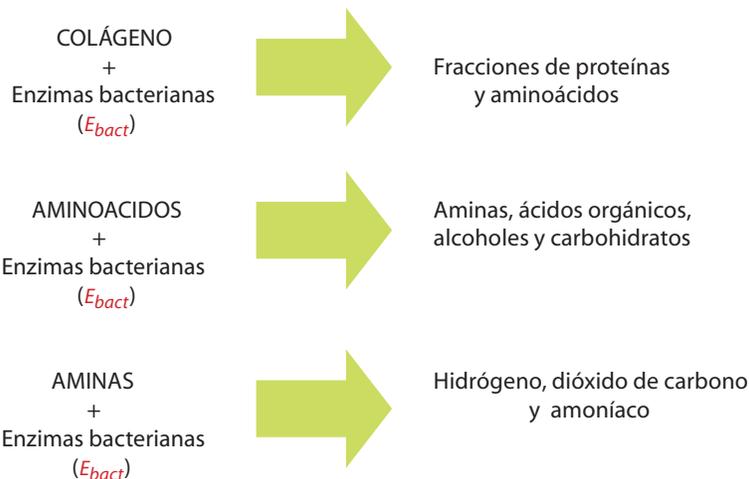
Una vez desollado el animal, efecto "post mortem" en la piel provoca que se vuelva crítico el tiempo transcurrido hasta que recibe algún método de conservación; la piel comienza a descomponerse inmediatamente, de manera que si la piel se procesa después de cierto límite de tiempo, sufrirá defectos importantes después de curtida:

DAÑO A LA PIEL	TIEMPO	TEMPERATURA
Mostrará defectos al curtirse	16 h	28° C
Mostrará defectos al curtirse	24 h	20° C
Mostrará defectos al curtirse	3 d	10° C
Mostrará defectos al curtirse	2 semanas	4° C

La piel está formada por un alto contenido de proteínas (por ejemplo, el colágeno representa un 29 % en la dermis); su pH es casi neutro y solo disminuye a 6.5 durante las primeras horas después del desuello, disminuyendo paulatinamente la temperatura y también la humedad, que en la piel animal fresca es de 65%.

Estas condiciones permiten a las bacterias presentes en el lado del pelo de la piel y en el mismo piso del rastro, desarrollarse y reproducirse a expensas de la piel y duplicarse cada veinte minutos. Cuando esto ocurre, las bacterias producen enzimas  $E_{bact}$  capaces de atacar y digerir el colágeno de la piel animal, fraccionando la "gran proteína", que pueden usar como alimento.

LAS BACTERIAS DIGIEREN LA PIEL ANIMAL PRODUCIENDO SUCESIVAMENTE...



Objetivo de la operación

Objetivo de las mejores prácticas

Fundamento teórico del proceso



*Sección transversal de piel animal conteniendo bacterias entre sus fibras de colágeno. "Manual de Defectos en Cuero", CIATEC, A.C.*

Los problemas de conservación son mayores cuando se requiere transportar piel cruda largas distancias y cuando los climas son tropicales. Los sistemas de conservación, buscan detener la acción de las bacterias y sus enzimas sobre la piel mediante el control de aquellos factores que eviten su rápido crecimiento, tal como la temperatura y/o humedad.

**Procedimientos estándares de operación**

- \* Aplicar de 1/2 a 1 kg de sal por el lado carne de la piel animal.
- \* Colocar una capa de piel y otra de sal hasta alcanzar una altura de 1.5 m.
- \* Dejar así la piel por espacio de una semana.
- \* Doblar con el lado del pelo hacia adentro.
- \* Almacenar.

**Desventajas ambientales de los métodos comunes**

La sal empleada para la conservación se convierte en grandes cantidades de sal contenidas en los efluentes de la tenería, más aún si las pieles no son sacudidas previamente antes del remojo.

Remover la sal y su ión cloruro en las plantas de tratamiento es muy difícil y costoso; además, pueden ser incompatibles con un sistema de lodos activados en las plantas de tratamiento.

Los sistemas de curado de pieles con sal para su preservación han provocado que las descargas provenientes de los procesos previos al curtido tengan altos contenidos de Sólidos Totales Disueltos (STD) y cloruros, los cuales son hasta el momento intratable y donde el 40% de los STD provienen del proceso de remojo<sup>1</sup>.

Un efecto negativo adicional es la salinización de tierras agrícolas, que a la larga se vuelven cada vez menos productivas.

Dentro de los límites máximos permisibles de las descargas de aguas residuales de cada país, pueden encontrarse parámetros como Cloruros y Conductividad Eléctrica: ambos son afectados por la sal usada en la conservación de la piel.

*1. L. Muthusubramanian, R. B. Mitra and V. S. Sunadara, JSLTC, Vol 82, 22-24, 1998.*

**Tecnología limpia sugerida**

Aunque no existe reportada una MTD (Mejor Tecnología Disponible) para la conservación de la piel animal, actualmente se estudia como posibilidad el proceso FLO-ICE: un sistema de frío (temperatura entre 0 y -10 °C) y soluciones salinas (3-5 %).

Cuando sea necesario transportar la piel por recorridos largos, el proceso de conservación tradicional con sal puede complementarse con un lavado con antiséptico bactericida en pequeñas cantidades.

En este proceso sustancias como el TCMTB, 1,2-Bensizotiazolin, 2-Octil-3-Isotiazolona, Alquil dimetil bencil cloruro amonio<sup>2</sup>, pueden ser útiles debido a su eficiencia como agente bactericida de alta potencia y especificidad en la conservación de la piel animal.

*2 Kanagarai, et al, JALCA, 95, 368-75, 2000.*

*Procedimiento de uso sugerido*

- \* Iniciar el proceso de conservación tan pronto como ocurra el desuello.
- \* Predescarnar cuando sea posible
- \* Mantener las pieles frescas y frías a una temperatura de 5 °C durante el almacenado y transporte al lugar de conservación (saladero) por ejemplo con hielo picado.
- \* Recortar a un patrón regular, retirando partes inservibles como rabo, orejas, cachetes y pezuñas.
- \* Lavar con agua y antiséptico bactericida de bajo impacto ambiental y baja toxicidad en pequeñas cantidades.
- \* Aplicar sal de grano o bien salar en salmuera el tiempo necesario para que la sal atraviese la piel logrando el máximo grado de saturación.
- \* Doblar con el lado carne hacia fuera y hacer paquetes.
- \* Almacenar a 12 - 13 °C por un tiempo nunca mayor de 5 meses.

*Beneficios ambientales y económicos de la tecnología*

Las ventajas asociadas con una conservación adecuada son mantener el máximo grado de calidad que la piel tiene y **evitar defectos** como los siguientes:

1. Abrasiones al esmalte de la flor del cuero.
2. Picado de alfiler.
3. Flor de durazno.
4. Soltura de flor.
5. Desprendimiento de flor.
5. Baja resistencia al desgarre.
6. Baja ruptura de flor.
7. Agujeros al cuero.

Ambientalmente, el principal beneficio es la eliminación de enormes cantidades de sal que van a parar en los efluentes líquidos y de donde es muy costoso poder eliminarla. Por lo tanto, estas tecnologías alternativas también van a beneficiar la calidad del suelo agrícola que frecuentemente es regado con aguas residuales, y en los que la sal produce una pérdida de su capacidad productiva.

## Tema 4 Remojo con bactericidas biodegradables

Alejandra Rivera Trasgallo arivera@ciatec.mx

<p><i>Objetivo del proceso</i></p>	<p>La finalidad del proceso de remojo es devolver la piel al estado de hinchamiento natural y la eliminación de suciedades, sustancias proteicas solubles y algunos agentes de conservación. En principio, el remojo se usa para remover la sal y otros sólidos y para recuperar la humedad que se perdió durante el proceso de conservación.</p>
<p><i>Objetivo de las buenas prácticas</i></p>	<p>Minimizar el contenido de iones cloruro y sodio, de agua y de componentes no-biodegradables en los efluentes residuales generados durante el proceso de rehumectación de la piel verde salada o seca. Esto permite reducir también el contenido de compuestos alquifenol etoxilados, que tienen efectos muy negativos sobre los organismos marinos, la vida acuática y los cuerpos receptores, incluyendo la aplicación del agua residual en tierra fértil.</p> <p>En principio, el deseo de reducción de la sal en el efluente de remojo obedece a que la sal en los efluentes son tal vez la forma más problemática de contaminación en la industria de curtiembres. En el remojo el problema ambiental es la sal, por sus efectos contaminantes y potencialmente nocivos en suelos, además de que los cloruros corroen los metales.</p>
<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>	<p>Si la piel utilizada es fresca, no es necesario el remojo sino solamente un lavado para eliminar restos de sangre, estiércol y alguna otra forma de contaminación superficial de la piel. Sin embargo, cuando existe un proceso de conservación, generalmente se utiliza sal y se agrega un biocida (bactericida) a la piel: es necesario remover ambos</p> <p>En el proceso de remojo hay dos aspectos clave:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Minimizar la degradación bacteriana a la cual se ve expuesta la piel de manera natural, debido a que se encuentra en un "caldo de cultivo" perfecto. Al agregar agua a las pieles verde saladas y mantenerlas a una temperatura ambiente o ligeramente alta, se tienen altas probabilidades de que la combinación de materia orgánica y agua con la presencia de bacterias y hongos en forma natural en las pieles genere un crecimiento acelerado, ya que se tienen las condiciones idóneas (temperatura, agua, nutrientes).</li> <li>2) Re-humectar la piel verde salada o seca para que ésta recobre su turgencia, flexibilidad, y restaurar el contenido de 65 % de agua para poder manipular la piel y asimismo permitir que las sustancias químicas utilizadas para remover proteoglicanos y otros componentes no deseados en el proceso de ribera y curtido, entren en la piel.</li> </ol> <p>La función esencial de los biocidas es proteger las pieles de daños bacterianos y por hongos, sobre todo cuando ya la piel ha tenido algún contacto con agua (requisito casi primordial para que ocurra la degradación bacteriana, ayudando a transportar las bacterias a través y en la superficie de la piel).</p> <p>La función de los tensoactivos es ayudar a que las fibras de colágeno puedan recuperar su flexibilidad y contenido de humedad, lo que les permite restablecer las propiedades de la piel antes de ser deshidratada.</p> <p>En el proceso no es conveniente que haya una alta dureza en el agua, una dureza media no es perjudicial, pero no es conveniente un elevado contenido de sustancias en suspensión ni tampoco de bacterias que causan putrefacción.</p>
<p><i>Procedimientos estándares de operación</i></p>	<p>Equipo.- El uso de tambores para los remojos en lugar de pilas o paletos permite que se reduzcan las cantidades de agua. Por ejemplo, en un tambor se usa máximo de 150 % de flota contra un paleta o pila, en los que se usa 600 %. Por lo tanto, tenemos un ahorro de agua en tambores, en los que se usa solo una cuarta parte del agua que se usa en paletos.</p> <p>Piletas o fosas de remojo. Tradicionalmente el remojo se ha realizado en este tipo de fosas. Generalmente en pieles en bruto secas se utiliza un remojo previo.</p> <p>Molineta.- Es usada para un remojo cuidadoso para materiales sensibles en un baño largo.</p>

Bombo/tambor.- Es el equipo que tiene la aplicación más común; es decir, se usa en pieles en general.

*Compuestos químicos utilizados*

Tensoactivos.- Estos agentes químicos se usan para mejorar el proceso de rehumectación. Los productos utilizados de naturaleza no biodegradable como los nonil-fenol etoxilados han sido cada vez más sujetos a escrutinio y prohibidos como productos tensoactivos.

**Bactericidas.-** Estas sustancias químicas se utilizan para garantizar que el crecimiento de bacterias en un medio acuoso favorable como lo es la flota del remojo sea controlada y minimizada dentro de lo posible.

**Cantidad de flota:**

En el caso de pieles muy secas, es necesario usar flotas grandes. Para ahorrar agua se reduce la flota del paleta (600 %) a una flota de tambor (150 %)

**Duración:**

Puede existir un pre-remojo de 12 a 24 horas y un remojo total de 24 horas.

**Temperatura:**

Debe tratar de mantenerse la temperatura por debajo de la temperatura óptima de las bacterias (menos de 28 °C y de preferencia menos de 15 °C). Esto no siempre es posible, especialmente en climas calurosos.

Se considera que la etapa que más contribuye con contenido de cloruro y de iones sodio es precisamente el remojo de pieles.

Los efluentes que contienen cloruros son difíciles de tratar y los procesos biológicos de degradación de la materia orgánica y de decantación se ven obstaculizados.

En el caso del suelo el cloruro sódico es la sal más frecuente en los suelos salinos, junto con los sulfatos de sodio y magnesio, y suele formar parte de los depósitos blancos que aparecen en la superficie del suelo durante la estación seca, lo que puede provocar erosión y daños en las tierras agrícolas. En algunas regiones en las cuales se practica irrigación con aguas residuales, el alto contenido de cloruros, sulfatos y un pH ácido pueden originar degradación de la tierra.

Aún cuando hay una presión creciente en cuanto a reducir el consumo de agua en todas las industrias, no es muy favorable la utilización de efluentes del remojo comunes en la irrigación ya que no es sustentable cuando los niveles de sales totales disueltas son altos.

*Desventajas ambientales de los métodos comunes*

En principio, lo ideal sería procesar piel fresca tanto como sea posible, a excepción de cuando sea necesario mucho tiempo de transporte (máximo 8-12 h cuero fresco no enfriado, 5-8 d en cadena de frío a 2 °C).

Las mejores prácticas para la disminución de contaminantes en el proceso de remojo incluyen tres tipos diferentes de prácticas.

\* Bactericidas-fungicidas biodegradables.- Por ejemplo el 1,2-Benzisotiazolin-3ona, el dipropilenglicol o el tcmth (2-tiocianometiltio) benzotiazol . La mejor técnica disponible sugiere la substitución de los productos usados por productos con bajo impacto ambiental y baja toxicidad, así como reducir al nivel porcentual más bajo posible. Por ejemplo, se puede sustituir un biocida con un dimetilcarbamato de sodio y de potasio.

Es importante recordar que la propiedad perseguida del biocida es su toxicidad precisamente hacia los agentes bacterianos que deterioran la piel.

*Tecnología limpia sugerida*

	<p>* <b>Tensoactivos biodegradables.</b> Como por ejemplo los lauril éter sulfato de sodio.</p> <p>* <b>Enzimas en el remojo.</b> En el campo de los remojos enzimáticos - al hacer uso de estos productos - además de acelerar el remojo (5h máx.), no tendremos mucha pérdida de proteína (la cual se detecta en el baño de remojo como nitrógeno), por lo tanto, menos contaminantes en los efluentes.</p>
<p><i>Equipo sugerido para las buenas prácticas</i></p>	<p>- En la maquinaria o equipo, el uso de tambores para los remojos en lugar de pilas o paletos. Con ello se reducirán las cantidades de agua. Por ejemplo, en un tambor se usa máximo de 200 % de flota contra un paleta o pila, en los que se usa 600 %. Por lo tanto, tenemos un ahorro de 400 % de agua.</p>
<p><i>Beneficios ambientales y económicos de la tecnología</i></p>	<p>Al reducir los tres componentes negativos (tensoactivos alquilfenol etoxilados, contenido de sal, biocidas no-biodegradables) se obtienen simultáneamente grandes ventajas mediante la reducción de emisión de iones cloruro y sodio, así como reducción del consumo de alquilfenoles etoxilados, que son prohibidos en los procesos modernos de manufactura de cuero.</p>

## Tema 5: Inmunización de Pelo

Benjamin Aguilar Ruiz, baguilar@ciatec.mx

<p>Realizar el depilado de la piel, eliminando prácticamente completo el pelo así como llevar a cabo el encalado que es el abrimiento fibrilar de la piel con la finalidad que penetren y los productos químicos.</p>	<p><i>Objetivo de la operación</i></p>
<p>Separar el pelo de la piel sin destruirlo para evitar que el pelo que se elimino de la piel, se degrade y mezcle con las aguas residuales del proceso de pelambre lo cual provocaría una alta contaminación de cargas de materia orgánica reflejada en los valores de demanda química de oxígeno (DQO) y demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>).</p>	<p><i>Objetivo de las mejores prácticas</i></p>
<p>Después de la operación de remojo, las pieles suficientemente hidratadas, limpias, con algunas proteínas eliminadas de su estructura, pasan al proceso de pelambre, donde fundamentalmente se pretende, por un lado eliminar del corium, la epidermis junto con el pelo o la lana, y por otro aflojar las fibras del colágeno con el fin de prepararlas apropiadamente para los procesos de curtido. En general, la concentración de los productos químicos involucrados así como el tiempo y tipo de proceso serán determinantes del tipo de curtido, y particularmente de la blandura y resistencia físico-mecánica de los artículos finales.</p> <p>El efecto del pelambre sobre la piel puede dividirse en 4 etapas principales:</p> <p>Un <b>efecto sobre el pelo y epidermis</b>, con lo cual se hidrolizan las proteínas lentamente rompiéndolas gradualmente en partes más y más pequeñas. Donde la acción de los álcalis sobre la queratina de la epidermis y del pelo consiste en una rotura de la unión disulfuro del aminoácido cistina, formándose u compuestos sulfhídrico y un ácido sulfénico.</p> $\begin{array}{ccc} \text{cistina} & \longrightarrow & \text{cisteína} \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH} & \longrightarrow & -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SOH} + \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$ <p><b>Efecto sobre las proteínas interfibrilares</b> (no estructurales), donde la separación de éstas comienza en el remojo y continúa en el pelambre. Si estas proteínas no estructurales se dejan en la piel, mantienen unida la estructura fibrosa, produciendo un cuero duro y quebradizo.</p> <p><b>Efecto sobre las grasas naturales de la piel</b>, fisiológicas y triglicéridos, las cuales son necesarias para el mantenimiento de la temperatura de la misma y la lubricación del pelo. Ya que el tratamiento alcalino del pelambre tiene una acción importante sobre estas grasas, que aumenta con el incremento de la alcalinidad y temperatura</p> <p><b>Efecto de hinchamiento</b>, debido a que las pieles se hinchan en medio alcalino. Este hinchamiento de la piel es un efecto físico-químico que se da cuando la piel absorbe agua y algunos de los enlaces químicos se rompen quedando disponibles más grupos reactivos. Por lo tanto, cuanto más largo sea el pelambre, tanto más reactivas serán las proteínas y mayor apertura de la fibra tendrá lugar, de tal forma que el efecto del apelambrado influye decisivamente sobre las propiedades finales del cuero.</p> <p>Los productos químicos usados en esta etapa de pelambre se clasifican como materiales depilantes e hinchantes.</p> <p style="text-align: center;"><i>Depilantes</i></p> <p>a) <b>Sulfuro de Sodio</b> <span style="float: right;"><b>Na<sub>2</sub>S</b></span> Es un producto depilante de efecto fuerte que eleva el pH y aumenta el hinchamiento al usarse de 1.5 - 2.5 %.</p> $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{HS}^- + \text{OH}^-$ <p>b) <b>Sulfhidrato de Sodio</b> <span style="float: right;"><b>NaHS</b></span> Este producto es menos alcalino que el sulfuro de sodio y por ello se utiliza para</p>	<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>

aumentar las propiedades depilantes del baño sin aumentar el hinchamiento al usarse de 0.5 -1.5 %. No obstante, debe hacerse notar que aumenta la alcalinidad de un licor que contenga cal.



Con el uso de este producto la flor es más fina y lisa y generalmente se usa de 0.5 - 1.5 %

c) **Aminas**

Son productos químicos donde hoy día solamente las aminas alifáticas tienen mayor poder depilatorio, en especial la dimetilamina  $(\text{NH}(\text{CH}_3))_2$ .

El efecto que éstas tienen en el proceso de pelambre es que aumentan la apertura en la estructura interfibrilar, mejoran el rendimiento en la superficie del cuero y reducen a la mitad o menos la cantidad de sulfuro empleado. Por lo que se recomiendan como sustituyentes parciales del sulfuro de sodio, donde estos productos tamponan el pH del sistema, reduciendo el efecto de hinchamiento. Siendo el % de uso del 0.5 al 1.5 %

### *Hinchantes*

**Hidróxido de Calcio**

**$\text{Ca(OH)}_2$**

La cal sola es muy poco soluble en agua (1.29 g/lit a 20 °C) y por ello proporciona una reserva de alcalinidad, manteniendo el pH alrededor de 12.5. Usándose del 2.5 - 4 %

**Enzimas**

Son sustancias orgánicas producidas por células vivas, que poseen la habilidad de digerir otra sustancia orgánica específica.

El uso de este tipo de enzimas se basa en la acción selectiva que tienen las enzimas para consumir y/o destruir ciertas proteínas, especialmente la epidermis, además de lograr cierto abrimiento de fibras.

Las enzimas son altamente selectivas de tal forma que las que se utilizan en la etapa de pelambre son las proteolíticas o proteasas, pero se usan solamente como auxiliares y en pieles que se encuentran en buen estado.

Durante el proceso de pelambre intervienen los siguientes factores que son determinantes y directamente influyen en las características del artículo final que se desea procesar.

### *Factores*

**Cantidad de baño**

Influye sobre la concentración de los productos y puede utilizarse para controlar el grado de hinchamiento. De tal forma que una flota baja con alta concentración de productos químicos provoca un depilado rápido pero un hinchamiento insuficiente.

El % de agua es respecto al peso de la piel. Donde con el 150 % de agua es suficiente para lograr un buen hinchamiento.

**Temperatura**

Debe trabajarse con temperatura ambiente (18 - 20 °C). Se sabe que a una temperatura de 30 °C, se depila más rápido que a 15 °C pero el efecto de hinchamiento se reduce porque al aumentar la temperatura se disminuye la solubilidad de la cal.

**Efecto mecánico**

Las pieles se hinchan durante el proceso de pelambre y por ello son muy sensibles a la abrasión y flexión, por lo que el efecto mecánico debe ser mínimo. Siendo este

en tambor de 2 - 3 vueltas por minuto, y cuando este en reposo durante el encalado girar 5 minutos cada hora.

**Tiempo**

A mayor tiempo de encalado, mayor efecto de apelmbrado y mayor número de puntos reactivos para los materiales siguientes. El depilado tarda de 3 a 4 horas pero el abrimiento fibrilar requiere más tiempo, aproximadamente unas 18 horas.

**Productos químicos**

Estos son depilantes y encalantes siendo importante el orden de adición de los mismos, a fin de obtener un depilado e hinchamiento controlado.

**pH**

Este deberá incrementarse lentamente, quedando al final del proceso de pelambre entre 11.5 y 12.5.

Es importante que la pieles a depilar estén bien remojadas, asimismo deben ser lo más uniforme en raza, peso y porcentaje de humedad. Además que la concentración del baño de remojo sea menor de 3 °Be antes de realizar el pelambre.

Durante el proceso de pelambre se lleva a cabo el depilado y el encalado de las pieles, por lo que se emplean materiales depilantes e hinchantes en las cantidades adecuadas y se trabaja con las condiciones más propicias para realizar el proceso.

Un **procedimiento común de pelambre** es el siguiente:

**Proceso normal**

Utilizando sulfuro de sodio y cal en tambor.

En este caso, las pieles se someten a una elevada concentración de sulfuro de sodio, suficiente para atacar la queratina del pelo y epidermis, donde 3g/l de Na<sub>2</sub>S ataca el pelo.

Con este proceso el pelo se destruye rápidamente, pero presenta la desventaja de dejar la raíz del pelo en el folículo, obteniéndose una flor sucia.

100 % Agua  
 0.2 % Tensoactivo  
 1 % Sulfuro de sodio 60%  
 Rodar 30 min

1 % Sulfuro de sodio 60%  
 2 % Cal  
 Rodar 45 min y reposar 60 min

                    Checar caída de pelo  
 50 % Agua  
 2 % Cal  
 Rodar 45 min y reposo 60 min

Rodar 5 minutos cada hora hasta el día siguiente

Checar caída de pelo, hinchamiento y pH

Drenar y lavar

*Procedimientos  
estándares de  
operación*



## Tema 6. Recirculación de baños de pelambre

Benjamín Aguilar Ruíz baguilar@ciatec.mx

<p>El proceso de pelambre tiene como finalidad realizar el depilado es decir eliminar el pelo de la piel (epidermis), así como llevar a cabo el encalado que es el abrimiento fibrilar de la piel con la finalidad que penetren los productos químicos.</p>	<p><i>Objetivo del proceso</i></p>				
<p>Aprovechar los baños residuales de pelambre para eliminar el pelo de la piel sin destruirlo, evitando que el pelo se degrade y mezcle con las aguas residuales del proceso de pelambre lo cual provocaría una alta DBO y DQO<sub>5</sub>.</p>	<p><i>Objetivo de las buenas prácticas</i></p>				
<p>Una vez realizado el proceso de remojo, las pieles suficientemente hidratadas, limpias, con algunas proteínas eliminadas de su estructura, pasan al proceso de pelambre, donde principalmente se busca por un lado eliminar del corium, la epidermis junto con el pelo o la lana, y por otro aflojar las fibras del colágeno a fin de prepararlas adecuadamente para los procesos de curtido.</p> <p>El fundamento del proceso es el mismo que para el tema 5, por lo que se invita al lector a revisarlo nuevamente.</p> <p>En esta sección solo se resumen los datos principales.</p> <p><i>Cuatro etapas principales</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Un efecto sobre el pelo y epidermis.</b></li> <li><b>Efecto sobre las proteínas interfibrilares.</b></li> <li><b>Efecto sobre las grasas naturales de la piel.</b></li> <li><b>Efecto de hinchamiento.</b></li> </ul> <p><i>Productos químicos usados en el pelambre.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Depilantes</li> <li>Hinchantes</li> </ul> <p><i>Factores que influyen en el proceso</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Cantidad de baño</b></li> <li><b>Temperatura</b></li> <li><b>Efecto mecánico</b></li> <li><b>Tiempo</b></li> <li><b>Productos químicos</b></li> <li><b>pH</b></li> </ul>	<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>				
<p>Las pieles a depilar deben estar bien remojadas, asimismo deben ser lo más uniforme en raza, peso y porcentaje de humedad. Además que la concentración del baño de remojo sea menor de 3 °Be antes de realizar el pelambre.</p> <p>Al considerar los productos químicos depilantes e hinchantes empleados durante el proceso de pelambre, así como los factores que intervienen, se tiene que un procedimiento común de pelambre es el siguiente:</p> <p><b>Proceso normal</b> Utilizando sulfuro de sodio y cal en tambor.</p> <p>En este caso, las pieles se someten a una elevada concentración de sulfuro de sodio, suficiente para atacar la queratina del pelo y epidermis, donde 3 g/l de Na<sub>2</sub>S ataca el pelo.</p> <p>Con este proceso el pelo se destruye rápidamente, pero presenta la desventaja de dejar la raíz del pelo en el folículo, obteniéndose una flor sucia.</p> <table border="0" data-bbox="162 1932 406 1995"> <tr> <td>100 %</td> <td>Agua</td> </tr> <tr> <td>0.2 %</td> <td>Tensoactivo</td> </tr> </table>	100 %	Agua	0.2 %	Tensoactivo	<p><i>Procedimientos estándares de operación</i></p>
100 %	Agua				
0.2 %	Tensoactivo				

1 %	Sulfuro de sodio (60 %)
	Rodar 30 min
1 %	Sulfuro de sodio (60 %)
2 %	Cal
	Rodar 45 min y reposar 60 min
	Checar caída de pelo
50 %	Agua
2 %	Cal
	Rodar 45 min y reposo 60 min
	Rodar 5 min cada hora hasta el día siguiente
	Checar caída de pelo, hinchamiento y pH
	Drenar y lavar

*Desventajas ambientales de los métodos comunes*

Los sulfuros además del mal olor que puede impartir a las aguas receptoras, tiene algunos o todos los efectos ambientales siguientes:

- Disminución del contenido de oxígeno disuelto (O.D.) de las aguas, con posibles efectos sobre todas las formas de vida acuática;
- Posible aparición de precipitados de color negro en presencia de algunos metales, por ejemplo el hierro.
- Toxicidad para los peces, que aumenta cuando disminuye el valor del pH.

En presencia de medios ácidos, los sulfuros representan riesgos nocivos y mortales para el hombre debidos a la presencia de gas letal H<sub>2</sub>S. Es el caso de trabajadores que bajan a limpiar fosas de lodos cargadas de sulfuros que entran en contacto con baños residuales ácidos.

Por otra parte, el sulfuro puede condensarse en las paredes y ser oxidado por las bacterias para formar ácido sulfúrico, que puede atacar al revestimiento del alcantarillado interno de las curtidurías así como el de las municipales.

*Tecnología limpia sugerida*

Mediante el uso de la recirculación de baños de pelambre se logra disminuir considerablemente la carga contaminante en esta etapa del proceso, ahorrar agua y reducir el consumo de productos químicos en algunos casos.

Los baños residuales de pelambre son ricos en sulfuro y cal, dos ingredientes necesarios para eliminar el pelo, por lo que son aptos para reutilizarse en un nuevo ciclo.

La reutilización de los baños de depilado de la piel vacuna puede efectuarse por dos caminos: el de la recirculación total, o aquel de la recirculación parcial de dichos licores.

La recirculación total involucra el reuso directo del licor sin separación de pelo no degradado, cal, etc., y grasas, con un reajuste de la cantidad de sulfuro de sodio y cal, y reposición del agua consumida. Con este sistema cabría esperar que las fluctuaciones en la turgencia, hinchamiento y apertura fibrosa de la piel, así como también problemas de manchas ante un eventual enriquecimiento del licor en materias grasas.

En cuanto a la recirculación parcial, en la que se repone también sulfuro, cal y agua, se distinguen dos variantes. La primera involucra separación total de barros del licor previo a su reuso en cada ciclo, separación que se puede efectuar por centrifugación, por filtración hidrodinámica o por ultrafiltración.

La segunda alternativa es separar proteínas y eliminar sulfuro residual, con recuperación o no de ambos productos en forma previa a cada ciclo.

Estas dos variantes pueden realizarse independientemente o combinarse. Cabe agregar que la separación total de los barros exhibe dificultades, principalmente de índole económica. El costo del equipo y aquel operativo en el caso de centrifugación es muy elevado. La filtración hidrodinámica propuesta recientemente por Simoncini es atractiva, pero hay que efectuar una inversión inicial importante. La ultracentrifugación se halla aún en fase experimental.

En cuanto a la precipitación de proteínas con recuperación de sulfuro en cada uno de los ciclos, si bien de interés, requiere instalaciones especiales y un manejo cuidadoso del proceso, puesto que se forma el gas sulfhídrico que es sumamente tóxico.

Con respecto al número de ciclos a efectuarse en una recirculación, la literatura exhibe resultados en escala de laboratorio que demuestran que al cabo de 10 o más ciclos (un número mayor cuanto más elevado es el porcentaje de recuperación del baño) se estabilizan las características del licor de depilado.

En este proceso de recirculación de baños de pelambre se ahorran productos químicos, tales como el sulfuro de sodio, cal y agua. El tratamiento de los licores residuales que se recirculan son: el ajuste de sulfuro, cal y agua.

*Procedimiento de uso sugerido*

$$\begin{aligned} \text{\% sulfuro de sodio en el baño residual} &= \frac{(\text{conc. g/l}) (\text{flota}) \times 100}{(\text{peso v-s}) (\% \text{ de pureza}) (1000)} \end{aligned}$$

$$\text{\% de sulfuro a ofertar} = X = 2\% - \text{\% de sulfuro}$$

$$\begin{aligned} \text{\% cal en el baño residual} &= \frac{(\text{conc. g/l}) (\text{flota}) \times 100}{(\text{peso v-s}) (\% \text{ de pureza}) (1000)} \end{aligned}$$

$$\text{\% cal a ofertar} = Y = 4\% - \text{\% de cal}$$

La recirculación de baños de pelambre comienza realizando un proceso de inmunización de pelo.

**Inmunización**

- 100 % Agua (licor madre)
- Y/3 % Cal
- Rodar 30 min

**Controlando el corte violeta hasta la raíz de pelo con fenolftaleína**

- 150 % Agua (licor madre)
- X/2 % Sulfuro de sodio
- Rodar 20 min/ 30 min reposo

- X/2 % Sulfuro de sodio
- Y/3 Cal
- Rodar 30 min/ 60 min reposo
- Control pH y caída de pelo

**Recirculación de baños de pelambre**

- Filtrar pelo y recircular el baño 60 - 90 min
- Y/3 % Cal
- Rodar 60 min/ 60 min reposo
- Rodar 10 min cada hora durante 5 horas
- Control pH, corte de la piel, hinchamiento y aspecto de la piel.

- .- Tanques de almacenamiento para el baño de pelambre
- .- Tubería en los recipientes del proceso
- .- Criba vibratoria
- .- Equipo y reactivos de laboratorio
- .- Canaleta de recepción para el drenado del tambor
- .- Bomba para pasar licor el madre al tabor
- .- Medidores de flujo

*Equipo sugerido para las buenas prácticas*

Las investigaciones y proyectos desarrollados en la reutilización de baños en la curtiduría se han centrado en el reuso de los efluentes de los procesos de pelambre. Este hecho se justifica porque la etapa del pelambre es la que aporta mayor carga contaminante (80% de la DBO<sub>5</sub>).

*Comentarios adicionales*

## Tema 7: Desencalado con Bióxido de Carbono

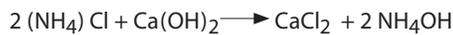
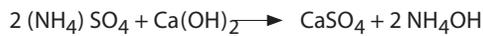
Pablo Humberto Ramírez

<p><i>Objetivo del proceso</i></p>	<p>Disminuir la alcalinidad de la piel eliminando de su interior los productos alcalinos que le fueron incorporados en la etapa de pelambre, así como la cal adherida o absorbida en su parte exterior, en los espacios interfibrilares, y parte de la que se encuentra combinada con el colágeno</p>
<p><i>Objetivo de las buenas prácticas</i></p>	<p>Eliminar el contenido de amonio en las aguas residuales provenientes del desencalado aplicando un proceso de tecnologías más limpias de desencalado usando bióxido de carbono y producir menos sólidos disueltos</p>
<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>	<p>Después de haber realizado el proceso de pelambre, la piel en tripa posee una elevada alcalinidad como consecuencia de los productos alcalinos que le fueron incorporados en esta etapa, por lo que deben eliminarse para ir preparando la piel para el curtido, así como para evitar que el cuero vaya a presentar dureza al final de su procesamiento.</p> <p>La cal que se agregó al proceso durante la operación de pelambre, se encuentra en la piel en tres formas distintas:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Combinada químicamente con el colágeno.</li> <li>Disuelta en los líquidos que ocupan los espacios interfibrilares.</li> <li>Depositada en forma de lodos sobre las fibras superficiales de la piel.</li> <li>En forma de jabones cálcicos formados por la saponificación de las grasas naturales del animal en la operación de pelambre.</li> </ol> <p>Para la eliminación de la cal y productos alcalinos del interior de la piel se usan agentes desencalantes de carácter ácido, que neutralizan el álcali presente formando sales solubles que son eliminadas al drenar el baño de desencalado.</p> <p>Los productos empleados para el desencalado de las pieles eliminan la cal que está superficial, disuelta y entre las fibras, sin embargo la cal que se encuentra ligada químicamente al colágeno no se logra extraer, ya que para desplazar a los iones calcio se requiere de ácidos que tengan una constante de disociación superior a los grupos carboxílicos del colágeno, pero el uso de ese tipo de ácidos en el proceso de desencalado no es recomendable debido al fuerte efecto hinchante que provocan.</p> <p>En el proceso de desencalado, aunque se desea eliminar la cal y productos alcalinos empleados en el pelambre, está restringido el uso de ácidos minerales, como es el caso del ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico, ya que al ser ácidos inorgánicos fuertes ciertamente disuelven la cal que se encuentra ligada químicamente al colágeno, pero su uso provocaría un efecto de hinchamiento irreversible en el cuero.</p> $2 \text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>En el proceso de desencalado, parte de la cal se elimina con un lavado con agua y luego mediante el uso de ácidos orgánicos débiles (fórmico o acético), o mediante el uso de sales amoniacales como el sulfato de amonio y cloruro de amonio, así como el bisulfito de sodio que es una sal ácida, además de otros productos a base de una combinación de los anteriores, que son desencalantes de marca.</p> <p>Durante el proceso de desencalado los agentes químicos desencalantes dan sales ácidas solubles en agua de fácil eliminación sin producir efectos de hinchamiento sobre el colágeno.</p> <p>Los procesos de desencalado se basan en la solubilización del hidróxido de calcio absorbido por la piel, transformándolo en sales solubles de calcio mediante la adición de productos químicos.</p>

Existen en la práctica 2 tipos de desencalados.

- a) A base de bisulfito de sodio y sulfato de amonio, que al igual que el CO<sub>2</sub> ó anhídrido carbónico, sólo elimina la cal no combinada, donde parte del ácido piquelante que se usa en el pickle es absorbido como desencalante.
- b) Basado en desencalantes totales que eliminan la cal combinada donde éstos deben cumplir el requisito de no fijarse en la piel, no modificar el punto isoeléctrico y que su pH sea inferior a 4. Por lo que aquí el ácido piquelante de la parte de pickle realiza su real función y por lo general posibilita el desarrollo de procesos más profundos y menos violentos en reacción.

Para desencalar las pieles se emplean principalmente, sales amoniacaes (sulfato de amonio y cloruro de amonio), sales ácidas como el bisulfito de sodio, desencalantes de marca que son una mezcla de ciertos ácidos orgánicos con algunos de los productos mencionados anteriormente, y ácidos orgánicos (fórmico y acético). El porcentaje de uso de estos productos varía de acuerdo a si la piel es dividida o integral y generalmente se pueden combinar entre ellos, llevándose a cabo en este proceso una reacción de neutralización como se muestra en los siguientes ejemplos:



En los últimos años las legislaciones sobre calidad de las descargas de las aguas residuales de tenería, han llegado a ser más y más estrictas. Generalmente la carga de material contaminante en los efluentes líquidos de las tenerías, es producto de la materia prima utilizada y de los insumos químicos, a lo anterior se suma el hecho que en el procesamiento de la piel se consumen grandes cantidades de agua.

Un factor el cual tiene una influencia crítica en el tratamiento biológico del agua es el nitrógeno, ya que es muy difícil y costoso removerlo en las plantas de tratamiento.

Los compuestos de nitrógeno que se encuentran presentes en los efluentes de tenería, son originados por productos disueltos provenientes de la descomposición del pelo, lana y proteínas, las cuales son disueltas durante el proceso de ribera, pero principalmente se originan por los compuestos de amonio usados en el proceso de desencalado.

Las ventajas respecto al medioambiente y asociadas con el gas carbónico CO<sub>2</sub> en el proceso de desencalado, hacen que este sea un proceso alternativo al proceso convencional por el efecto en la disminución de los compuestos nitrogenados en los efluentes del desencalado. Lo que de esta manera ayuda a reducir el costo del tratamiento de las aguas residuales.

El CO<sub>2</sub> proporciona una alternativa moderna y económica en el desencalado de cuero al ser un proceso versátil y eficiente. Donde la técnica del mismo permite una operación continua y automatizada, garantizando un aumento sustancial en la productividad ya que en los procesos tradicionales necesitan paradas periódicas del tambor para adicionar los desencalantes químicos, además de la casi total remoción de la cal retenida en el interior de la piel garantizando mejores condiciones para la fijación del cromo y sin el riesgo de choque ácido en perjuicio a la calidad del cuero.

El CO<sub>2</sub>, al ser más pesado que el aire se asienta en la superficie de la flota y se disuelve en el agua formando ácido carbónico.

Para comprender el principio de esta tecnología más limpia es importante recordar que la solución de CO<sub>2</sub> en agua presenta reacciones de ácido débil y es conocido como "ácido carbónico".

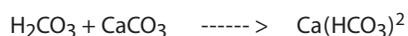
*Procedimientos estándares de operación*

*Desventajas ambientales de los métodos comunes*

*Tecnología limpia sugerida*



Este ácido débil disuelve entre otras cosas, al carbonato de calcio el cual es casi insoluble, formando el bicarbonato de calcio fácilmente soluble y permaneciendo el pH de la flota casi neutro debido a las propiedades del ácido carbónico.



De esta manera es como se solubiliza la cal en el proceso de descalcado con bióxido de carbono. En donde dependiendo del tamaño de la tenería, el CO<sub>2</sub> será suministrado en un tanque o en cilindros de gas, con un sistema que permita que el gas esté en contacto con la flota para hacerlo burbujear, por lo que casi todos los tambores de la tenería pueden ser usados para este tipo de descalcado.

*Procedimiento de uso sugerido*

El descalcado con CO<sub>2</sub> utiliza relaciones de flota acostumbradas (80-100%) en tambores comunes, donde el CO<sub>2</sub> será inyectado por el eje del tambor, usando un calentador de gas para contrarrestar el enfriamiento originado por la expansión del gas.

En cuanto a la cantidad de CO<sub>2</sub> necesaria para el descalcado es comparable a los otros agentes descalcantes, por ejemplo 1.5 - 2.5% con relación al peso tripa.

La duración del proceso depende del espesor de la piel en tripa, en cuero para tapicería y cuero para corte de zapato común es comparable con el proceso de descalcado normal. Mientras que la duración para el descalcado de piel en tripa dividida para corte de zapato y cuero para tapicería es comparable a uno de los procesos de descalcado convencional, el descalcado de piel sin dividir o piel en tripa muy gruesa es mucho más largo y se tiene que usar como auxiliar bisulfito de sodio

El proceso de control es realizado de manera convencional o sea usando fenolftaleína para el corte transversal.

Lavado            150 % Agua  
                       0.2 % Descalcante comercial  
                       0.2 % Tensoactivo desengrasante  
                           R - 20 minutos  
                           Drenar

Descalcado        80 % Agua  
                       0.5 % Descalcante comercial  
                       0.2 % Bisulfito de sodio  
                           R - 60 minutos  
                       2 % CO<sub>2</sub>  
                           R - 45 minutos  
                           Checar corte incoloro

*Equipo sugerido para las buenas prácticas*

- Tanques de almacenamiento para el CO<sub>2</sub>.
- Tubería en los recipientes del proceso.
- Equipo básico de control para regular el flujo del CO<sub>2</sub> a los recipientes del proceso.
- Recipientes aislados para almacenar el CO<sub>2</sub> en forma líquida.

*Comentarios adicionales*

Es importante considerar que el uso del bióxido de carbono como descalcante ayuda a disminuir el nitrógeno, pero no lo elimina totalmente de los efluentes.

Debe considerarse que durante este proceso existe un poco de mayor riesgo de generarse ácido sulfhídrico que en un proceso de descalcado normal.

## Tema 8: Pickle sin sal

Benjamín Aguilar Ruíz [baguilar@ciatec.mx](mailto:baguilar@ciatec.mx)

<p>La finalidad de este proceso es acidular hasta un determinado pH, las pieles en tripa antes de la curtición al cromo, al aluminio o cualquier otro elemento curtiente para que puedan penetrar adecuadamente los materiales curtientes.</p>	<p><i>Objetivo del proceso</i></p>
<p>Disminuir el contenido de sales neutras como el cloruro de sodio en las aguas residuales de curtido usando productos a base de ácidos polisulfónico, eliminando con esto la presencia de iones sodio y principalmente cloruro, que pueden tener efectos tóxicos sobre la vida acuática.</p>	<p><i>Objetivo de las buenas prácticas</i></p>
<p>Con el proceso de pickle (piquel, piquelado, piclado) se logra bajar los niveles de astringencia de los diversos agentes curtientes. En este proceso se hace un tratamiento con sal y ácido, manteniendo un valor de pH regular en la piel en tripa, menor a 3.8 de pH, para evitar que en la siguiente etapa del curtido, las sales curtientes eleven su basificación por la todavía residual alcalinidad de los procesos de purga (o rendido) y de desencalado. Si esta alcalinidad no se eliminara se tendría una curtición en superficie, que conduciría a modificaciones de la flor (quebradiza y tacto áspero) del cuero.</p> <p>El piquelado también se emplea como método de conservación o almacenamiento. Fundamentalmente el piquel de conservación se aplica en pieles de oveja deslanadas y "skivers", pero también es utilizado para pieles grandes y de cabra depiladas.</p> <p>El tratamiento de conservación se hace mediante la adición de sal y ácido en porcentajes específicos, ambos productos calculados sobre el peso en tripa. Este tipo de pieles en tripa piqueladas, bajo las correctas condiciones de almacenamiento, son resistentes durante muchos meses.</p> <p>Cuando existe una baja concentración de sal se observan hinchazones ácidas de la piel que son irreversibles. Por ello es necesario, antes del agregado del ácido, verificar el valor de la densidad del baño, como medida de la concentración de sal existente. El valor medido no debe ser inferior a 6 °Bé.</p> <p>En caso de existir mucha cantidad de sal también se pueden presentar problemas. Si bien no se trata de una situación muy grave, una fuerte deshidratación de las fibras por la alta concentración salina genera cueros planos, chatos y vacíos.</p> <p>Al existir en el pickle un valor muy bajo de pH (por debajo de 3.2) se observa una rápida penetración de los curtientes de cromo. Esto significa que se deben aumentar las cantidades de basificantes añadidas.</p> <p>Cuando existen elevados valores del pH de pickle, si los valores de pH sobrepasan el rango cercano a 3.8-4.0 y se está trabajando con curtientes de cromo no enmascarados, pueden ocurrir precipitaciones en la superficie de las pieles, las cuales generan manchas y también dificultan la penetración de los agentes curtientes en el proceso de la curtición.</p>	<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>
<p>El proceso de pickle se realiza con sales y ácidos. Las cantidades más comunes son, del 12 - 15 % de sal común y del 1.5 -2.0 % de ácido sulfúrico.</p> <p>Entre las sales más usadas en el pickle se tienen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>a) Cloruro de sodio: la más comúnmente empleada.</li> <li>a) Sulfato de sodio</li> <li>a) Sales de ácidos orgánicos: formiato de sodio y acetato de sodio</li> </ul> <p>Frecuentemente se suelen utilizar combinaciones de éstas, y en la sucesión presentada reducen la hinchazón de la piel, generada por el ácido.</p>	<p><i>Procedimientos estándares de operación</i></p>

Entre los ácidos más usados en el pickle se encuentran:

- a) Acido sulfúrico: es el más usado
- a) Acido fórmico: se usa en combinación con el anterior
- a) Acido acético: se puede usar en combinación con el sulfúrico.

*Cantidad de flota:*

Considerando la posibilidad de que se emita una gran contaminación a las aguas residuales, y ligado a ello la necesidad de economizar en el gasto de agua, y para promover una mejor cinética (mayor velocidad) de la reacción de piquelado, en la actualidad se utilizan baños cortos (30-70 %). Es práctica común ahora la realización del curtido en el mismo baño de piquelado.

*Duración:*

Según el tipo de piel, espesor y el grado de penetración deseado para el piquelado, aproximadamente se ocupan de 1 a 5 horas, sólo algunas veces se ocupa toda la noche.

*Temperatura:*

El rango más favorable de temperatura para el piquel se encuentra entre 20-30 °C. Deben evitarse valores de temperatura inferiores a los 20 °C, lo cual podría originar hinchazón en frío. Así mismo, deberá evitarse una temperatura mayor a 30 °C, debido a potenciales daños en la superficie de la flor (quemado).

*Desventajas ambientales de los métodos comunes*

En un proceso común de pickle, generalmente se emplea sal común (hidróxido de sodio) para evitar el hinchamiento ácido provocado por los ácidos empleados en este proceso para acidular las pieles y prepararlas para que reciban las sales de cromo.

El empleo de una cantidad substancial de sal en este proceso trae como consecuencia que en los efluentes de pickle y curtido el contenido de sales disueltas (ionizadas) y conductividad presentes en dichas aguas residuales sea muy alto. Más aún, los efluentes que contienen cloruros son difíciles de tratar y los procesos biológicos de degradación de la materia orgánica y de decantación se ven obstaculizados.

En el caso del suelo el cloruro sódico es la sal más frecuente en los suelos salinos, junto con los sulfatos de sodio y magnesio, y suele formar parte de las eflorescencias blancas que aparecen en la superficie del suelo durante la estación seca, lo que puede provocar erosión y daños en las tierras agrícolas. En algunas regiones en las cuales se practica irrigación con aguas residuales, el alto contenido de cloruros, sulfatos y un pH ácido pueden originar degradación de la tierra.

*Tecnología limpia sugerida*

El pickle es un proceso de preparación para el curtido que tiene como papel llevar la piel a un pH ácido. Dicha operación se hace tradicionalmente con un ácido mineral como el ácido sulfúrico o alternativamente con ácido orgánico como el fórmico (que tienen consecuencias ambientales negativas). Para evitar el hinchamiento de la piel como consecuencia de un pH bajo, se emplean grandes cantidades de sales, por lo que es de esperarse que haya cloruros y sulfatos presentes en grandes cantidades en los baños residuales.

Ciertos ácidos orgánicos, de la familia de los ácidos aromáticos sulfónicos son conocidos por ser capaces de reaccionar con el colágeno gracias a sus propiedades bipolares, impidiendo la absorción incontrolada de agua y consecuentemente, el hinchamiento del sustrato. Tales ácidos son llamados ácidos no-hinchantes.

Comercialmente ha sido desarrollado una polisulfona ácida modificada, llamada SELLATAN P, altamente concentrada y capaz de piquelar sin adición de sal. Dicha sulfona modificada se combina con el colágeno de una manera similar a un tanino sintético dejando las pieles piqueladas adecuadamente.

La cantidad a usar del SELLATAN P durante el proceso de pickle es alrededor de 3 - 4 %, porcentaje referido al peso dividido de las pieles. Por lo tanto, el pH del baño de piquelado será de 3 aproximadamente.

Pickle	50 % Agua, 25 °C
	0.2 % Formiato de sodio
	Rodar 15 min
	2 % SELLATAN P
	Rodar 30 min
	2 % SELLATAN P
	0.5 % Acido fórmico
	Rodar 240 min
	Checar pH 3.2

*Procedimiento de uso sugerido*

Equipo tradicional para piquelado  
\* Bombo (tambor)

No se requiere de equipo especial.

Beneficios ambientales de la tecnología

El uso del SELLATAN P en el baño de pickle permite prescindir del empleo de cloruro de sodio. Como el baño de curtido no contiene sales neutras, puede reutilizarse, lo que es una ventaja.

*Equipo sugerido para las buenas prácticas*

El SELLATAN P, es un ácido polisulfónico modificado que facilita una precurtición durante el piquelado. Esto significa que el piquelado en presencia de SELLATAN P, permite estructurar la fibra. Por lo que se tiene una mayor facilidad de escurrido y por consiguiente mayor precisión de raspado en los cueros wet-white con respecto a los cueros piquelados con ácido y con cloruro de sodio.

*Comentarios adicionales*

## Tema 9: Recirculación Directa de Baños de Cromo

Benjamin Aguilar Ruiz, [baguilar@ciatec.mx](mailto:baguilar@ciatec.mx)

<p><i>Objetivo del proceso</i></p>	<p>Estabilizar el colágeno de la piel mediante agentes curtientes minerales o vegetales, transformándola en cuero, siendo las sales de cromo las más utilizadas.</p>
<p><i>Objetivo de las buenas prácticas</i></p>	<p>Reducir el contenido de cromo en las aguas residuales de curtido, al reutilizar el cromo presente en el efluente de curtido y curtir las partidas siguientes.</p>
<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>	<p>La transformación de piel a cuero está dada por una estabilización de la proteína en el curtido. Previo a éste, las pieles procesadas en la ribera son susceptibles de ser atacadas por las enzimas segregadas por los microorganismos, y aunque esa putrescibilidad puede eliminarse por secado, no se consigue llegar a un material utilizable por cuanto las fibras se adhieren entre sí y dan un material córneo y frágil, además de carecer de resistencia hidrotérmica (por lo que calentándola en medio acuoso se gelatiniza).</p> <p>Para que una sal inorgánica (como la sal de cromo) tenga poder curtiente es necesario que en solución acuosa se hidrolice y que las sales básicas formadas ya sea directamente o bien por enmascaramiento se mantengan en solución y puedan penetrar en la piel y fijarse en ella para aumentar su temperatura de contracción.</p> <p>Las moléculas de los agentes curtientes deben ser capaces no solamente de combinarse con uno de los grupos funcionales de la proteína de la piel, sino por lo menos con dos de ellos que pertenezcan a distintas cadenas, ya que de acuerdo al tipo de curtiente se puede pensar en enlaces electrovalentes, covalentes, covalentes coordinados, puentes de hidrógeno o uniones bipolares.</p>
<p><i>Procedimientos estándares de operación</i></p>	<p>La etapa de curtido comprende las operaciones y procesos que preparan la piel para ser curtida y transformada en cuero; genera un efluente con pH bajo al final de la etapa. Los procesos de descalcado, desengrase y rendido eliminan la cal, el sulfuro y las grasas contenidas en la piel y limpian los poros de la misma. El consumo de agua no es tan alto como en la etapa de ribera y su efluente tiene pH neutro. Los dos últimos procesos de esta etapa consumen el menor volumen de agua; el piquelado en un medio salino y ácido prepara la piel para el curtido con agentes vegetales o minerales. Al final de esta etapa se tiene el conocido "wet blue" cuando es curtido con cromo, que es clasificado según su grosor y calidad para los procesos subsiguientes. Cuando la piel se curte con materiales curtientes vegetales se denomina cuero vegetal y cuando es curtido con sales metálicas que no tienen cromo como su base, se denomina "wet-white".</p>
<p><i>Desventajas ambientales de los métodos comunes</i></p>	<p>Los residuos de las tenerías pueden causar efectos negativos sobre el medioambiente. La disposición de los residuos líquidos y sólidos, así como las emisiones gaseosas sobre cuerpos de agua, suelo y aire degradan la calidad ambiental de estos últimos y ocasionan daños muchas veces irreversibles.</p> <p>Las aguas residuales cuando se descargan directamente a un cuerpo de agua ocasionan efectos negativos en la vida acuática y en los usos posteriores de estas aguas. Un cuerpo de agua contaminado disminuye el valor de su uso como agua de uso para fines agrícolas e industriales, afecta la vida acuática y los peces mueren por disminución del oxígeno disuelto. Por otra parte, si su uso es indispensable, los costos de tratamiento se tornan muy altos.</p> <p>En los sistemas acuáticos, la toxicidad de los compuestos solubles del cromo, varía según la temperatura, dureza y acidez del agua y según las especies de organismos que hay.</p> <p>En el caso de las aguas subterráneas, su contaminación es más problemática y persistente porque su autodepuración es lenta debido a que no presenta corrientes que le confieran una adecuada aireación. Esto se agrava cuando es la única fuente de abastecimiento de agua para una población. Los efluentes no tratados de las tenerías ocasionan salinidad en las aguas subterráneas debido a la alta concentración de cloruros.</p>

En el caso del cromo al ser un metal pesado persistente puede causar problemas a la salud humana en altas concentraciones. En este caso nos referimos al cromo trivalente.

El cromo hexavalente tiene efectos sobre la vida acuática; y aunque los peces tienen cierta tolerancia, los organismos que le sirven de alimento u otras formas inferiores de vida son más sensibles. Sin embargo, las descargas de agua de las curtidurías en las aguas superficiales no parecen haber sido plenamente evaluadas. Es necesario hacer una distinción entre el cromo trivalente (que es el metal cuyo sulfato básico es la sal utilizada en el proceso de curtido al cromo) y el cromo hexavalente. Para que el cromo trivalente pase a cromo hexavalente es necesario que se den condiciones en el ambiente sumamente drásticas, tales como pHs muy elevados y temperatura. Por lo mismo, es poco probable que haya presencia de cromo hexavalente en las corrientes efluentes de los procesos de curtido. Sin embargo, es necesario tener cuidado en el manejo que se da a los efluentes finales del proceso.

Las ventajas respecto al medioambiente es que el cromo puede ser nuevamente reutilizado en las partidas posteriores minimizando el contenido en las aguas residuales de curtido.

Por otro lado se tiene la ventaja que se tienen ahorros considerables en los ácidos que se usan en el pickle, y sobre todo en el cromo usado durante el proceso de curtido. Asimismo, un ahorro substancial de sal en el proceso, lo cual también disminuye la presencia de cloruros y iones sodio en los efluentes residuales.

Para lograr los objetivos de minimización de efluentes y reducción del consumo de compuestos químicos en el proceso de curtido sin afectar la calidad final del artículo elaborado, se propone una recirculación directa del baño recuperado y tamizado.

Industrialmente se utilizan diversas técnicas de curtido según el tipo y calidad del cuero a producir y esto debe ser tenido en cuenta cuando se realiza la recuperación y el reuso de los líquidos residuales del curtido. Se considera el reuso directo un proceso sencillo, económico y de fácil aplicación a la realidad de la industria, que no requiere modificar la técnica del curtido.

La recirculación directa es posible, y de hecho es utilizada en algunas tenerías en donde es posible realizar hasta 15 ciclos de recirculación con resultados satisfactorios. Como contrapartida debe señalarse que un sistema de recirculación efectivo requiere de un control de laboratorio estricto.

*Tecnología limpia sugerida*

La recirculación directa de baños de curtido es un proceso cuya finalidad es la reducción de cromo en el efluente, así como la salinidad.

Esta recirculación directa consiste básicamente en un proceso convencional de curtido en el que todo el baño residual se recupera, éste se refuerza con cloruro de sodio y la cantidad necesaria de ácido sulfúrico para usarlo como licor de pickle para la siguiente partida.

El cromo que debe añadirse al proceso de recirculación es el porcentaje usado normalmente menos la cantidad que existe en el baño residual.

A continuación se presentan los cálculos para determinar la cantidad de sal de cromo basicidad 33% a ofertar cuando los baños de curtidos se recirculan para ajustar:

Calculo de la cantidad de sal de cromo basicidad 33% y 25% de óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$$B = A * (100/25)$$

$$C = B * V$$

$$X = (D * E) / T$$

*Procedimiento de uso sugerido*

Donde:

A = Cantidad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (óxido de cromo) en el baño de cromo a reciclar (análisis de laboratorio) g/l

B = Cantidad de sal de cromo que contiene 25 % de óxido de cromo y 33 % de basicidad.

V = Cantidad de baño a reciclar.

C = Cantidad de cromo en el baño a reciclar.

D = Porcentaje normal de sal de cromo basicidad 33 % o sea el 7 % con el cual se curte normalmente.

T = Cantidad en gramos de sal de cromo que se oferta normalmente.

E = T - C

X = % de sal de cromo 33 % de basicidad y 25 % de óxido de cromo a restituir.

Ejemplo:

Concentración del licor residual a reciclar (Análisis de laboratorio)..... 4.5 g/l

Peso tripa a curtir con recirculación..... 4.5 kg

¿Cómo ajustar el baño de recirculación con sal de cromo normal, si siempre se curte con un 6 % de sal de cromo basicidad 33 % y 25 % de óxido de cromo?

$B = 4.5 (100 / 25) = 18 \text{ g/l}$  de sal de cromo comercial. Es lo que equivale en sal de cromo de 25 % de óxido de cromo y basicidad 33 %.

Curtir con el 100 de flota de baño de reciclo, por lo que se tiene:

$C = (18 \text{ g/l}) (4.5 \text{ l}) = 81 \text{ g}$  de sal de cromo

El cuero en tripa se curtirá con el 6 % de sal de cromo comercial, se tiene:

$T = 4.5 \text{ kg} (6 / 100) = 270 \text{ g}$

Cantidad de cromo para completar el 6 % en el baño:

$E = 270 - 81 = 189 \text{ g}$  de sal de cromo

Calculado en porcentaje:

$X = 6 (189) / 270 = 4.9 \%$ , éste es el porcentaje que se tiene que meter al baño de recirculación.

*Equipo sugerido para las buenas prácticas*

- Tanques de almacenamiento para baño de curtido.
- Tubería a los recipientes del proceso.
- Laboratorio de análisis, para determinar como en el licor que se va a reciclar.
- Equipo y reactivos de laboratorio para realizar los análisis químicos.
- Recipientes para el almacenamiento de los baños residuales.
- Equipo de bombeo.

El objetivo de la recuperación de estos baños es la recirculación de las aguas residuales de curtido. Estos son recuperados y reconstituidos a su volumen de agua y composición química original, sin más tratamiento que una simple eliminación de sólidos y su almacenamiento para un posterior reuso. Es un proceso muy simple que no requiere de inversión especial en tecnología o equipamiento.

*Comentarios  
adicionales*

## Tema 10. Recirculación indirecta de baños de cromo

Benjamin Aguilar Ruiz, [baguilar@ciatec.mx](mailto:baguilar@ciatec.mx)

<p><i>Objetivo del proceso</i></p>	<p>Estabilizar el colágeno de la piel, haciéndola imputrescible mediante la incorporación de agentes curtientes para transformarla en cuero.</p>
<p><i>Objetivo de las buenas prácticas</i></p>	<p>Disminuir la cantidad de óxido de cromo en las aguas residuales de curtido, al reciclar los baños de pickle y curtido para el curtido de las partidas posteriores.</p>
<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>	<p>El curtido al cromo se usa desde hace más de un siglo. A diferencia del curtido al cromo, que se basa en la utilización de vegetales como cortezas, maderas, hojas y raíces, en su mayoría de plantas tropicales o subtropicales como la mimosa, el quebracho o el castaño, evita que los cueros, con el paso del tiempo, se deterioren. Las pieles, son sometidas a la acción de diferentes agentes químicos que interaccionan con las fibras del colágeno para obtener un cuero estable y durable.</p> <p>Como se sabe, el curtido, consiste en transformar el colágeno de la piel en cuero por la reacción química de los curtientes. Las sales de <math>Cr^{+3}</math> son desde hace más de un siglo una de las más importantes por lo que hoy en día mundialmente el 80% de todos los cueros se curten de esta manera, de tal manera que el proceso de curtido al cromo es considerado el más versátil, ya que permite recurrir las pieles, por sistema vegetal.</p> <p>El cuero curtido al cromo resiste temperaturas de hasta 80 °C. La temperatura máxima de aplicación (mojado o húmedo es de 60-80 °C). Los cueros curtidos al cromo que contienen porcentajes elevados de cromo en estado seco pueden resistir temperaturas ligeramente más elevadas.</p> <p>La piel curtida al cromo seca posee en su interior un gran número de espacios vacíos en forma de canales microscópicos localizados entre las fibras curtidas. Estos poros que presenta la piel permiten que el vapor de agua puedan pasar a través con relativa facilidad, propiedad que se denomina permeabilidad a los gases y vapores. Esta característica del cuero al cromo es común a todos los cueros de curtición mineral.</p> <p>Las fibras de la piel son de naturaleza proteica e incluso después de la curtición al cromo son capaces de combinarse químicamente con el agua.</p>
<p><i>Procedimientos estándares de operación</i></p>	<p>Antes de comenzar el proceso de curtido, es importante que la piel este debidamente preparada para recibir las sales de cromo, por lo que el pH del baño debe estar entre 2.5 y 3.0.</p> <p>Durante la etapa previa, que es el curtido es muy importante la adición de la sal común o de otras para evitar el hinchamiento ácido. En caso de que se produjera este hinchamiento, se reducirían los espacios interfibrilares, lo que dificultaría extraordinariamente la penetración de las sales de cromo.</p> <p>La cantidad de cromo fijado por la piel viene determinada por la cantidad de aminoácidos y el tamaño de los complejos de cromo, que aumentarán su reactividad al aumentar el tamaño. Esta característica también influirá sobre la penetración de la sal de cromo hacia el interior de la piel.</p> <p>El tamaño de las moléculas de cromo en solución depende de la basicidad, olificación, oxalación, enmascaramiento y efecto de las sales neutras. Los sulfatos de cromo tienen mayor tendencia a olificarse que los cloruros de cromo.</p> <p>Las soluciones concentradas de licores de cromo contienen mayor cantidad de complejos aniónicos y no iónico. En principio al aumentar la concentración de la sal de cromo parece que debería haber una mayor fijación, no obstante como desaparecen complejos catiónicos disminuye la reactividad del cromo con la piel.</p>

Respecto de la flota esta es de 80 - 100% de agua. En baño corto el efecto mecánico del tambor es muy importante ya que favorece la penetración de la sal de cromo hacia el interior de la piel. Con cantidad grande de baño la acción mecánica es menor, por dilución aumenta la cantidad de complejos catiónicos y aumenta la basicidad de las sales de cromo, todo ello eleva la astringencia provocando una distribución no uniforme de las sales de cromo. Por ello es importante primero aumentar la basicidad y posteriormente aumentar la temperatura.

En lo referente a la temperatura como la piel picklada se contrae a temperaturas superiores a los 38 °C, al principio de la curtición debe trabajarse a temperatura ambiente y una vez el cuero atravesado con sales de cromo puede iniciarse la elevación gradual de temperatura del baño curtiente.

El aumento de temperatura favorece la disolución de la sal de cromo, su hidrólisis que hace disminuir el valor del pH del baño de curtición, aumenta el grado de polimerización de las moléculas de cromo, es decir su tamaño y astringencia, así como la formación de complejos e más rápida y efectiva.

Cuando los complejos de cromo han atravesado la piel, el aumento de la temperatura se considera beneficioso, ya que por un lado favorece la difusión de las moléculas de cromo y por otro aumenta la reacción entre el cromo y el colágeno, lo que permite obtener un mejor agotamiento de los baños.

Al realizar la curtición al cromo en caliente se obtiene un cuero más lleno y más blando que presenta mayor tacto. El enmascaramiento de sales de cromo se utiliza para hacerlos más suaves y para obtener pieles de flor más finas, más llenas y más suaves.

Una evaluación sobre el potencial de contaminación de cuerpos de agua causada por efluentes de curtido en función de sus características principales muestra que el cromo al ser un metal pesado persistente puede causar problemas a la salud humana en altas concentraciones. El cromo trivalente se precipita como hidróxido de cromo, mientras que el cromo hexavalente es altamente soluble. En estas condiciones, se genera bicromato de sodio y potasio, lo cual puede tener consecuencias negativas.

En el caso de las sales de cromo, en condiciones drásticas de temperatura y alcalinidad, la sal trivalente puede solubilizarse, lo cual genera una solución de cromo hexavalente. Si no se tiene cuidado en el manejo y disposición final de este efluente líquido, se puede tener casos de infiltración en el subsuelo y contaminación de los mantos acuíferos.

*Desventajas ambientales de los métodos comunes*

El contenido de cromo en los efluentes de curtido puede minimizarse al reducir el consumo de cromo en el proceso de curtido sin afectar la calidad final del artículo elaborado, por lo que se propone una recirculación indirecta del baño recuperado y tamizado.

También se tiene la ventaja de obtener ahorros considerables en los ácidos que se usan en el pickle.

A nivel industrial diversas técnicas de curtido son usadas según el tipo y calidad del cuero a producir, esto debe considerarse cuando se realiza la recuperación y el reuso de los líquidos residuales del curtido. Se considera el reuso indirecto un proceso sencillo, económico y de fácil aplicación a la realidad de la industria, que no requiere modificar la técnica del curtido.

La recirculación directa es posible, y de hecho es utilizada en algunas tenerías en donde es posible realizar hasta 15 ciclos de recirculación con resultados satisfactorios. Como contrapartida debe señalarse que un sistema de recirculación efectivo requiere de un control de laboratorio estricto.

*Tecnología limpia sugerida*

La recirculación indirecta de baños de curtido es un proceso cuya finalidad es la reducción de cromo en el efluente, así como la salinidad.

*Procedimiento de uso sugerido*

Esta recirculación directa consiste básicamente en un proceso convencional de curtido en el que los baños residuales de pickle y curtido no se drenan, sino que se almacenan por separado.

De tal manera el baño de pickle se refuerza con cloruro de sodio y la cantidad necesaria de ácido sulfúrico para usarlo como licor de pickle para las siguientes partidas.

Por otra parte el baño de curtido almacenado se refuerza con la cantidad de cromo necesario para usarlo en el curtido de las siguientes partidas. Por lo que el cromo que debe añadirse al proceso de recirculación es el porcentaje usado normalmente menos la cantidad que existe en el baño residual.

A continuación se presentan los cálculos para determinar la cantidad de sal de cromo basicidad 33% a ofertar cuando los baños de curtido se recirculan para ajustar. Por lo que el calculo de la cantidad de sal de cromo basicidad 33% y 25% de óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  estará dada por:

$$B = A * (100/25)$$

$$C = B * V$$

$$X = (D * E) / T$$

**Donde:**

A = Cantidad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (óxido de cromo) en el baño de cromo a reciclar (análisis de laboratorio) g/l

B = Cantidad de sal de cromo que contiene 25 % de óxido de cromo y 33 % de basicidad.

V = Cantidad de baño a reciclar.

C = Cantidad de cromo en el baño a reciclar.

D = Porcentaje normal de sal de cromo basicidad 33 % o sea el 6 % con el cual se curte normalmente.

T = Cantidad en gramos de sal de cromo que se oferta normalmente.

$$E = T - C$$

X = % de sal de cromo 33 % de basicidad y 25 % de óxido de cromo a Restituir.

**Ejemplo:**

Concentración del licor residual a reciclar (análisis de laboratorio)..... 4.5 g/ l

Peso tripa a curtir con recirculación..... 4.5 kg

¿Como ajustar el baño de recirculación con sal de cromo normal, si siempre se curte con un 6 % de sal de cromo basicidad 33 % y 25 % de óxido de cromo?

$B = 4.5 (100 / 25) = 18 \text{ g/l}$  de sal de cromo comercial. Es lo que equivale en sal de cromo de 25 % de óxido de cromo y basicidad 33 %.

Curtir con el 100 de flota de baño de reciclo, por lo que se tiene:

$$C = (18 \text{ g/l}) (4.5 \text{ l}) = 81 \text{ g de sal de cromo}$$

El cuero en tripa se curtirá con el 6 % de sal de cromo comercial, se tiene:

$$T = 4.5 \text{ kg} (6 / 100) = 270 \text{ g}$$

Cantidad de cromo para completar el 6 % en el baño:

$$E = 270 - 81 = 189 \text{ g de sal de cromo}$$

Calculado en porcentaje:

$X = 6 (189) / 270 = 4.2 \%$ , éste es el porcentaje que se tiene que meter al baño de recirculación.

- .- Tanques de almacenamiento para baño de pickle y curtido (de plástico).
- .- Tubería a los recipientes del proceso (plástico y PVC preferentemente).
- .- Laboratorio de análisis, para determinar cromo en el licor que se va a recircular, así como el reforzamiento del baño de pickle.
- .- Equipo y reactivos de laboratorio para realizar los análisis químicos.
- .- Recipientes para el almacenamiento de los baños residuales.
- .- Equipo de bombeo.

*Equipo sugerido para las buenas prácticas*

El propósito principal de la recuperación de estos baños es la recirculación de las aguas residuales de curtido. Estos son recuperados y reconstituidos a su volumen de agua y composición química original, sin más tratamiento que una simple eliminación de sólidos y su almacenamiento por separado para un posterior reuso.

*Comentarios adicionales*

## Tema 11. Curtido de Alto Agotamiento

Benjamin Aguilar Ruiz, baguilar@ciatec.mx

<p><i>Objetivo del proceso</i></p>	<p>Transformar la piel a cuero estabilizando el colágeno por medio de sales curtientes, siendo la principal y la más común el cromo.</p>															
<p><i>Objetivo de las buenas prácticas</i></p>	<p>Reducir el contenido de cromo en las aguas residuales de curtido mediante el máximo aprovechamiento y fijación del mismo en los cueros curtidos.</p>															
<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>	<p>El proceso de curtido de las pieles se realiza mediante una reacción química entre las proteínas (colágeno de la piel) y el cromo proveniente de las sales de cromo empleadas en el proceso, lo cual permite una estabilización química del colágeno, dando como resultado una conversión de piel a cuero siendo este último imputrescible.</p> <p>La basicidad de un complejo de cromo puede definirse como el porcentaje total de valencias primarias del átomo de cromo que están ocupadas por grupos hidroxilo.</p> <p>Las sales básicas de cromo se distinguen unas de otras por el número de grupos hidroxilo unidos al átomo de cromo. La basicidad puede expresarse en grados alemanes, en porcentaje y en grados Scholtenmeyer.</p> <p>Si el átomo no tiene ningún grupo básico o grupo hidroxilo se dice que su basicidad es nula y por lo tanto no curte. A continuación se resume la basicidad de las sales de cromo:</p> <table border="1" data-bbox="597 932 1224 1192"> <thead> <tr> <th>Formula</th> <th>Basicidad en %</th> <th>Grados °SCH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><math>(Cr(H_2O)_6)^{3+}</math></td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td><math>(Cr(H_2O)_5(OH))^{2+}</math></td> <td>33.33</td> <td>33.33</td> </tr> <tr> <td><math>(Cr(H_2O)_4(OH)_2)^{1+}</math></td> <td>66.66</td> <td>66.66</td> </tr> <tr> <td><math>Cr(H_2O)_5(OH)_3</math></td> <td>100.00</td> <td>100.00</td> </tr> </tbody> </table>	Formula	Basicidad en %	Grados °SCH	$(Cr(H_2O)_6)^{3+}$	0	0	$(Cr(H_2O)_5(OH))^{2+}$	33.33	33.33	$(Cr(H_2O)_4(OH)_2)^{1+}$	66.66	66.66	$Cr(H_2O)_5(OH)_3$	100.00	100.00
Formula	Basicidad en %	Grados °SCH														
$(Cr(H_2O)_6)^{3+}$	0	0														
$(Cr(H_2O)_5(OH))^{2+}$	33.33	33.33														
$(Cr(H_2O)_4(OH)_2)^{1+}$	66.66	66.66														
$Cr(H_2O)_5(OH)_3$	100.00	100.00														
<p><i>Procedimientos estándares de operación</i></p>	<p>En las soluciones de sal de cromo pueden coexistir sales de distinta basicidad. De tal manera que si en una solución se tiene 30% de sales de basicidad 0 y 70% de sales de basicidad 33, la basicidad global será de 23%, esto es un promedio de las dos basicidades de tal forma que <math>(0.7 \times 33\%) = 23\%</math>, ya que la otra es 0% de basicidad.</p> <p>Las sales de cromo de basicidad 66% precipitan en forma de sales básicas de cromo, por lo que puede considerarse que son solubles desde una basicidad de 0% a 55% de basicidad.</p> <p>Recibe el nombre de difusión al fenómeno de transporte de las partículas de cromo al interior de la estructura fibrosa. La difusión se efectúa siempre de los lugares de mayor concentración a los lugares de menor concentración. Esto se efectúa hasta que se tiene un equilibrio, es decir, igual concentración dentro del cuero y en el baño de curtido. La temperatura y las diferencias de concentración aceleran la difusión.</p> <p>En el fenómeno de fijación se une el cromo con el grupo carboxílico de los aminoácidos de la proteína (colágeno) de la piel.</p> <p>Durante éste fenómeno se presenta una reacción química entre el cromo y los grupos carboxílicos de los aminoácidos de las proteínas del colágeno (ácido aspártico y ácido glutámico). Para que se presente esta reacción es importante un proceso de basificado que consiste en el empleo de productos químicos que van incrementando el pH de 2.8 -3.0 (pH curtido) hasta un pH de 3.9 - 4.0 (final basificado).</p> <p>Durante la difusión y fijación de las sales de cromo ocurren otros fenómenos químicos como son:</p>															

**a) Olación**

En la olación, las soluciones de las sales básicas de cromo van evolucionando con el tiempo formándose agregados moleculares en los cuales pueden existir dos, tres o más átomos de cromo.

Estas reacciones en las que las moléculas básicas de cromo se condensan entre sí para formar agregados moleculares reciben el nombre de olificación.

En ellas el grupo hidroxilo que se encuentra unido a un átomo de cromo por una valencia primaria y un enlace coordinado se une a otro átomo de cromo por enlace igual. Realmente las reacciones de olificación consisten en la formación de agregados moleculares de mayor tamaño.

Al aumentar la concentración de la sal de cromo se favorece el número de choques entre las moléculas de cromo lo que facilita la olificación. Las reacciones de olificación no son instantáneas y necesitan tiempo para que se alcance el equilibrio. Cuanto más básicas sean las sales de cromo, éstas contendrán mayor número de grupos hidroxilo y por consiguiente mayor probabilidad de que tengan lugar las reacciones de olificación. El tamaño de partículas de cromo crece por condensación, formándose moléculas que contienen 2 hasta 12 o más átomos de cromo.

**b) Enmascaramiento**

Es cuando se incorporan aniones a las moléculas o compuestos de cromo formando complejos que enmascaran al cromo y esto hace que disminuya la reactividad del cromo, lo cual tiene como ventaja que para una sal de cromo enmascarada sea difícil su precipitación, sobre todo cuando el basificado no es controlado adecuadamente.

**c) Oxalación**

Las soluciones que contienen sales de cromo olificadas con el tiempo evolucionan ya sea por simple envejecimiento o por ebullición prolongada y dan soluciones más ácidas. Este hecho indica que ha tenido lugar una reacción y que se han formado nuevos compuestos que se llaman oxalados. Las reacciones de oxalación consisten en que de los grupos hidroxilo olificados se eliminan iones hidrógeno ( $H^+$ ), quedando el átomo de oxígeno unido a los dos átomos de cromo por valencias principales.

Cuando tiene lugar esta reacción la solución se acidifica. Las reacciones de oxalación son lentas y necesitan tiempo para realizarse, siendo un factor el aumento de la temperatura. Los compuestos oxalados tienen mayor estabilidad que los compuestos olificados. Los compuestos oxalados son poco atacados por los ácidos incluso a altas temperaturas. La oxalación sigue ocurriendo en el embancado, después de haber terminado el curtido.

En lo referente al basificado el objetivo es aumentar la acción curtiente de las sales de cromo y fijarlas sobre la piel. Las sales de cromo tienen su óptima fijación a pH 3.9 -4.1. Pero las sales de cromo se pueden fijar desde pH's de 3.0 pero se requiere mucho tiempo. La basificación se hace con álcalis, ya que éstos elevan el pH.

El cromo que no ha sufrido ningún tipo de tratamiento industrial, no está comprobado que sea perjudicial para la salud del hombre. Pero si se le somete a temperaturas elevadas se vuelve tóxico para los seres humanos.

Las intoxicaciones agudas con compuestos del  $Cr^{+6}$  se manifiestan, por ejemplo, como lesiones renales. Las intoxicaciones crónicas pueden producir mutaciones en el tracto gastrointestinal y acumulaciones en el hígado, el riñón, la glándula tiroidea y la médula ósea. El índice de eliminación es lento.

*Desventajas ambientales de los métodos comunes*

<p><i>Tecnología limpia sugerida</i></p>	<p>Por otra parte el cromo hexavalente tiene efectos carcinógenos que no sólo han sido demostrados experimentalmente con animales, sino también han sido confirmados por los resultados de estudios epidemiológicos realizados</p> <p>En los procesos de alto agotamiento se tiene principalmente la ventaja de que el contenido de cromo es bajo.</p> <p>El proceso de alto agotamiento se debe al uso de ácidos dicarboxílicos, los cuales provocan una reticulación que determina un aumento en el tamaño de la molécula de cromo, por lo tanto son más ácidos, lo que determina una mejor unión a la fibra. Además actúan como enmascarantes como todos los ácidos orgánicos, de forma tal que el pH en el cual debe tenerse una precipitación de cromo es desplazado hacia arriba. Por ello es posible un curtido a un pH más elevado.</p> <p>Considerar las variables manejadas para este proceso:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sales comerciales de curtido al cromo</li> <li>• Oferta de cromo (0.8% sal de cromo + 4.5% producto alto agotamiento)</li> <li>• Volumen de flota de curtido: 30%</li> <li>• Temperatura: 55 °C</li> <li>• pH final del picklado: 2.9</li> </ul>
<p><i>Procedimiento de uso sugerido</i></p>	<p>Pickle</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>.- 50 % de agua, 28 °C</li> <li>.- x % de sal (cloruro de sodio) 6 ° bé.</li> <li>.- x % de ácido fórmico</li> <li>.- x % de ácido sulfúrico</li> </ul> <p>Rodar 2 - horas o reposar toda la noche</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>.- Verificar ph = 2.8</li> <li>.- 0.5-2.0 % de mezcla de aceites naturales y sintéticos sulfitados (resistentes a los electrolitos)</li> <li>- 1.0 - 2.0 % de aldehído alifático (45 % materia activa)</li> </ul> <p>Curtido</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>.- sin drenar el baño anterior</li> <li>.- 4,5 % de sulfato básico de cromo 33 (24 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aprox.)</li> <li>- 0,9 - 1,0 % de basificante de reactividad media con ácido dicarboxílico.</li> </ul> <p>tiempo de marcha de 10 a 12 horas. pH aprox. final = 4.2 temperatura final = 45 ° C</p>
<p><i>Equipo sugerido para las buenas prácticas</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>.- Calentador de agua o caldera final</li> <li>.- Tambor de cremallera ya que se requiere trabajar con flotas bajas.</li> </ul>

Los cueros sometidos al curtido de alto agotamiento presentan un mayor contenido de cromo, con una muy buena penetración en todo el espesor del cuero.

*Comentarios  
adicionales*

Balance de cromo de un proceso tradicional de curtido

***Curtido con alto agotamiento***

- Aumentar la fijación del cromo en el cuero.
- Implica cambios en los equipos de producción tales que resultan difíciles de implementar en las curtiembres menos tecnificadas.

**OBJETIVO:**

Optimización de un proceso de curtido al cromo con alto agotamiento.  
Estudio comparativo con un proceso de curtido tradicional.

**VARIABLES DE PROCESO MANEJADAS:**

- Sales comerciales de curtido al cromo
- Oferta de cromo (0.8% sal de cromo + 4.5% producto alto agotamiento)
- Volumen de flota de curtido: 30%
- Temperatura: 55 grados centígrados
- pH final del piquelado: 2.9
- Concentración de cromo en los baños residuales de curtido (g/l  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

<b>Ciclo</b>	<b>Curtido tradicional</b> Flota 100%	<b>Curtido alto agotamiento</b> Flota 30%
1	5.0 g/l	0.99 g/l
2	5.1 g/l	0.62 g/l
3	5.4 g/l	0.68 g/l
4	5.6 g/l	0.68 g/l

Puede verse que el consumo de agua y de cromo es significativamente menor y bajo el proceso de alto agotamiento

## Tema 12. Precipitación y reuso de cromo

Benjamin Aguilar Ruiz, baguilar@ciatec.mx

<p><i>Objetivo del proceso</i></p>	<p>Transformar la piel a cuero mediante un proceso químico de estabilización del colágeno mediante la incorporación de un curtiente.</p>
<p><i>Objetivo de las buenas prácticas</i></p>	<p>Disminuir la cantidad de óxido de cromo en los efluentes residuales de curtido por medio de su precipitación y reuso en la tenería.</p>
<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>	<p>En un proceso de curtido es necesario que el agente curtiente sea capaz de combinarse químicamente con el colágeno, mediante enlaces transversales que generan una estructura reticular.</p> <p>Los enlaces covalentes no iónicos entre la proteína del colágeno y el curtiente da una curtición llamada de condensación y sus enlaces se caracterizan por una estabilidad frente a los álcalis (es el caso de la curtición con formaldehído y parafinas sulfocloradas).</p> <p>El enlace covalente semi-polar o coordinado es menos estable que el que tiene lugar por enlace covalente puro. Este tipo de enlace es el que da por ejemplo con sales trivalentes de cromo, aluminio, hierro y las tetravalentes de circonio. La estabilidad varía mucho de una sal metálica a otra.</p> <p>La reacción entre el colágeno y el producto curtiente influye directamente sobre la reactividad de los grupos funcionales del colágeno involucrados en la reacción química de curtición, modificándose en conjunto la capacidad de reacción de la sustancia piel. Prueba de ello es que los curtientes, al combinarse con la piel, desplazan el punto isoelectrico de esta hacia valores más altos, o más bajos y hacen la carga superficial de la piel más negativa o más positiva.</p> <p>Así por ejemplo, por curtición con curtientes vegetales, curtidos sintéticos fenólicos, formaldehído o complejos de Cromo enmascarados (aniónicos), el punto isoelectrico del colágeno (pH 5.2 aprox.), se desplaza hacia la zona ácida y la carga superficial de las fibras pasa a ser negativa, mientras que por curtición con sulfato básico de cromo o curtientes a base de resinas (catiónicos), el punto isoelectrico se desplaza hacia la zona alcalina y la carga superficial pasa a ser positiva.</p> <p>Viendo las variaciones de carga posible en la cadena peptídica se tiene:</p> <div style="text-align: center;"> </div>
<p><i>Procedimientos estándares de operación</i></p>	<p>Desde que en 1858 se descubrió el uso del cromo como material curtiente, se han editado numerosas publicaciones intentando explicar la química y tecnología de la curtición al cromo. La mayoría de estas publicaciones están vinculadas con la mejora de la fijación del cromo sobre el colágeno de la piel.</p> <p>El proceso de curtición puede describirse tanto como un fenómeno químico (reacción entre los diversos componentes), como físico (difusión de los mismos hacia el interior de la piel). Si el técnico curtidor introduce cualquier variación en los parámetros físicos o químicos del proceso de curtición, puede variar la eficiencia de la misma, no sólo en la relación cromo fijado/cromo total sino en las características del cuero obtenido.</p> <p>Actualmente el curtido de pieles con sales de cromo representa el 80% de la producción total de cueros en el mundo.</p>

Las ventajas que representa este método de curtición se pueden enumerar como:

- muy buen nivel de calidad constante y uniforme
- producción racional
- acabado económicamente ventajoso

Sin ventajas tan convenientes, que difícilmente disminuirá su uso en un futuro inmediato.

Un proceso común de curtido es el siguiente:

Partiendo de cuero dividido en tripa, donde el curtido es en base a sales de cromo (sulfato básico de cromo 33 ° Sh).

Se tiene que el proceso comienza con el pickle en tambor, @ 3-4 rpm:

- 50 -100 % agua, (temp. ambiente)
- 6-10 % sal (cloruro de sodio)
- Rodar 10 minutos y checar de (6-7 °Be)
- x % ácido fórmico (1:5)
- x % ácido sulfúrico (1:10)
- Rodar 2 - 3 horas ó reposar hasta el día siguiente
- Checar pH (2.5 - 3.0) corte de la piel con verde de bromocresol en amarillo

Posteriormente se realiza el curtido y basificado (tambor @ 6-8 rpm):

- 6 % de sal de cromo (33% Basicidad)
- Rodar 1 a 2 horas
- 0.5 % basificante (según el pH del corte y de la flota)
- Rodar 4 - 6 horas
- Checar pH (3.7 - 3.9) y hacer la prueba del hervido
- T (oC) - 40-45 oC en la flota

El cromo trivalente, tal como se lo encuentra en la naturaleza, en principio no es peligroso para el hombre. Pero si es sometido a altas temperaturas se convierte en cromo hexavalente, una sustancia que ingresa en el cuerpo a través de las vías respiratorias el agua o los alimentos y puede provocar gastroenteritis aguda, hepatitis aguda, dermatitis alérgica, laringitis crónica, úlcera gastroduodenal, conjuntivitis crónica, rinofaringitis crónica, perforación del tabique nasal y cáncer pulmonar.

Los diversos compuestos del cromo hexavalente representan la mayor amenaza, especialmente debido a sus efectos genéticos. Los compuestos del  $\text{Cr}^{+6}$  actúan en casi todos los sistemas de ensayo diseñados para determinar sus efectos mutagénicos, por lo que el hecho de que atraviese la placenta significa un alto riesgo para los embriones y fetos.

*Desventajas ambientales de los métodos comunes*

Esta alternativa consiste en precipitar con algún álcali y recuperar el cromo contenido en los baños residuales de curtido, para posteriormente regenerar la sal de cromo curtiente a partir del precipitado obtenido en forma de hidróxido de cromo el cual posteriormente se redisuelve con ácido sulfúrico. Esta solución es la más efectiva para eliminar el cromo de los efluentes, ya que además del baño de curtido, es posible recuperar también el cromo proveniente del escurrido y aun el del primer baño de lavado luego del rebajado. Desde el punto de vista de la tenería, presenta la ventaja de que no es necesario casi modificar los procesos de producción, ya que el cromo recuperado ingresa al ciclo en la misma forma que el cromo "fresco". La única modificación consiste en que la tenería debe adaptarse a manejar la sal de cromo en forma líquida, lo cual no presenta mayores dificultades.

La precipitación del cromo residual de los baños curtientes, se realiza generalmente con algunos agentes precipitantes donde se considera: el costo del precipitante, el producto de

*Tecnología limpia sugerida*

reacción, formación de espuma, velocidad de sedimentación, volumen de precipitado, Ph óptimo, temperatura óptima, velocidad de adición y coadyuvantes de floculación.

La precipitación de cromo se puede llevar a cabo con los siguientes precipitantes o bien con la combinación de algunos de ellos:

Cal	Ca(OH) <sub>2</sub>
Carbonato de sodio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Bicarbonato de sodio	NaHCO <sub>3</sub>
Carbonato de calcio	CaCO <sub>3</sub>
Oxido de magnesio	MgO
Hidróxido de sodio	NaOH

De los mencionados anteriormente el óxido de magnesio es uno que tiene buenas cualidades, ya que se obtienen precipitados compactos (10% óxido de cromo), permite un aumento gradual de pH hasta 9.0, no forma burbujas de bióxido de carbono, por lo que no existe formación de espuma y con la adición de ácido sulfúrico, forma sulfato soluble, cosa que no ocurre en la presencia de iones calcio. Cuando se trabaja con óxido de magnesio, la temperatura no manifiesta una influencia sobre la velocidad de sedimentación y compacidad del precipitado.

El carbonato de sodio es un reactivo de uso común en curtiduría, y de bajo costo. Su precipitado es menos compacto en comparación del obtenido con óxido de magnesio, su tiempo de sedimentación es mayor y durante la conversión a sulfato básico de cromo produce gases.

El hidróxido de sodio, agota mejor los licores que el carbonato, no forma espuma durante la formación de sulfato básico y su velocidad de sedimentación es más baja que la del carbonato.

### Procedimiento de uso sugerido

#### **Recolección y almacenaje de los licores de cromo:**

Terminado el proceso de curtido, el licor es extraído del tambor, después filtrado y enviado a un depósito donde se produce la floculación de las grasas y sedimentación de las partículas sólidas. De igual forma se conduce el licor de la máquina de escurrir. Mediante una bomba, se lleva el licor a los tanques.

#### **Precipitación:**

Se realiza en tanque o reactor de precipitación, que puede ser de acero inoxidable, aluminio o polietileno que deberá estar provisto de un drenaje de salida en el fondo y tener forma de embudo, además de un agitador de propela y un dosificador de álcali y un medidor de pH.

#### **Filtración:**

Para llevar a cabo esta operación puede usarse un filtro prensa.

#### **Redisolución del cromo precipitado:**

El precipitado proveniente del filtro es acumulado en un tanque de fibra reforzada, provisto de agitador, dispositivo para la adición de ácido sulfúrico y chimenea para el escape de los gases.

#### **Condiciones de precipitación de acuerdo al agente precipitante:**

- Tiempo de procesamiento aprox. 60 min. usando Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- Temperatura óptima 40 - 45 °C
- pH final 8.0

- a) Tiempo de procesamiento aprox. 60 m usando NaOH
- b) pH final 9.0-9.5

Una vez que se ha realizado el proceso de precipitación y el licor se ha enfriado, checar el contenido de cromo para saber con cuanto habrá de reforzarse. Posteriormente introducir el licor al tambor y agregar el cromo con el que se reforzará para curtir la siguiente partida.

- .- Tanques de almacenamiento para los licores de cromo.
- .- Tanque para floculación de grasas.
- .- Bomba para transportar el licor a los tanques.
- .- Tanque o reactor de precipitación.
- .- Agitador de propela.
- .- Dosificador de álcali.
- .- Medidor de pH.
- .- Filtro prensa.
- .- Depósito para almacenar el precipitado.
- .- Dispositivo para adición de gases.
- .- Chimenea para el escape de gases.

*Equipo sugerido para las buenas prácticas*

Es importante y necesario filtrar el concentrado previo a su utilización, para de esta manera obtener cueros procesados con sal de cromo recuperada, de similar calidad a los procesados con sal de cromo fresca.

El contenido de magnesio detectado en los cueros al estado semi-terminados es despreciable del punto de vista práctico, por lo que no debe esperarse ningún efecto sobre la calidad del cuero debido a la utilización del mismo.

*Comentarios adicionales*

## Tema 13: Buenas prácticas de recurtido

Walter Valeriano Acevey wvaleria@ciatec.mx

<p><i>Objetivo del proceso</i></p>	<p>Proporcionarle al cuero (wet-blue) determinadas características según el tipo de artículo que se desea obtener. Utilizando los productos recurtientes adecuados, se pueden obtener cueros con: Llenura y cuerpo, resistencia al sudor, buenos para lijado, grabado, rellenar partes vacías como garras o flancos, mejorar la firmeza de flor, elasticidad, obtención de cueros blancos, esponjosidad (migajon), etc.</p>
<p><i>Objetivo de las buenas prácticas</i></p>	<p>Reducción en los baños residuales de productos provenientes de la etapa de recurtición:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* Disminución de sales minerales, principalmente de cromo.</li> <li>* Disminución de DQO (demanda química de oxígeno) en compuestos poliaromaticos como vegetales, sintéticos fenolicos con poder curtierte y de blanqueo.</li> <li>* Disminución de recurtientes alifáticos: tanto aldehídos como de polimerización.</li> </ul> <p>Reducción mediante la aplicación de tecnologías más limpias optimizando procesos, utilizando sintanes base fenolica que contengan fenoles libres debajo de 15 ppm, sintanes anfóteros, polímeros, Así como un ácido dicarbonico como agotador de cromo en la etapa de recurtido.</p>
<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>	<p>Los cueros curtidos con cromo, que por el propio proceso de curtido y el producto curtierte utilizado, así como las características naturales de la piel presentan características como falta de llenura y cuerpo, flor fina, elasticidad, garras un poco mas abiertas que las demás zonas, color azul gris claro. Por lo que con el recurtido se pretende mejorar estas características y proporcionarles otras, con la finalidad de obtener una diversidad de artículos como cueros para corte, tapicería de mueble, tapiceria automotriz, vestimenta, forros, etc.</p> <p>Una vez que los cueros en wet-blue se escurrieron, seleccionaron y rasparon al espesor de acuerdo al tipo de artículo, previo lavado para rehidratar la piel hasta un 65-70 % de humedad, se procede a la etapa de pre-recurtido utilizando productos</p> <p><i>Recurtientes catiónicos.</i></p> <p><b>Sales de cromo.</b> Proporcionan elasticidad, finura de flor, tacto suave, aumentan la intensidad del color (debido al carácter catiónico) y uniformizan partidas diferentes de curtido. La sal de cromo es recomendable para vestimentas, forros, tapicería y artículos para corte.</p> <p><b>Glutaraldehido.</b> Proporciona resistencia al sudor, finura de flor, elasticidad, resistencia al lavado en agua y álcalis, casi no afecta la intensidad del color, recomendable principalmente para tapicería debido a la resistencia al sudor, así como para vestimenta debido a la elasticidad, finura de flor y tacto suave.</p> <p><i>Recurtientes aniónicos.</i></p> <p>Se utilizan después de la etapa de neutralizado, una vez que se elimino acidez del cuero, se elevó el pH de acuerdo al tipo de artículo a obtener y se cambió la carga parcialmente de positivo a negativo con la finalidad de que los recurtientes puedan penetrar hacia el interior del cuero y proporcionar las características deseadas del artículo a obtener.</p> <p><b>Recurtientes vegetales.</b> Mimosa, quebracho, castaño y otros; sintéticos. Proporcionan plenitud (llenura y cuerpo), disminuyen la elasticidad y finura de flor, mejoran las características de lijado y grabado, tienen la desventaja de oxidarse fácilmente en presencia de luz y aire, debido a esto no son sólidos a la luz, se oxidan en presencia de metales, recomendables para cueros para corte y artículos que van lijados y afelpados, así como grabados.</p> <p><b>Recurtientes fenólicos o sintanes de sustitución.</b> Por tener poder curtierte, tienen buena solidez a la luz, aclaran el color azul del cuero curtido al cromo, disminuyen fuertemente la intensidad del color, dan cierta llenura (menos que los vegetales), adecuados para cueros blancos y colores pastel, para vestimentas, forros y cueros para corte.</p> <p><b>Recurtientes naftalénicos o sintanes auxiliares.</b> Debido a que no tienen poder curtierte, se utilizan como auxiliares penetrantes de anilinas, dispersantes de anilinas y de vegetales, algunos como neutralizantes y recurtientes, disminuyen la intensidad del color (menos que los fenólicos), recomendables cuando se desea obtener cueros con teñidos atravesados y uniformes, así como en artículos en los cuales se utilizan cantidades considerables de recurtientes vegetales como atanados y cueros que van a ser grabados.</p>

**Recurtientes poliméricos.** Mejoran la firmeza de flor, proporcionan llenura (menos que los vegetales), dan cierta elasticidad, en exceso dan un tacto ahulado, dependiendo del tipo de acrílico algunos disminuyen la intensidad del color. Se pueden seleccionar acrílicos que proporcionen elasticidad y esponjosidad (migajón), adecuados para vestimenta o artículos suaves como nappas y tapicería.

**Recurtientes resínicos.** Rellenan las zonas más vacías del cuero como flancos o garras, además de dar cierta llenura en las demás zonas del cuero, disminuyen poco la intensidad del color, mejoran las características de lijado.

El porcentaje de recurtientes a utilizar en este proceso es variable y depende del tipo de artículo a obtener, por lo tanto el grado de agotamiento en determinados artículos será mayor que en otros.

Para realizar la recurtición de cueros curtidos wet-blue, se utilizan productos los recurtientes catiónicos y aniónicos ya mencionados, en combinaciones que confieran las características deseadas a artículos como: vestimentas, forros, tapicería y cueros para corte. El tipo, cantidad, orden y forma de adición de estos recurtientes varía dependiendo del tipo de carga que tengan los productos. Los recurtientes catiónicos (carga positiva) se utilizan antes del neutralizado: sales de cromo 33 % basicidad y de 45 % de basicidad, a un 2-3 % en base al peso raspado del cuero wet-blue. En el caso del glutaraldehído se usa entre 1-3 %; el tiempo de proceso para estos productos aproximadamente es de 50 -60 m y el neutralizado se realiza en el mismo baño.

Los recurtientes aniónicos (carga negativa) se utilizan después del neutralizado y se adicionan en partes según la compatibilidad de estos, el tiempo de proceso oscila entre 60 - 120 min. La cantidad de agua utilizada es entre 80 - 100 %.

La vigilancia de las aguas residuales en las tenerías es cada vez más estricta, e incluye tanto cromo y sulfuro, como el nitrógeno, combinaciones orgánicas de halógenos absorbibles llamados "AOX", así como los compuestos que contienen Fenoles libres, incrementando de esta manera la **DQO, la cual influye para calcular el costo del tratamiento.**

El recurtido aniónico tiene influencia principalmente en la demanda química de oxígeno (DQO), cuando no se tiene agotamiento de los recurtientes arriba de 95 %. El recurtido catiónico con sales de cromo puede tener determinada influencia en los vertidos cuando no cumple el límite permisible en la ley, por lo que es importante tener cuidado en cuanto al agotamiento del cromo.

En cuanto a los recurtientes orgánicos como poliaromáticos y aquellos vegetales, tienen mayor influencia en el vertido, fundamentalmente elevando la DQO, presentan biodegradabilidad lenta y posibles coloraciones posteriores, estos baños residuales son más ricos en los llamados no taninos en comparación con el baño inicial, debido a que los taninos se han fijado en la piel, afortunadamente los **no taninos** presentan mejor biodegradabilidad que los taninos. Los recurtientes fenólicos (sintanes con poder curtiende y de blanqueo) pueden presentar fenoles libres arriba de 15 ppm e incrementar la DQO.

La cantidad de recurtientes utilizados varían desde un 4 hasta 18 % según el tipo de artículo a obtener. Por lo que la oferta de recurtiente influye en el agotamiento y en los valores de DQO. Para poder tener valores bajos de DQO como se mencionó anteriormente se requiere tener un agotamiento de los recurtientes arriba de 95 %.

Los recurtientes alifáticos, tanto aldehídos, y de polimerización (acrílicos y resínicos) tienen poca incidencia sobre el agua residual, si se controla bien los agotamientos.

*Procedimientos estándares de operación*

*Desventajas ambientales de los métodos comunes*

### *Tecnología limpia sugerida*

La buena práctica ambiental consiste en minimizar la presencia de cromo, DQO y fenoles libres en los baños residuales. El objetivo es reducir el costo del tratamiento de las aguas residuales y en algunos casos minimizar el cromo en los vertidos de este proceso.

Para lograrlo, se deben realizar procesos en los cuales se optimicen el uso de recurtientes de acuerdo al tipo de artículo a obtener, en función de las características deseadas, acompañada de un buen agotamiento, controlando pH, temperatura, tiempo y cantidad de agua. Los procedimientos específicos se anotan en la siguiente sección.

En el caso de los extractos vegetales la precaución en cuanto a la cantidad de uso es aún mayor por la alta DQO que pueden originar si no se agotan: la elección del extracto vegetal no afecta en la DQO, y se realiza más bien de acuerdo a los efectos deseados.

De los recurtientes aniónicos, los vegetales son los que presentan valores más elevados de DQO, los polímeros son los que presentan valores más bajos de DQO. Los recurtientes sintéticos base fenólica deben contener fenoles libres debajo de 15 ppm y son recomendables utilizarlos junto con vegetales, favoreciendo con estos el agotamiento de los vegetales.

Los cueros para corte recurtidos fuertemente al vegetal generan valores elevados de DQO, en cambio cueros para tapicería generan valores bajos debido a que se utiliza menor cantidad de recurtientes. Los cueros para vestimenta debido al menor porcentaje de uso de recurtientes aniónicos, son los que presentan valores todavía más bajos de DQO en la etapa de recurtido.

### *Procedimiento de uso sugerido*

El pH al inicio de la recurtición aniónica en cueros curtidos con cromo favorece el agotamiento entre un 4.2 - 4.8, a pH más elevado el agotamiento tiende a disminuir y este es más notable cuando el uso de recurtientes es elevado. El pH final para terminar de agotar, es el pH de fijación final de las operaciones de Recurtido-Teñido-Engrase (3.6-3.8). La temperatura recomendable para favorecer agotamiento es entre 50-60 °C, debido a que aumenta la velocidad de reacción química entre recurtientes y el cuero.

El tiempo de proceso se debe regular de tal manera que favorezca al agotamiento: a mayor uso de recurtientes, como es el caso de cueros para corte, se tiene que incrementar para facilitar el agotamiento.

La cantidad de agua recomendable para favorecer agotamientos es de 50-60 %, facilita la penetración de recurtientes y a una mejor distribución dentro de la sección del cuero.

El recurtido aniónico se debe trabajar con recurtientes libres de fenol, ya que influyen en los valores de DQO. La cantidad total de recurtientes aniónicos recomendable para un cuero para corte, aproximadamente es entre un 8 a 14 % o más, de los cuales como ejemplo para un cuero que no sea blanco podemos utilizar 3-6 % de vegetales, 4-6 % de polímeros (acrílicos y resínicos), 1-3 % de sintético aniónico libre de fenol, de preferencia un sintético anfótero a base de ácidos sulfónicos aromáticos, porque presentan buena compatibilidad con los recurtientes aniónicos, ayudan a dispersar los vegetales y favorece al agotamiento debido a la carga anfótera que tiene, aclaran los colores en un grado mucho menor que un sintético normal (aniónico). Es importante mencionar que el uso de un sintético fenólico aniónico está relacionado más a cueros blancos y a colores pastel, en cambio un sintético anfótero se puede utilizar independientemente del color del artículo, además de favorecer dispersión y agotamiento de vegetales.

Para mejorar el agotamiento y mayor fijación de las sales de cromo ya sea 33 % basicidad o una sal de cromo-sintético en el recurtido es conveniente regular el tiempo (90 min) y utilizar un agotador que puede ser un ácido dicarbónico e ir subiendo gradualmente el pH de neutralizado utilizando combinaciones de neutralizantes y enmascarantes reticulantes. El ácido dicarbónico con las sales de cromo forma compuestos complejos que debido al gran poder rellenante de las combinaciones de curtiende y colágeno que se forman, permiten obtener cueros un poco más llenos, pero principalmente incrementa la afinidad de los complejos de la sal que se forman, por lo cual se consigue un mayor aprovechamiento de

la sal de cromo empleado y una minimización en los vertidos. Dado que el ácido dicarbónico no tiene alta solubilidad en agua, es conveniente formar primero una pasta con agua, removerlo brevemente y cuando se produce un calentamiento con desprendimiento de anhídrido carbónico y formación de espuma, se disuelve en agua en relación de 1:10 en recipientes grandes.

Para tener resultados satisfactorios el pH del neutralizado tienen que ser lo mas elevado posible y que el tipo de artículo lo permita sin afectar la firmeza de flor. En el caso de cueros delgados como vestimenta y tapicería, el agotamiento se ve favorecido debido a que trabajan a pH elevados entre 5.0 y 5.5 respectivamente. En cueros gruesos los valores de pH de neutralizado se encuentran entre 4.4 - 4.8, por lo que a pH mas elevados se pueden tener influencias negativas en cuanto a la soltura de flor, para este caso se pueden utilizar neutralizantes recurtientes de partícula fina con acción ligeramente desacidulante y aumentar el tiempo de neutralizado para favorecer el agotamiento.

En el recurtido no es conveniente utilizar fillers orgánicos e inorgánicos ya que elevan la conductividad del baño residual. Es recomendable utilizar resinas base disendiamida, estiren maleica, resina anfótera, sílices, resina base butilacrilatos.

#### *Lavado previo, drenar*

<b>Pre-recurtido</b>	70 % Agua 2-3 % Cromo 33 % o Cromo sintético 0.5-1 % Ácido dicarbónico R - 90 min
<b>Neutralizado</b>	1 .2 % Formiato de sodio 1.5 % Neutralizante recurtiente R - 30 min    Verificar pH = 4.2  X% Bicarbonato sodio R - 60min    Verificar pH = 4.5 R-5 min    10 tiempos Reposo 60 min    (Durante la noche) Drenar, lavar
<b>Recurtido</b>	50 - 60 % Agua    50 °C 3 % Acrílico    (diluido 1:3 a 40 °C) R-40 min 4 % Resinico (disendiamida o estirenmaleica) 4-5 % Vegetal (Mimosa , quebracho) 2-3 % Sintan anfótero R-90 a 120 min

Continuar con el Teñido y posteriormente fijar con ácido fórmico hasta un pH aproximado de 4.2 drenar baño, continuar el Engrase en baño nuevo a 50 °C y terminar de fijar hasta un pH de 3.6

- \* Tambor básico de recurtido-teñido-engrase: el diámetro debe ser mayor que el ancho en dimensiones. Las revoluciones deben ser de 14-16 rpm o 16-18 rpm para favorecer el efecto mecánico y agotamiento de recurtientes.
- \* Caldera para abastecer agua caliente

*Equipo sugerido para las buenas prácticas*

Es importante considerar que el uso de esta tecnología ayuda a minimizar la DQO, pero no lo elimina totalmente de los efluentes.

Se debe tomar en cuenta que los valores de DQO en los vertidos varia dependiendo del tipo de artículo a obtener, de la cantidad y del tipo de recurtientes, así como de las condiciones de proceso y equipo básico sugerido.

*Comentarios adicionales*

## Tema 14: Buenas prácticas de teñido

Walter Valeriano Acevey wvaleria@ciatec.mx

<p><i>Objetivo del proceso</i></p>	<p>Proporcionarle al cuero (wet-blue) un determinado color, este puede ser superficial, atravesado o "un tercio un tercio" (1/3 por lado flor, 1/3 por lado carne y la parte del centro sin teñir), para lo cual se utilizan colorantes o anilinas, estos son compuestos orgánicos aromáticos solubles en agua. Con el teñido se da un atractivo visual y comercial al cuero. El tipo de teñido a realizar está en función del tipo de artículo a obtener, de sus solideces y del costo.</p>
<p><i>Objetivo de las buenas prácticas</i></p>	<p>Los aspectos ecológicos que deben considerarse actualmente en la etapa de teñido, se mencionan a continuación:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Evitar utilizar colorantes que contengan sustancias peligrosas o restringidas por la normatividad vigente, como el caso de la bencidina como base de ciertos colorantes, que es y puede originar sustancias cancerígenas.</li> <li>• Los colorantes deben cumplir ciertas exigencias en cuanto a determinadas características de toxicidad y ecotoxicidad en el caso especial para la preparación de la etiqueta ecológica (para los clientes zapateros)</li> <li>• Optimizar el agotamiento del colorante para minimizar las coloraciones solubles en los baños residuales y la poca contribución de Demanda Química de Oxígeno (DQO) que puedan generarse en esta etapa.</li> </ul>
<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>	<p>El proceso de teñido es una de las etapas más importantes del acabado en húmedo, debido a que en éste, se pueden visualizar defectos propios del cuero, así como defectos provocados en las etapas de ribera, curtido, operaciones mecánicas, recurtido y engrase. El tipo de teñido a realizar depende del tipo de artículo a obtener y sus solideces, así como del costo debido a que los colorantes son los productos más caros del proceso de curtido. El teñido se puede realizar antes o después de los recurtientes, antes o después del engrase, por lo que el sistema de teñido a realizar esta en función del grado de penetración del colorante, intensidad, uniformidad, y de las solideces del cuero a obtener.</p> <p>Los colorantes como ya se mencionó, son compuestos orgánicos aromáticos, cuyas propiedades y características dependen principalmente de su estructura química, estos están formados por <b>grupos cromóforos</b>, son los que absorben la luz y le dan el color propio al colorante, los <b>grupos auxocromos</b>, son los que aumentan la intensidad del color y los que hacen que se fije químicamente con los grupos reactivos del cuero, los <b>grupos solubilizantes</b>, son los que hacen posible que el colorante sea soluble en agua.</p> <p>Los colorantes están clasificados en aniónicos como: <b>Colorantes ácidos</b>, directos y complejo metálicos, de éstos; los que más se utilizan son los colorantes ácidos por las características que presentan y por la afinidad hacia el cuero curtido con cromo, los colorantes directos tienen poco uso y los complejo metálicos prácticamente no se utilizan debido al elevado costo. Los <b>colorantes catiónicos o básicos</b>, se utilizan en cueros curtidos con cromo solamente en la etapa de remontado con la finalidad de aumentar la intensidad del color, cuando hablamos de colorante básico prácticamente estamos hablando de color negro. El % de uso de colorante es variable y esta en función del tipo de artículo a obtener, del grado de penetración deseado, de la intensidad, del espesor del cuero.</p>
<p><i>Procedimientos estándares de operación</i></p>	<p>Para realizar el teñido de cueros curtidos con cromo (wet-blue), se utilizan generalmente colorantes ácidos. Dependiendo del artículo a obtener, del grado de penetración, intensidad y uniformidad se determina el colorante según el color, matiz, características y propiedades, así como el sistema de teñido, por lo que el total del colorante a utilizar puede ser en una sola adición o en partes. Se usa aproximadamente entre 0.3 - 4 % o más. La temperatura adecuada para realizar teñidos atravesados es a 20-25 °C o a ambiente debido a que a esta temperatura la reactividad del colorante disminuye y favorece su penetración hacia el espesor del cuero, en cambio cuando se quiere obtener teñidos intensos, vivos y superficiales la temperatura adecuada es entre 50 - 60 °C, debido a que incrementa la reactividad tanto del colorante como del cuero.</p>

El tiempo de proceso esta en función de la cantidad de colorante, grado de penetración del colorante y del sistema de teñido, generalmente es entre 30 - 70 min ó más. La cantidad de agua a utilizar varia, si es atravesado se utiliza 20-30 % para favorecer la penetración debido a que aumenta la concentración del colorante, en cambio si es superficial o "un tercio un tercio" la cantidad aproximada es entre 70-100 %. A mayor cantidad de uso de colorantes, el agotamiento empieza a disminuir, por lo que las concentraciones de colorantes solubles en los vertidos aumenta.

- Es importante mencionar que en esta etapa, más que el método de proceso que se utiliza, tiene que ver con los riesgos que se pueden tener en caso de que ciertos colorantes tengan como base la bencidina y otras sustancias prohibidas que puedan originar sustancias cancerígenas.
- Aquellos colorantes que no cumplan ciertas exigencias en cuanto a determinadas características de toxicidad y ecotoxicidad, no podrán contar con la preparación de la etiqueta ecológica (para los clientes zapateros).
- Los colorantes con frecuencia causan coloraciones solubles en los vertidos, que por su propia naturaleza son especialmente escandalosos y que pueden ser perceptibles a concentraciones tan bajas como 0.04 mg/l.

Por lo que el problema de los colorantes radica más en su composición que en la DQO, o toxicidad residual que puedan originar.

*Desventajas ambientales de los métodos comunes*

Más que una tecnología limpia en esta etapa de proceso, se debe considerar 2 aspectos ecológicos fundamentales relacionados con los colorantes, aunque poco relacionados con las aguas residuales.

- 1) En la preparación de la etiqueta ecológica (para los clientes zapateros), se deben considerar ciertas exigencias para los colorantes, tales como:
  - \* No se deben emplear colorantes con LC y LD desconocidos.
  - \* No se deben emplear colorantes cuyo LD<sub>50</sub> oral en ratas, sea inferior a 2.000 mg/kg rata.
  - \* No se deben emplear colorantes de los que la LC<sub>50</sub> (para peces, 96 horas), o EC<sub>50</sub> (Dafnis, 48 h), o LC<sub>50</sub> algas, 72 h), sea inferior a 100 mg/l.
  - \* También se debe considerar la posible presencia de disolventes emulgentes, etc., de los colorantes líquidos, así como las trazas que se introducen de metales (colorantes de complejo metálico).
- 2) Dejar de utilizar la bencidina como base de ciertos colorantes dados los riesgos que se tienen con estas.

**Como referencias orientativas** de la importancia de este punto, a continuación se mencionan los cambios que se han tenido en Europa, así como con reglamentaciones oficiales. Las siguientes normativas prohíben el uso y contenido de algunas sustancias químicas en cueros o artículos de cuero: decreto Italiano en la Gazzeta Ufficiale del 13 febrero 1992; decreto Alemán de prohibición (TRGS 614), el 29 julio de 1994,

*Arilaminas, lista A-1*

4 aminodifenil  
Bencidina y sus sales  
4-cloro orto toluidina  
2-naftilamina

*Arilaminas, lista A-2*

o-amino azotolueno  
2-amina 4 nitrotoluol  
p-cloroanilina  
2,4-diaminoanisol  
4,4'-diamino difenil metano

*Tecnología limpia sugerida*

3,3`diclorobencidina  
 3,3`-dimetoxibencidina  
 3,3`-dimetil bencidina  
 3,3`-dimetil-4,4`-diamino difenil metano  
 p-cresidina  
 4,4`- metilen-bis (2-cloroanilina)  
 4,4`- oxidianilina  
 4,4`- tiodianilina  
 o-toluidina  
 2,4- toluilendiamina  
 2,4,5- trimetilnilina

Durante la etapa de teñido, generalmente se intenta aprovechar al máximo el colorante que se adiciona y se pretende comunicar las máximas solidesces posibles a la tintura, por lo que en determinados procesos el paso de colorantes al agua residual es pequeño, pero también se tienen procesos en los cuales la cantidad de anilina y el mismo proceso hace los agotamientos no sean los adecuados, por lo que la coloración resultante es muy vistosa.

Para disminuir las coloraciones solubles en los vertidos provocadas por los colorantes se sugiere realizar procesos de forma que se logre el mayor agotamiento posible de estos en los vertidos, tomando en cuenta determinados parámetros; como el sustrato cuero a teñir, pH, temperatura, baño.

*Procedimiento de uso sugerido*

Para el caso de la preparación de la etiqueta ecológica (para los clientes zapateros) es una obligación poseer la hoja de seguridad del colorante, conteniendo las características de toxicidad y ecotoxicidad del mismo para poder valorar si cumplen las exigencias del aspecto ecológico indicado en el apartado de la etiqueta ecológica.

Suprimir los colorantes que pueden originar arilaminas listadas anteriormente como cancerígenas. Consultar proveedores y valorar.

Para reducir las coloraciones solubles en los vertidos, como se mencionó anteriormente, se debe tomar cuidado en todos los parámetros, pero de éstos el más importante es el sustrato cuero que se va teñir, así un mismo colorante bajo las mismas condiciones produce buenos agotamientos frente a un sustrato cuero con alta afinidad y apenas se fija sobre un sustrato de poca afinidad. El pH, los colorantes aniónicos se fijan y agotan mejor a pH bajos. A menor cantidad de uso de colorantes se tendrá mejores agotamientos. Un incremento en la temperatura favorece el agotamiento, así como mayor tiempo de proceso en esta etapa de teñido. Para tener buenos agotamientos, incluso para tonalidades oscuras sobre un sustrato de afinidad normal, consiste en empezar el teñido con los colorantes aniónicos a 20 °C, en baño corto y a un pH entre 4.7 - 5.0, para favorecer la penetración del colorante (a pH más elevados penetran mejor, pero el riesgo a la soltura de flor es mayor), una vez atravesado, se incrementa la cantidad de baño a 60-70 % a temperatura de 60-65 °C, después de cierto tiempo se empieza a bajar el pH hasta 3.6-3.7. Este proceso tiene que ir acompañado de un tambor adecuado en cuanto a revoluciones, y dimensiones, además de un sistema de calentamiento para mantener la temperatura.

*Equipo sugerido para las buenas prácticas*

- \* Tambor básico de recurtido-teñido-engrase: el diámetro debe ser mayor que el ancho en dimensiones. Las revoluciones deben ser de 14-16 rpm o 16-18 rpm para favorecer el efecto mecánico y agotamiento de colorantes.
- \* Caldera para abastecer agua caliente.

*Comentarios adicionales*

Es importante mencionar que para la obtención de etiqueta ecológica se requiere cumplir otras exigencias de toxicidad y ecotoxicidad, no solo de los colorantes, los cuales ya se mencionaron, sino también de otros productos que se utilizan en diferentes etapas del proceso de curtido.

## Tema 15: Buenas prácticas de engrase

Walter Valeriano Acevey wvaleria@ciatec.mx

<p>El objetivo del engrase es proporcionarle al cuero suavidad, tacto en la superficie, mejorar la resistencia al desgarre y a la tensión mediante el uso de diferentes grasas y aceites.</p>	<p><i>Objetivo del proceso</i></p>
<p>Los aspectos ecológicos que deben considerarse actualmente en la etapa de engrase, se mencionan a continuación:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Evitar utilizar aceites a base de parafinas sulfocloradas debido a que generan el "AOX", combinaciones orgánicas de halógenos absorbibles.</li> <li>• Evitar utilizar aceites con posibles contenido en Alquil-fenoles etoxilados (AFEO), debido a que los productos de descomposición que originan tiene toxicidad.</li> <li>• Optimizar el agotamiento de los aceites para minimizar la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en los baños residuales que puedan generarse en esta etapa.</li> </ul>	<p><i>Objetivo de las buenas prácticas</i></p>
<p>El proceso de engrase de cuero curtido con cromo o vegetal, se realiza generalmente después del recurtido y teñido. Los productos que se utilizan en esta etapa son aceites o grasas tratadas químicamente, la función de estos productos es la de penetrar hacia el interior del cuero y rodear las fibrillas, de esta manera se impide que las fibras del cuero se adhieran unos con otros y puedan desplazarse, actuando como una verdadera lubricación, debido a que se disminuye las fuerzas del frotamiento, lo cual permite que se pueda someter al cuero una vez seco a un tenso trabajo mecánico como el aflojado, logrando dar al cuero la flexibilidad y suavidad deseada.</p> <p>El origen de los aceites, utilizados productos bases para fabricar engrases son muchos, los principales son triolinas (tipo pata de buey) derivadas de aceites vegetales. Alcoholes y ácidos grasos, aceites de pescados, aceites de animales mamíferos, parafinas, lanolinas, lecitinas, aceites minerales derivados de la petroquímica, otros. Estos aceites para ser solubles en agua y mejorar propiedades llevan tratamientos químicos como la sulfatación, sulfonación, fosfatación, sulfitación, oxiutilanación, neutralizaciones, adiciones para afinado, etc. Cada uno de estos aceites tiene sus características y propiedades que le confieren al cuero, así por ejemplo: los <b>aceites sulfitados</b> tienen mucha estabilidad ya que son resistentes a los ácidos, sales neutras y la mayoría a las sales de cromo, dan suavidad, se tienen riesgos de soltura de flor, por lo que en cueros para corte se recomienda usar cantidades no muy elevadas (máximo 3 % según el grado de tratamiento y la base de la materia prima, dependiendo si es de pescado o de manitas); si son a base de pescado tienden a oxidarse y a amarillear. <b>Aceites sulfatados</b>, son aceites poco estables, en presencia de ácidos, sales neutras y sales de cromo se tienen riesgo de romperse la emulsión, proporciona cierta esponjosidad (migajon), se obtienen cueros menos suaves que los sulfitados. <b>Aceites sulfonados</b>, estos aceites son un poco más estables y se obtienen cueros más blandos que los sulfatados, proporcionan también cierto migajon (esponjosidad) al cuero. <b>Esteres fosforicos</b>, son aceites estables parecidas a los aceites sulfitados, pero con menor tendencia de soltura de flor, proporcionan blandura muy similar a los aceites sulfitados, dan poco peso, por lo que son recomendables en confección, nappas y artículos que requieran suavidad. <b>Lecitinas emulsionadas</b>, Son grasas obtenidas por la emulsión de la lecitina y dependiendo del tipo y cantidad del emulsionante, estos pueden resistir condiciones de acidez algo elevadas y grados de salinidad relativamente altos, aun así no es conveniente utilizarlos en baños muy salinos ni ácidos, proporcionan blandura y tacto algo grasoso, en caso de excederse aparece soltura de flor, aunque la piel no tenga tendencia a ello. <b>Lanolinas sulfitadas</b>, son productos poco estables, utilizadas para engrases superficiales y a veces para efectuar engrases que proporcionen cierto carácter hidrófobo, no tienen resistencia a la luz. <b>Tensoactivos lineales de cadena larga</b>, cadenas largas lineales convertidas en tensoactivos aniónicos mediante sulfonación o sulfatación son capaces de actuar adaptándose a las cadenas del colágeno y con ello actuar como engrasantes suavizantes, proporcionan blandura con muy poco peso, recomendable para artículos livianos.</p> <p>De acuerdo a lo anterior se puede ver que se tiene una gran variedad de aceites con diferentes características y propiedades, por lo que es muy importante seleccionar los aceites adecuados de acuerdo al tipo de artículo, suavidad y tacto que se desee obtener, así como para facilitar los agotamientos en los baños residuales de esta etapa.</p>	<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>

<p><i>Procedimientos estándares de operación</i></p>	<p>El proceso de engrase en cueros curtidos con cromo, generalmente se realiza después del recurtido y teñido y muchas de las veces en el mismo baño de estas etapas. En esta etapa, se utilizan mezclas de aceites para lograr la estabilidad durante proceso y obtener las características deseadas del artículo en cuanto a suavidad y tacto. El porcentaje de uso es variable y esta en función del tipo de artículo y del grado de suavidad, generalmente se utiliza una mezcla de aceites entre un 6 a 16 % de aceites base grasa comercial. La cantidad utilizada de aceites destinados a cueros para corte es mucho mas bajo que la que se utiliza para artículos de confección (vestimenta) o cueros que requieren mucha suavidad. Por lo que el agotamiento de los baños residuales se ve afectado al aumentar el % de uso de aceites. La temperatura recomendable para realizar la dilución de la mezcla de aceites y el proceso de engrase es entre 50-60° C, para favorecer la formación de una emulsión mas fina de la mezcla de aceites y la penetración de esta hacia el espesor del cuero. El tiempo de proceso esta en función de la cantidad utilizada de la mezcla de aceites, generalmente es entre 45- 70 min. La cantidad de agua entre 80-100 %. Después de cumplir el tiempo de engrase, se adiciona ácido formico para terminar de fijar a un pH entre 3.6 3.7 y poder valorar el agotamiento de esta.</p>
<p><i>Desventajas ambientales de los métodos comunes</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Más que el método de proceso que se utiliza, tiene que ver con los riesgos que se pueden tener en caso de que ciertos aceites contengan posible contenido en alquil-fenoles etoxilados, dado que los productos de descomposición que originan tiene toxicidad.</li> <li>• Los productos engrasantes que generan "AOX" (halógenos absorbibles orgánicamente) en esta etapa, siempre dejan residuos en los efluentes e imposible de llegar al limite permitido en el agua residual. Por lo anterior, quedan en entredicho las parafinas sulfocloradas.</li> <li>• Cuando los agotamientos de las mezclas de aceites son deficientes, en los vertidos se incrementa los valores de DQO, por consiguiente este valor es decisivo para el tratamiento del agua, ya que finalmente determina el costo del mismo.</li> </ul>
<p><i>Tecnología limpia sugerida</i></p>	<p>En esta etapa de proceso, se debe considerar aspectos ecológicos relacionados con los productos utilizados en el engrase:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) No se deben emplear productos engrasantes que contengan posibles alquil-fenoles etoxilados, dado que los productos de su descomposición son tóxicos.</li> <li>2) No se deben emplear productos engrasantes que generen "AOX" halogenos absorbibles orgánicamente, en particular las parafinas sulfocloradas, pues no se pueden eliminar ni aún con los mejore agotamientos.</li> </ol> <p>Las cantidades de aceites que se utilizan tiene que ver directamente con el tipo de articulo, dependiendo de la suavidad y tacto que se desee, así por ejemplo los cueros para corte requieren de mucho menor cantidad de aceites que los cueros para vestimenta, por lo cual los agotamientos en los baños residuales en cueros para corte por lo general presentan valores bajos de DQO, en cambio para cueros de confección (vestimenta) el agotamiento es menor y se tiene un incremento significativo en estos valores cuando no se controlan adecuadamente determinados parámetros.</p>
<p><i>Procedimiento de uso sugerido</i></p>	<p>Suprimir productos engrasantes que se basen en alquil fenoles etoxilados, ni sustancias que contengan "AOX". Para lo cual se debe de contar con información técnica de los productos y <b>hojas de seguridad</b>. Consultar proveedores y valorar.</p> <p>Para minimizar la DQO y facilitar el agotamiento, tomar en cuenta los siguientes factores:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>a) El sustrato cuero. Mientras menos reactivo se encuentre el cuero debido al efecto de los recurtientes aniónicos menor será el agotamiento de los aceites, en cambio si el cuero se encuentra con alta afinidad el agotamiento de estos será mayor generando menos DQO.</li> <li>b) Mezclas de aceites. La mezcla de aceites debe tener la estabilidad necesaria, de tal manera que no se rompa la emulsión durante proceso y tenga una penetración adecuada y que posteriormente en la etapa de fijación se termine de fijar con los grupos reactivos del cuero. Los aceites sulfatados y sulfonados favorecen agotamientos y presentan valores bajos de DQO, es conveniente también utilizar engrases polifuncionales tipo carboxilado-sulfonado que logran un balance óptimo: poder ablandante / DQO.</li> </ol>

- c) Aceites sulfitados muy estables. Reducir su uso al mínimo posible debido a que son difíciles de agotar presentando valores elevados de DQO. En la mezcla se debe tomar en cuenta también aceites cuya base sean esteres grasos para favorecer suavidad y agotamiento, así como los componentes tensoactivos del engrase, fundados sobre la química de los alcoholes grasos debido a que presentan los mejores valores de biodegradabilidad.
- d) Electrolitos de la mezcla. Ajustar la resistencia a electrolitos de la mezcla de engrase a la mínima necesaria para no perjudicar su penetración y así favorecer el agotamiento y la disminución de la DQO en los baños residuales. El engrase al inicio debe ser a un pH a entre 4.5 - 4.8 para favorecer su penetración y al final terminar a un pH de 3.6- 3.7. La cantidad de agua debe ser entre 60-70% a temperatura de 60-65°C y un tiempo de proceso entre 50 - 90 minutos para favorecer el agotamiento.

- \* Tambor básico de recurtido-teñido-engrase: el diámetro debe ser mayor que el ancho en dimensiones. Las revoluciones deben ser de 14-16 rpm o 16-18 rpm para favorecer el efecto mecánico y agotamiento de colorantes.
- \* Calentador para abastecer agua caliente

*Equipo sugerido para las buenas prácticas*

Es importante mencionar que debido a la variedad de aceites con las que se cuenta, es difícil dar una orientación precisa, por lo que estas son líneas generales y se tendrá que verificar caso a caso, ya que depende también de la afinidad que para ello tenga el sustrato cuero. De aquí la importancia que tiene de efectuar ciertos tratamientos previos al engrase para modificar la carga y la reactividad del sustrato, para mejorar el agotamiento.

*Comentarios adicionales*

## Tema 16: Acabados acuosos

Walter Valeriano Acevey wvaleria@ciatec.mx

<p><i>Objetivo del proceso</i></p>	<p>Proporcionar presentación y protección al acabado, al aumentar las propiedades del cuero incrementando la protección frente a la humedad y a la suciedad, mejorando a su vez, el aspecto de la piel cubriendo los defectos producidos en las operaciones previas del proceso de fabricación, así como aumentar las resistencias y solidez exigidas para cada artículo.</p>
<p><i>Objetivo de las buenas prácticas</i></p>	<p>Disminuir el contenido de solventes en el medio ambiente provenientes de las preparaciones de acabado en seco, mediante la incorporación de acabados de tipo acuosos que no sean perjudiciales para el medio ambiente, o realizando aplicaciones más eficientes empleando máquinas de rodillos.</p>
<p><i>Fundamento teórico del proceso</i></p>	<p>El acabado del cuero es un conjunto de operaciones que se realizan después de la tintura, engrase y secado, con el objetivo de obtener las características finales del artículo que se está produciendo. El conjunto de las operaciones de acabado es la parte más complicada de toda la fabricación. El acabado influye de forma esencial sobre el aspecto, tacto y solidez de la piel. Esta serie de tratamientos a la cual se somete la piel curtida es para proporcionar mejoras y obtener determinadas propiedades.</p> <p>El desarrollo de los productos de acabado, a diferencia de los utilizados en otras etapas del procesamiento del cuero, ha sido liderado por las firmas proveedoras. Esto lleva, a que el técnico de la tenería se vea enfrentado a una gran cantidad de productos de acabado y a veces los identifique con los nombres de las marcas registradas, y no los asocie a una composición química definida.</p> <p>Los productos fundamentales que se usan en el acabado, se pueden clasificar tanto por su naturaleza como por su uso, en 5 grupos: pigmentos, colorantes, ligantes, lacas o aprestos y auxiliares.</p> <p><b>Pigmentos.</b> Son sustancias con color, insolubles, en forma de polvo y que están dispersas en agua o solventes orgánicos. El medio más habitual es dispersarlos en fase acuosa por varias razones: producen acabados más a la moda; los dispersados en solventes se usan generalmente para corregir tonos o colores de último momento, pero tienen un poder demasiado cubriente; y los solventes orgánicos traen problemas de contaminación en agua y aire.</p> <p>Los pigmentos por su naturaleza pueden ser inorgánicos u orgánicos. Los pigmentos inorgánicos son básicamente óxidos metálicos; tienen matices menos brillantes, un buen poder cubriente y son más sólidos a la luz. Los orgánicos son derivados de ftalocianinas y sus sales; sus colores son más intensos, pero menos cubrientes y presentan menor solidez a la luz. El poder colorante en los inorgánicos es bastante bajo, y el poder cubriente es a la inversa.</p> <p><b>Colorantes.</b> Son productos orgánicos con color, solubles en agua o en disolventes orgánicos el que también reciben el nombre de anilinas. Los colorantes que se utilizan en la terminación del cuero son productos concentrados que de ser posible no deben contener sales minerales.</p> <p>Pueden clasificarse en: azoicos, de nitrosilo, del difenilmetano, trifenilmetano, derivados del antraceno etc. Por su aplicación sobre el cuero se conocen como: colorantes directos, ácidos, básicos, reactivos, de complejo metálico, sulfurados, etc.</p> <p>Los colorantes deben tener compatibilidad con los productos de acabado, buena estabilidad a la luz, solidez al sangrado y al planchado en caliente, buena fijación, buena estabilidad frente a los álcalis y formaldehídos. Debemos buscar que sean solubles en medio acuoso y en solventes para poder ser utilizados en las pinturas (para darle viveza, transparencia al pigmento) y en las lacas (para dar efecto y transparencia a las anilinas).</p> <p><b>Ligantes.</b> Son productos capaces de formar por secado una película (filmógenos) y se encargan de la adhesión de los productos de terminación en forma durable sobre el cuero. Generalmente son sustancias orgánicas en forma de polímeros: dan poco relleno, dureza y elevada solidez al agua, pero tienen la desventaja de la poca elasticidad. Generalmente se usan varios ligantes, ya que es muy difícil que un solo ligante nos de todas las características requeridas.</p>

Se pueden dividir en termoplásticos y no termoplásticos. Los primeros están constituidos por polímeros sintéticos que, a diferencia de los no termoplásticos, se reblandecen y deforman mediante la acción del calor, y después, al enfriarse, vuelven a su forma normal. Ejemplos de ellos son: acrilatos, metacrilatos, acrilonitrilos, estireno, vinilo, butadieno y poliuretanos. El curtidor recibe estos productos en forma de emulsiones o dispersiones de color lechoso, cuya concentración en sólidos oscila entre un 30-60 %. Encuentran su principal aplicación en el acabado de los cueros rectificadas si bien en la actualidad se aplican ligantes termoplásticos a cualquier tipo de cuero.

Los principales ligantes no termoplásticos que se utilizan en la industria de curtidos son las albúminas y la caseína. Ambos forman películas poco flexibles y elásticas, algo duras, pero que presentan una buena resistencia a los disolventes y una excelente solidez al frote seco y al rascado. Cuando se les aplica una solución de formaldehído reticulan formando una película de mayor solidez al frote húmedo. El curtidor recibe estos productos en forma de unas soluciones viscosas translúcidas que también se conocen como brillos.

**Lacas.** Partiendo de ésteres, principalmente la nitrocelulosa y el acetobutirato de celulosa, se formulan las lacas que se emplean como protección final del acabado, contra el rayado, el desgaste, la abrasión. Forman películas (filmógenos) más o menos duras y más o menos brillantes y con buena resistencia al frote. Se aplican principalmente como capa final de un acabado y por ello influyen de forma determinante sobre el aspecto y tacto del acabado de una piel. Este tipo de producto sólo se puede adherir sobre cueros que tienen un fondo ya aplicado. Normalmente las lacas contienen diversos tipos de nitrocelulosa, aunque también pueden estar formadas a base de acetobutirato de celulosa, de poliuretanos y de resinas acrílicas. Los aprestos están formados a base de proteínas.

Se pueden dividir en lacas en emulsión y lacas en solución. Las lacas en forma de emulsión acuosa, que son las que se tiende a usar más hoy en día, pueden diluirse con agua y se utilizan principalmente como capas intermedias entre los fondos y las lacas orgánicas para aumentar su rendimiento y proteger los fondos de los disolventes; también facilitan la operación del planchado.

Las lacas en forma de disolución con disolvente orgánico deben diluirse con solventes, lo cual resulta más caro, y además tiene el inconveniente de que son muy inflamables, siendo la causa de numerosos incendios en la sección de acabados. Su principal ventaja es que proporcionan capas cuya solidez al frote húmedo es muy buena.

**Auxiliares.** Incluye las ceras, mateantes, rellenantes, plastificantes, espesantes, penetradores, agentes de tacto superficial, etc.

El acabado de una piel consiste en la aplicación sobre el lado de flor de varias capas de preparaciones seguidas de los correspondientes secados: impregnación o pre-fondo, fondo, capas intermedias, capas de efecto o contraste y top, laca o apresto. Los diversos requisitos (varían según el tipo de cuero y el fin para el que se le destina) sólo se pueden satisfacer mediante la aplicación de varias capas que si bien tienen afinidad entre sí, difieren en mayor o menor grado una de otras y proporcionan características especiales en cada caso.

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

Las primeras capas tienen por objetivo sellar la superficie del cuero. Las capas de acabado que se aplican posteriormente quedan depositadas sobre la película anterior estando las fibras total o parcialmente recubiertas. La capacidad de absorción del cuero tiene mucha importancia para formular las preparaciones de impregnación y las capas de fondo, siendo conveniente controlar esta característica. La forma más simple y elemental para tener una idea consiste en aplicar un dedo mojado con agua o saliva sobre el cuero y observar la velocidad a que se absorbe.

*Procedimientos  
estándares de  
operación*

### *IMPREGNACIONES O PRE-FONDOS*

La impregnación o pre-fondos es la aplicación de cantidades importantes de dispersiones de polímeros sobre la superficie del cuero de manera que penetren y lleguen a la unión entre la capa de la flor y la capa reticular. Su finalidad es eliminar la soltura de la flor, que la capa más superficial de la flor se pegue a las capas del corium, aumentar su resistencia al rascado. Además sirve para reducir la absorción del cuero, mejorar su capacidad al montado y aumentar la resistencia al arañazo.

La impregnación puede realizarse con soluciones en medio acuoso o en medio disolvente orgánico. La composición en medio acuoso está formada por resinas y productos auxiliares como pueden ser los humectantes, disolventes en agua, penetradores. El sistema más utilizado es el acuoso porque son de manipulación más simple, las máquinas y tuberías son más fáciles de lavar y no hay problemas de toxicidad o inflamabilidad.

La impregnación en medio disolvente orgánico es en general a base de poliuretanos, generando la posibilidad de migración de la grasa de la piel y el peligro que conlleva lo inflamable de los disolventes.

En general puede decirse que los cueros que han sido impregnados se acaban con menos capas que los cueros que no lo han sido, ya que produce el efecto de una buena capa de base.

### *FONDOS*

Tienen como objetivo principal regular la absorción, para que los pigmentos no penetren demasiado profundamente en el cuero y ocultar los defectos tales como los bajos de flor. El fondo es más superficial que la impregnación y se aplica en menor cantidad. Los fondos suelen ser esmerilables en cuyo caso sirven para compactar las fibras superficiales y rellenar la piel; para ello se utilizan ligantes poco termoplásticos. Los fondos pulibles sirven además para obtener una mayor finura del grano de la flor. Los productos utilizados con esta finalidad son principalmente ceras y ligantes proteínicos. Las composiciones de fondos se aplican a felpa o en el caso de serraje también a cepillo manual o con máquina de dar felpa.

### *CAPAS INTERMEDIAS*

Son las capas fundamentales de los acabados y proporcionan a las pieles color, cobertura, relleno, resistencia y solidez. Se aplican a felpa, con sopletes de pulverización aerográfica, sopletes air-less, con máquina de cortina o bien máquinas de rodillo. Los principales productos que se aplican en las capas de fondo son los pigmentos, ligantes y ceras. El número de aplicaciones necesarias puede variar de 2 a 8 según el tipo de cuero y la concentración de las soluciones pigmentarias, debiendo ser las imprescindibles para cubrir bien la piel. Para aumentar la eficacia de estas capas a veces se combinan las aplicaciones con un planchado intermedio.

### *CAPAS DE EFECTOS O CONTRASTE*

Sirven para facilitar alguna operación mecánica como puede ser la resistencia al planchado o para la aplicación de algún efecto de moda. Por ejemplo si se debe planchar, grabar o abatanar una piel, que tiene un fondo excesivamente termoplástico, nos evitaremos problemas si le damos una capa de laca emulsión. Si tenemos que aplicar un efecto bicolor sobre una piel grabada, aplicándolo a mano o a máquina de rodillos, puede haber problemas si el fondo es demasiado blando, en cuyo caso será necesario aplicar una capa incolora a base de ligantes proteínicos mezclados con ligantes termoplásticos. Si se aplica una laca orgánica sobre un efecto de contraste conseguido con un colorante, conviene una capa que reduzca el efecto del disolvente sobre el fondo. Aplicando formulaciones que contengan colorantes podemos avivar el color, obtener contrastes, efectos bicolor o incluso manchados.

Para obtener un efecto anilina sobre un fondo pigmentado, al cual pretendemos dar la sensación de transparencia y viveza, se aplica una formulación parecida a las capas intermedias en la cual hemos substituido el pigmento por un colorante. El efecto de contraste se logra con lacas a las cuales se les añade solución de colorante en disolvente orgánico. La aplicación se puede realizar a pistola y en la mayoría de los casos se aplica dando una capa uniforme, pero para el cuero viejo esta capa debe ser irregular y para el sombreado de las crestas del grabado debe aplicarse con la pistola inclinada y muy cerca de la piel.

Para obtener un efecto bicolor en las pieles grabadas se pueden sombrear las puntas a mano, con un tampón, a pistola o con una máquina de rodillos. El tampón se prepara haciendo una muñeca con trapos muy apretados y compactos. Luego se moja en la solución de colorante y ligeramente escurrido se frota suavemente sobre la superficie de la piel.

El efecto de manchado se logra aplicando soluciones de contraste a mano o a pistola sobre las pieles bombeadas, arrugadas o colocadas sobre superficies irregulares. Otro sistema sería hacer que las pistolas pintaran mal mediante dispositivos especiales. La máquina llamada de mil puntos o impresora sirve para manchar las pieles mediante rodillos grabados con diversos dibujos de manchas.

#### TOP, LACA O APRESTO

La última capa de acabado que recibe la piel se conoce como top, laca o apresto y es la que determina en gran manera el aspecto final. De esta última capa dependerá la resistencia de los tratamientos de elaboración del artículo final (resistencia al mojado, al frote, al planchado, estabilidad de adhesivos, etc.). Una vez realizada la aplicación de las capas de impregnación, fondos y capas intermedias del acabado del cuero, para obtener determinadas características de color e igualación, se necesita una aplicación final que proteja las capas anteriores y que proporcione a la piel el brillo, tacto y solidices deseadas.

Esta última aplicación consiste en aplicar sobre el acabado una dispersión que puede ser a base de proteínas, nitrocelulosa, resinas acrílicas o poliuretanos. El apresto que se aplica a un acabado no debe considerarse en forma aislada, sino que debe tenerse en cuenta las capas anteriores de forma que guarden relación y generen así un buen anclaje.

En general se utiliza el término apresto cuando se trata de una capa del tipo proteínico. Este tipo de apresto es muy importante cuando el tacto es un factor prioritario frente a cualquier otra solidez. Se aplica generalmente a tres tipos de artículos: abrillantados, imitación al abrillantado y a los acabados termoplásticos. A los aprestos proteínicos se les acostumbra a modificar su dureza añadiéndoles pequeñas cantidades de una emulsión de cera, plastificantes o productos de tacto. Este tipo de aprestos es necesario fijarlos con formol, al cual se ha añadido ácido fórmico o ácido acético y algo de sal de cromo. Los aprestos proteínicos son más económicos que las lacas, pero su solidez al frote húmedo es peor. Por el contrario los aprestos proteínicos proporcionan a la piel un aspecto, tacto y brillo más cálidos.

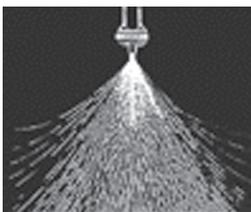
Cuando la capa final es a base de productos sintéticos, se habla de lacas. Los aprestos más comúnmente utilizados y que se conocen como lacas son a base de nitrocelulosa y se encuentran en forma de emulsión acuosa o en forma de disolución en disolvente orgánico. Las lacas nitrocelulósicas presentan una solidez a la luz reducida tomando una coloración amarillenta con el paso del tiempo, algo que es muy fácil de apreciar en calzado de color blanco terminados con lacas de este tipo.

La finalidad de las lacas es mejorar la resistencia a los frotos del acabado y proporcionar a la piel su aspecto, tacto y brillos definitivos. Los productos para modificar el tacto final, muchas veces se mezclan con los aprestos, aunque a veces se aplican como una capa final sola.

Los sistemas tradicionales de acabado se caracterizan por el uso de solventes principalmente en la aplicación de las últimas capas. Los solventes usados en su mayoría son desconocidos por el trabajador, por lo que su manejo le ha provocado graves consecuencias.

El otro inconveniente es que durante la aplicación del acabado en seco, se volatilizan algunos compuestos de la preparación al medio ambiente.

PISTOLA AEROGRAFICA



PISTOLA AIRLESS



En estas imágenes se observan las diferencias entre el tamaño de partículas. Las partículas inferiores a 12 micras, no se llegan a depositar, manteniéndose en suspensión en el aire, emitiéndose a la atmósfera, por lo que es más conveniente la pistola airless.

*Desventajas ambientales de los métodos comunes*

	<p>Otra fuente de contaminantes del proceso del acabado del cuero son las aguas residuales, provenientes de las cabinas de pistolear, así como del agua utilizada para el lavado de los vapores de disolvente; por lo que este efluente contendrá disolventes que influirán en el contenido de la DQO.</p> <p>Estas emisiones se concentran principalmente en los compuestos orgánicos volátiles, principalmente disolventes, intervienen en algunos productos que se utilizan en el acabado, ya sea para modificar la tensión superficial, o como medio solvente de los distintos agentes filmógenos que se aplican.</p> <p>Para conferir las solidez al acabado, como son resistencia a los frotos, a la abrasión, al calor, así como un buen aspecto, un buen tacto, los agentes filmógenos utilizados, los "tops", desde hace años están basados en lacas de nitrocelulosa, lacas de acetobutiratos de celulosa, lacas de poliuretano, lacas vinílicas, todas en disoluciones orgánicas o sea con altos contenidos de compuestos orgánicos volátiles (COV`s).</p> <p>Como se menciona anteriormente, debido a los procesos de aplicación y secado, los COV`s se desprenden a la atmósfera.</p>
<p><i>Tecnología limpia sugerida</i></p>	<p>Para la disminución de la carga contaminante en la etapa se sugiere el empleo de acabados acuosos usando reticulantes, que proporcionen cualidades propias de un acabado base solvente.</p> <p>También se recomienda el uso de maquinaria y equipo adecuado donde se aproveche en el cuero al máximo la preparación para el acabado en seco.</p>
<p><i>Procedimiento de uso sugerido</i></p>	<p>El uso de acabados acuosos es fundamental para procesos más limpios de acabado. Las formulaciones acuosas (que contengan pequeñas cantidades de disolventes) están disponibles para el tinte en spray. Y los productos de acabado deben alcanzar los límites impuestos por regulaciones medioambientales y de salud del trabajador.</p> <p>En cuanto al equipo utilizado es extensivo. Máquinas de "roller coating" y "curtain coating" son mucho más satisfactorias desde el punto de vista medioambiental, pero no pueden utilizarse en todo tipo de cuero.</p> <p>Para otros tipos, las unidades de spray con economizadores y pistolas de alto volumen con baja presión conocidas más comúnmente como (High Volume Low Pressure - HVLP) pueden reducir considerablemente las emisiones al medio ambiente.</p> <p>En cuanto a la aplicación de los acabados en máquinas de rodillos se puede disminuir en un 100% las aplicaciones de pigmento a pistola, de un 50 a un 100 % de ceras a pistola y del 20 - 100 % las aplicaciones de lacas a pistola.</p> <p>Adicional a los resultados anteriores existe una reducción de desperdicios contaminados con pigmentos, lacas y ceras como son felpas, estopas, cubetas y otros.</p>
<p><i>Equipo sugerido para las buenas prácticas</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>.- Pistola airless</li> <li>.- Máquina de rodillos.</li> <li>.- Máquina de cortina.</li> <li>.- Sistema automatizado de aplicación.</li> <li>.- Cabina con sistema de recuperación de disolventes.</li> </ul>
<p><i>Comentarios adicionales</i></p>	<p>Utilizar disolvente no significa, en sentido estricto, ir contra el medio ambiente. Por lo que se torna necesario el conocimiento de los posibles efectos contaminantes y de los posibles métodos de depuración, si hay lugar, siendo primordial para la buena marcha de los procesos productivo, donde una vez más la relación entre suministrador de productos químicos y curtidor tiene que esclarecer todas las dudas al respecto.</p>

## Tema 17. Casos de éxito

Comparando las experiencias en distintas partes del mundo, existen grandes diferencias en el grado de éxito alcanzado en la implantación de técnicas como las que se han discutido en este manual.

En el siguiente cuadro, se muestra la revisión del uso de tecnologías limpias que en 2005 presentó Jacob Burlan en León, en México. El cuadro permite comparar el uso de esas tecnologías limpias en diferentes países. Los datos para México fueron aportados por CIATEC.

<b>Etapas de proceso</b>	<b>Brasil</b>	<b>Francia</b>	<b>India</b>	<b>Italia</b>	<b>África Oriental</b>	<b>México</b>
<i>Preservación de la piel</i>						
Pieles frescas	***	**	-	*	*	**
Refrigeración de pieles	*	-	-	*	-	*
Uso de antisépticos	*		-	-	-	-
<i>Remojo</i>						
Descarne en verde	-	**	*	*	*	*
Desorille	***	***	***	**	***	**
Retiro mecánico o manual de la sal	***	**	**	***	***	*
<i>Pelambre y encalado</i>						
Pelambre con enzimas	-	-	*	**		**
Pelambrado con inmunizado (se retira el pelo completo)	***	**	**	**	*	***
Recirculación de baños de pelambre	**	*	*	*	*	*
<i>Desenclado</i>						
Desenclado con CO <sub>2</sub>	-	-	-	**	-	*
Uso de ácidos débiles	*	***	-	**	**	*
<i>Curtido</i>						
Desengrasado libre de solventes, hidrocarburos, etc.	**	-	***	*	**	***
Reciclado de baño de picklado	-	*	-	*	-	*
Recirculación directa de baños de curtido	*	*	-	*	*	*
Recuperación de cromo por precipitación	*	**	***	***	*	**
Curtido de alto agotamiento	*	***	*	***	*	*
Curtido wet white	-	*	-	*	-	*
<i>Acabado</i>						
Acabado base agua	***	***	***	**	***	**
<i>Otras tecnologías limpias</i>						
Ahorro de energía	*	**	**	***		**
manejo óptimo de agua	*	**	**	***		***
Separación de residuos sólidos	*	**	-	***		***

*Modificado de: Buljan, 2005. Los datos para México son de CIATEC.*

A continuación, se muestran los datos particulares relativos a algunas tecnologías que se han estado implantando.

### *Conservación con bactericidas.*

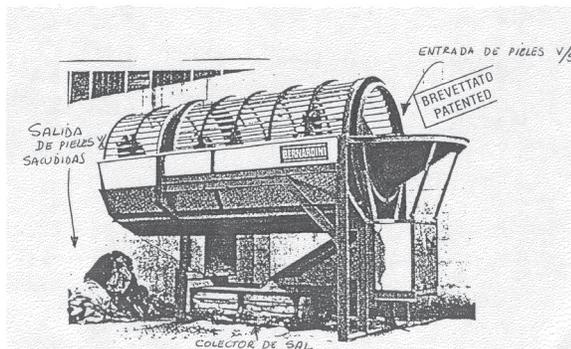
En la Ciudad de León, en México, existen varias tenerías que en los últimos años compran directamente la piel en los rastros y la transportan distancias que llegan a varios cientos de kilómetros. En esos casos, los transportistas utilizan una combinación de hielo y bactericida, con muy buenos resultados traducidos a una piel de buena calidad debido a su buen estado de conservación. El caso particular de Tenería Cervantes (Rivera, 2006), es interesante, porque ha usado esta tecnología por años a partir de una época en la que cayó el mercado de curtido y al empresa se diversificó incursionando en el transporte de la piel.

### *Eliminación de la sal en forma mecánica*

La eliminación de los excedentes de sal de la piel por medios mecánicos o manuales, tiene la ventaja de reducir los consumos de agua y de no incurrir en altos costos de tratamiento del agua residual por motivo de la salinidad y los cloruros. De hecho, se considera prácticamente no viable económicamente la eliminación de sal del efluente.

En León, no es común el uso de este tipo de maquinaria pero si es una práctica relativamente común que se haga el sacudido de la piel en forma manual. En el tema 2, se dijo que los consumos de agua en dos tenerías de Centroamérica

rebasaban los 60 m<sup>3</sup> por tonelada de cuero salado verde; comparativamente, en León, México, las tenerías tienen consumos de agua de menos de 20 m<sup>3</sup> por tonelada de cuero salado verde. Sacudir las pieles en seco es una de las medidas posibles para contribuir a esa disminución (aunque no la única ni tampoco la más importante).



*Máquina de sacudido de piel en seco para eliminación del exceso de sal*

### Enjuagues vs lavados

Las ventajas del sistema de enjuagues vs lavados que se describió en el Tema 2, se pueden ilustrar mediante los siguientes datos aportados por Pablo Humberto Ramírez para tenerías en León, Guanajuato, compare lo que ocurre en términos de costos cuando se utiliza un ciclo de lavados y cuando se acumulan 15 ciclos de lavados:

Precio del agua:	<b>\$ 1.92 USD / m<sup>3</sup></b>	
<b>Consumo de agua por tonelada de cuero salado verde (CSV):</b>		
<b>Enjuagues</b>	<b>1 lavado</b>	<b>15 lavados</b>
63.3 m <sup>3</sup>	23.3 m <sup>3</sup>	15.8 m <sup>3</sup>
<b>Costo del agua consumida por tonelada de CSV:</b>		
<b>Enjuagues</b>	<b>1 lavado</b>	<b>15 lavados</b>
\$121.65 USD	\$44.78 USD	\$30.36

Es decir, después de 15 ciclos, se obtiene una economía de \$91.28 USD por cada tonelada procesada.

### Descarnado en crudo

Se dice que el descarnado en cal es más eficiente en limpieza, pero hoy en día se han desarrollado nuevas máquinas que nos dan una excelente limpieza en el lado carne descarnado en pelo -antes del depilado-. Las dos fotografías de la página siguiente, muestran la operación de una de estas máquinas en la empresa Procesos Modernos de León (Ramírez, 2006). Puede verse en ella que el tamaño de las pieles es muy grande porque se procesan pieles de toro para curtido vegetal.

El producir descarnado en pelo permite que los descarnados se encuentren libres de la contaminación con sulfuros (residuos peligrosos), es decir, se obtienen descarnados más limpios. Esta es una práctica muy común en las tenerías de León, lo cual permite que otra industria llamada "sebadero" aproveche esos residuos para extraer grasas y proteínas de buena calidad. El beneficio para la tenería, es que puede aprovechar los precios del mercado para cobrar por la venta de ese residuo, siempre y cuando lo haga con apego a lo que marca la normatividad local.



*Dos imágenes del descarnado en crudo en Procesos Modernos de León (Cortesía de Pablo Humberto Ramírez)*

El beneficio principal que obtiene la tenería, es que su planta de tratamiento de aguas residuales recibe una carga orgánica mucho menor por cada tonelada de piel procesada. Esto es una gran ventaja económica por el menor costo de tratamiento de cada metro cúbico de agua residual. En otras palabras: la tenería esta en mejores condiciones para **contaminar menos**.

*Desencalado con CO2*

Las bondades del desencalado con CO2 que se describieron en el Tema 7, han sido demostradas desde hace muchos años en la Tenería Procesos Modernos de León, bajo la dirección técnica de Pablo Humberto Ramírez (Ramírez, 2006). Este es un caso especialmente exitoso que explota todos los beneficios del proceso de desencalar con un ácido débil, obteniendo productos de alta calidad en el curtido. La empresa exporta "sillar" a Inglaterra y Estados Unidos.

Es un caso interesante en el que se desarrolló incluso una solución sencilla y muy eficiente para inyectar el CO2 gaseoso al interior de un tambor (o bombo) en rotación, mediante un dispositivo que solo permite el paso del CO2 dentro del líquido y no en la porción atmosférica del tambor. La tenería ha recibido visitantes de Italia interesados en conocer el dispositivo inventado.



*Tanque de almacenamiento de CO2 en Procesos Modernos de León (Cortesía de Pablo Humberto Ramírez)*

La ventaja económica que permite esta tecnología, corresponde al **ahorro de productos químicos** y de ahí deriva el beneficio ambiental de la misma:

Menos producto químico = menos contaminación.

**Comparación de consumo de químicos de desencalado normal vs desencalado con CO2**  
(precios en dólares por "carga" al 10 de mayo de 2006)

\* Desencalado normal

(NH4) 2 SO4	1.5 %	\$ 0.27 USD
NaHSO3	1.2 %	\$ 0.55 USD
H3C-OOH	0.4 %	\$ 0.44 USD
<b>Total:</b>		<b>\$ 1.26 USD</b>

*Problema ambiental generado: sólidos suspendidos y sulfuros*

\* Desencalado con CO2

CO2	1.5 %	\$ 0.93 USD
NaHSO3	0.5 %	\$ 0.23 USD
<b>Total:</b>		<b>\$ 1.16 USD</b>

*Problema ambiental generado: ninguno, genera azufre coloidal que contribuye al "relleno" del cuero*

*Pelambre por inmunización*

Esta es una tecnología de uso bastante extendido en las tenerías de León, tanto por los beneficios económicos, como por los beneficios ambientales que genera: ahorro de productos químicos, generación de menor cantidad de lodos, menores cargas contaminantes de las aguas residuales, menor costo del tratamiento del agua, mejor calidad del cuero y un descarne de mayor valor en el mercado.



*Pelo recuperado mediante el proceso de "inmunización"*



*Máquina de recuperación de pelo (filtro y tornillo sinfín)*

**Comparación de consumo de químicos de Pelambre/encalado normal vs "inmunizado"**  
(precios en dólares por "carga" al 10 de mayo de 2006)

\* Pelambre/encalado normal.

Na <sub>2</sub> S	1.5 %	\$ 0.85 USD
NaHS	2.0 %	\$ 1.13 USD
Cal	4.0 %	\$ 0.39 USD
Tensoactivo	0.1 %	\$ 0.16 USD
<b>Total:</b>		<b>\$ 2.55 USD</b>

*Problema ambiental generado: lodos sulfurados.*

\* "Inmunizado"

Ca(OH) <sub>2</sub>	2.95 %	\$ 0.31 USD
Na <sub>2</sub> S	0.58 %	\$ 0.33 USD
NaHS	0.92 %	\$ 0.51 USD
Tensoactivo no-iónico	0.04 %	\$ 0.06 USD
Amina modificada	0.5 %	\$ 0.37 USD
<b>Total:</b>		<b>\$ 1.58 USD</b>

*Problema ambiental generado: menor cantidad de lodos.*

*Recirculación de baños de proceso.*

En relación a los Temas 6, 10 y 11 CIATEC realizó un estudio en una tenería de León (México) que implementó sistemas de recirculaciones de baños tanto de pelambre como de curtido. Benjamín Aguilar, proporcionó los siguientes datos de una tenería de ese estudio, los cuales demuestran los beneficios económicos obtenidos por la empresa al pagar menos por el agua consumida y por otro concepto denominado "cargo por saneamiento" que cobra el Sistema de Agua Potable y Alcantarillado de León (SAPAL).

Se compararon los consumos de agua y su costo bajo dos situaciones: la primera, sin implementar recirculaciones de ningún tipo y la segunda, que corresponde al caso en el que se hacen recirculaciones directas de baños de pelambre y de pickle y las aguas de lavados se reusan en las operaciones de pre-remojo y remojo.

La diferencia es que en las recirculaciones el licor recuperado se devuelve al siguiente lote de la misma operación, mientras que en los reusos, el agua resultante de una operación se envía a otra operación diferente.

Es importante visualizar que las economías reportadas, corresponden solo al costo del agua y en las cifras no se repercutió la inversión necesaria para las adecuaciones en planta que permitan almacenar los líquidos que se destinaron a ciclos de recirculación y/o de reuso.

Sin embargo, aunque no se muestra la cuantificación de esos costos, son mínimos porque básicamente se requieren depósitos tipo tinacos (pueden ser de material plástico), tuberías y bombas de bajo cabalaje. Deberíamos esperar entonces que la inversión sea mínima y se amortice rápidamente.

**La tenería estudiada, procesa cinco partidas de CSV por semana  
Cada partida pesa en promedio 6000 kg de CSV (300 CSV de 20 kg cada uno)**

*COMPARACION EN LOS COSTOS DEL AGUA REALIZANDO EL  
PROCESO NORMAL vs. RECIRCULACIONES EN LA TIERRA*

COSTOS POR METRO CUBICO (USD)

Agua de pipa	\$1.00
Agua del sistema (Ciudad)	\$1.92
Tratamiento por la Ciudad	\$1.27

SIN RECIRCULACIONES				
Proceso Remojo - Pelambre	Litros de Agua	Agua del sistema USD	Tratamiento Ciudad USD	Costo de agua más tratamiento USD
PRE - REMOJO	12000	\$23.06	\$15.27	\$38.33
PRE - REMOJO	12000	\$23.06	\$15.27	\$38.33
REMOJO	10800	\$20.76	\$13.75	\$34.50
LAVADO	8400	\$16.14	\$10.69	\$26.83
PELAMBRE	7200	\$13.84	\$9.16	\$23.00
LAVADO #1	8400	\$16.14	\$10.69	\$26.83
LAVADO #2	8400	\$16.14	\$10.69	\$26.83
RE - ENCALADO	12000	\$23.06	\$15.27	\$38.33
<b>SUBTOTAL:</b>	<b>79200</b>	<b>\$125.21</b>	<b>\$100.80</b>	<b>\$253.01</b>
Proceso Curtido	Litros de Agua	Agua del sistema USD	Tratamiento Ciudad USD	Costo de agua más tratamiento USD
DESENCALADO	5000	\$9.61	\$6.36	\$15.97
LAVADO #1	5000	\$9.61	\$6.36	\$15.97
LAVADO #1	5000	\$9.61	\$6.36	\$15.97
PICKLE	1250	\$2.40	\$1.59	\$3.99
<b>SUBTOTAL:</b>	<b>16250</b>	<b>\$31.23</b>	<b>\$20.68</b>	<b>\$51.91</b>

**Proceso desde remojo hasta el curtido:**

<b>TOTAL:</b>	<b>95450</b>	<b>\$183.44</b>	<b>\$121.48</b>	<b>\$304.92</b>
---------------	--------------	-----------------	-----------------	-----------------

CON RECIRCULACIONES				
Proceso Remojo - Pelambre	Litros de Agua	Agua del sistema USD	Tratamiento Ciudad USD	Costo de agua más tratamiento USD
PRE - REMOJO	0	\$0.00	\$0.00	\$0.00
LAVADO	12000	\$23.06	\$15.27	\$38.33
REMOJO	0	\$0.00	\$0.00	\$0.00
LAVADO	8400	\$16.14	\$10.69	\$26.83
PELAMBRE	0	\$0.00	\$0.00	\$0.00
LAVADO #1	8400	\$16.14	\$10.69	\$26.83
LAVADO #2	8400	\$16.14	\$10.69	\$26.83
RE - ENCALADO	0	\$0.00	\$0.00	\$0.00

Proceso desde remojo hasta el curtido:

<b>TOTAL:</b>	<b>52200</b>	<b>\$100.32</b>	<b>\$66.44</b>	<b>\$166.76</b>
---------------	--------------	-----------------	----------------	-----------------

Puede apreciarse que el ahorro económico por partida es de \$131.16 USD por partida; por semana, el ahorro es de \$690.82 USD, por mes asciende a \$2,763.28 USD y por año llega a \$33,159.38 USD.

Por lo tanto, económicamente se obtiene un ahorro que es valioso para destinar ese dinero a la compra de equipo por ejemplo. Por supuesto, la clave de la implantación de esta y cualquier otra tecnología, consiste en cuidar la calidad del producto final. Es un caso ya muy conocido, que las recirculaciones no son útiles para empresas que curten pieles de cerdo, debido a que su alto contenido de grasa produce manchas en el cuero cuando se recirculan los baños.

El beneficio ambiental también salta a la vista por la disminución del volumen de agua usado por partida: se comentó ampliamente en el tema 2, que bajar el consumo de agua es una de las tareas más fáciles de emprender en una tenería, especialmente cuando sus consumos de agua por tonelada de CSV están arriba de 60 m3.

### Manejo y aprovechamiento de residuos

Fuente de generación	Tipo de deshecho	Alternativas de manejo propuestas en el manual
Todo el proceso	Efluentes salinos, alcalinos y ácidos	Contar con un sistema interno de drenaje que evite la mezcla de descargas salinas, efluentes alcalinos y efluentes ácidos Los efluentes que se envíen al sistema de drenaje municipal deben cumplir con la normatividad vigente
Todo el proceso	Lodos	Cada efluente debe contar con fosas de decantación, o sistemas para retener los sólidos. Las fosas deberán limpiarse periódicamente y los lodos tratarse de acuerdo a los procedimientos específicos
Todo el proceso	Recipientes vacíos y aditamentos que contuvieron sustancias tóxicas insolubles en agua	Los recipientes podrán ser entregados al proveedor o reutilizados para ser llenados con el mismo producto. En este último caso, la operación de llenado no debe contaminar el ambiente ni poner en riesgo a los operarios. Enviar a confinamiento controlado
Recepción	Sal impura	<ul style="list-style-type: none"> <li>Las pieles deben descargarse en un área que no tenga desagüe.</li> <li>Almacenar la sal temporalmente en recipientes que permitan mantenerla seca, para su posterior reuso (s) o confinamiento, por ejemplo con saladeros o minas de sal.</li> </ul>
Preremajo Remojo	Solución de sal con sangre, bactericidas, tensoactivos y vestigios de tierra, polvo, etc.	<ul style="list-style-type: none"> <li>El efluente salino puede enviarse a drenaje especial conectado a una planta de tratamiento externa preparada para tratar estas aguas residuales. El transporte puede realizarse mediante pipas</li> </ul>
Pelambre:	Agua residual alcalina con alta concentración de sólidos suspendidos y disueltos: MOA, sulfuros, SH- y sulfatos de sodio, pelo, cal y carbonatos	<ul style="list-style-type: none"> <li>Enviar el efluente del baño de pelambre al drenaje alcalino.</li> <li>No mezclar los lodos de pelambre con materiales o efluentes ácidos y mantener el pH arriba de 8. Se pueden mezclar efluentes previamente neutralizados que tienen un pH arriba de 7</li> <li>Los lodos pueden oxidarse previamente o recuperar el sulfuro. Los lodos alternativamente pueden ser tratados por métodos anaeróbicos o pirolíticos</li> </ul>
Desencalado	Efluente con enzimas, proteínas, grasas emulsionadas, tensoactivos, sales de calcio, amonio, sodio, vestigios de pelo y aserrín	<ul style="list-style-type: none"> <li>Enviar el efluente alcalino y tratar dentro de la tenería o en una planta general. Si cumple con los parámetros de la normatividad vigente puede enviarse al drenaje</li> </ul>

<i>Curtido</i>	Efluente que contiene ácidos y sales de cromo y sodio.	• A.32 No mezclar con efluentes alcalinos sin neutralizar previamente hasta un pH > 7
<i>Fijación o Basificado</i>	Efluente con sólidos solubles y suspendidos : sales de sodio, cromo III y magnesio, ácidos minerales y orgánicos	• Precipitar el cromo y enviar los lodos a empresas que lo recuperen. Alternativamente el precipitado puede acidificarse para reutilizarse en los baños de pickle
<i>Raspado</i>	Raspa y recortes	• Reuso: comercializar con empresas autorizadas para fines industriales (por ejemplo, para alimentos animales después de eliminar el cromo) o enviar al relleno sanitario.
<i>Recurtido</i>	Efluente con cromo, sales de sodio y sustancias orgánicas.	• Unir la descarga con el baño de curtido para su reciclado y recuperación de cromo
<i>4.3 Desorillado</i>	Recorte en <i>crust</i>	• Enviar a empresas autorizadas para su reciclamiento
<i>4.4 Pulido o esmerilado</i>	Polvo y aditamentos contaminados (lijas y filtros)	• Eficientar el sistema de recolección de los polvos • Enviar para su reuso o confinamiento a empresas autorizadas o a celdas especiales de confinamiento en el relleno sanitario. • Almacenar en recipientes tapados y etiquetados que cumplan con la normatividad vigente y enviar a confinamientos autorizados

Aún cuando no fuera posible implantar cambios tecnológicos en el proceso, se pueden tomar una serie de medidas para el correcto manejo de los residuos:

Hay muchas iniciativas para aprovechar los residuos. En Pennsylvania, Estados Unidos, la Garden State Tannery probaron el descurtido de cuero hidrolizando con una mezcla de baja concentración de óxido de magnesio e hidróxido de sodio, agitación y temperatura. Como subproducto, se obtiene cromo que no se utiliza para curtir artículos de buena calidad, pero también se obtiene colágeno que tiene un alto valor agregado en el mercado (en 2001, reportaban un precio de hasta 4 USD por libra).

Mediante el uso de esa tecnología, se eliminó un problema representado por el almacenamiento temporal de muchos barriles y un costo de 35 USD por la disposición de cada tonelada de residuos depositada en un relleno sanitario; a cambio, se obtuvo una nueva línea de productos de alto valor. (Ehert, 2001)

El colágeno del descurtido, tiene aplicaciones en producción de alimentos, fabricación de pegamentos y fertilizantes. Además, el colágeno recuperado puede utilizarse como material de "relleno" de la piel que se curte.

Otra caso muy importante en León, es el uso de los descarnes para producir grasas animales (también conocidas como sebo y por lo tanto a esta industria de le llama "sebadero") utilizadas en la producción de jabones. Este mercado es tan activo, que prácticamente no llega descarnes a los rellenos sanitarios en León. Sin embargo, las industrias que procesan el descarnes siguen un proceso altamente contaminante a base de ácido sulfúrico y altas temperaturas. Como resultado, la gras obtenida es de mala calidad y el agua residual tiene altísimas concentraciones de materia orgánica.



Grasa de mala calidad obtenida con el proceso a base de ácido sulfúrico



Planta de un "sebadero" tradicional con alta generación de lodos

■ ■ *Manual de Buenas Prácticas Ambientales para la Curtiembre en Centroamérica*

CIATEC desarrolló una tecnología a base de enzimas y temperaturas moderadas, por medio de la cual se obtienen varias ventajas simultáneas: se mejora el rendimiento de grasa por tonelada de descarte, se obtiene gras de primera calidad y prácticamente se deja de producir lodos contaminantes porque la proteína se recupera y se puede comercializar. Esta tecnología se encuentra patentada y lista para su comercialización en CIATEC (Guerra, 2006).



*Dispositivo piloto de la tecnología enzimática de CIATEC*

El adecuado tratamiento de las aguas residuales de la curtiembre es muy importante porque llevan altas cargas contaminantes que producen impactos ambientales en suelos, ríos y embalses. Sin embargo, el reto de tratar esas aguas sin buenas prácticas ambientales, es verdaderamente enorme.

En contraste, al aplicar una o varias de las tecnologías revisadas, además de otras buenas prácticas ambientales, logran que la inversión requerida para establecer sistemas de tratamiento de agua, sea significativamente menor.

En Tenería Europea en León, México, se realizan procesos de recuperación de cromo y un conjunto de buenas prácticas ambientales que reducen el uso de agua y químicos. Inviertieron en una planta de tratamiento tradicional, que fue combinada con un sistema de "humedal" (ver fotografías) diseñado en conjunto con CIATEC, que permitió que sus aguas redujeran las cargas de Demanda Biológica de Oxígeno (DBO5) hasta valores de menos de 250 mg/l (Kato, 2006).

Esa reducción fue tan importante, que ahora en lugar de descargar sus aguas a un arroyo, las reutilizan en el proceso bajando aún más el consumo de agua. Una ventaja adicional, es que el costo del humedal se reduce prácticamente a la inversión de construcción, pues el mantenimiento necesario y la operación diaria son mínimos.

Un humedal es un sistema construido que reproduce un pantano. El que se aplicó en Tenería Europea es del tipo de flujo horizontal e interno en la matriz de grava.



*Humedal artificial para el tratamiento de aguas de tenería. Vista al inicio y final de la construcción.*

## Bibliografía y sitios de Internet recomendados.

---

### Referencias citadas

- Buljan, J. 2005. Cost of Tannery Waste Treatment. **Quinceava session del Leather and Leather Products Industry Panel.** UNIDO. León, México. 10 al 14 de septiembre de 2005.
- CICUR, 1999. **Manual de Procedimientos para el Manejo de Residuos de la Curtiduría.** León, Guanajuato. México.
- Ehert, Chris. 2001. Presentation Garden State Tannery and ISO 14001 Certification. Pollution Prevention, Cleaner Production and Waste Minimization Study Tour. Delegation from Central America. Mayo 21 al 25, 2001.
- EPA. 2000. **Principles of Pollution Prevention and Cleaner Production.** An international training course. Participant's manual. United States Environmental Protection Agency. Version: December 15, 2000.
- Guerra, Ricardo. 2006. Comunicación personal. CIATEC. León, Guanajuato. México. rguerra@ciatec.mx Tel 52+(477) 7100011
- Kanagarai, et al, JALCA, 95, 368-75, 2000. "A new approach to less- Salt preservation of raw skin/hide".
- Kato, Enrique. (Comp.) 2001. Ecoeficiencia en la Producción de Cuero. Apuntes del segundo curso. CIATEC, A.C. León, Guanajuato. México.
- L. Muthusubramanian, R. B. Mitra and V. S. Sunadara , JSLTC, Vol 82, 22-24, 1998. "2-(Thiocyanomethylthio)-Benzothiazole fungicide on Eláter: A review".
- Ramírez, Pablo Humberto. 2006. Comunicación personal. Procesos Modernos de León. León, Guanajuato. México. pablo.h.r@hotmail.com. Tel 52+(477) 7150000
- Rivera, Alejandra. 2006. Comunicación personal. CIATEC. León, Guanajuato. México. arivera@ciatec.mx Tel 52+(477) 7100011
- UNEP IE/PAC. 1994. Tanneries and the Environment. A Technical Guide. Technical Report Series No. 4. 2ª. Impresión. Paris, Francia. 119 pp.

### Sitios WEB de los Centros Nacionales de Producción más Limpia.

Centro Guatemalteco de Producción más Limpia.  
<http://www.cgpl.org.gt/>

Centro Nacional de Producción más Limpia de Costa Rica.  
<http://www.cnpml.or.cr/>

Centro Nacional de Producción más Limpia de Honduras  
<http://www.conep.org.pa/>

Centro Nacional de Producción más Limpia de Nicaragua.  
<http://www.cpmlnic.org.ni/>

Centro Nacional de Producción más Limpia El Salvador  
<http://www.cnpml.org.sv/>

Centro Nacional de Producción más Limpia de Panamá  
<http://www.conep.org.pa/>

#### *Sitio WEB de CCAD*

La Comisión Centrotroamericana de Ambiente y Desarrollo (CCAD), concentra información muy importante sobre los temas ambientales y tiene ligas muy útiles para el tema de producción más limpia.

<http://www.ccad.ws/>

#### *Sitio WEB de EPA*

La Environmental Protection Agency de los Estados Unidos, mantiene una de las páginas más bastas conteniendo información ambiental. Por supuesto, en ella se pueden encontrar muchas referencias, ligas y documentos en temas como producción más limpia (cleaner production), prevención de la contaminación (pollution prevention) y tenerías o curtiembre (tannery). Una de las páginas recomendables, es la de la Internacional Cleaner Production Cooperative. En ella se puede consultar información por programas sectoriales y sectores industriales.

<http://es.epa.gov/cooperative/international/>

#### *Otros sitios con información de producción más limpia para la curtiduría.*

Centro Nacional de Producción más Limpia de Colombia. Contribuye a mantener el sitio de la Red Interinstitucional de Tecnologías Limpias, en el que se encuentra información muy basta en catálogos de tecnologías limpias y publicaciones relativas al tema de la curtiduría.

<http://www.tecnologiaslimpias.org/Curtiembres/>

Instituto Nacional de Ecología (México). Tiene documentos sobre la problemática ambiental y buenas prácticas para la curtiduría y ligas a otros sitios de interés.

[http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/122/apendice\\_c.html](http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/122/apendice_c.html)

#### *Publicaciones recomendadas.*

UNEP IE. 1996. Cleaner Production in Leather Tanning. A workbook for trainers. United Nations Environmental Program. Industry and Environment. París, Francia.

<http://www.unepie.org/pc/cp/library/training/leather/All%20chapters.pdf>

Salazar, Teresa. 2001. The Leather Global Value Chain. A Review. Fourth Draft Presentado a UNIDO. United Nations Industrial Development Organization.

<http://www.unido.org/userfiles/hartmany/IDR-Bucklefinal-draf4.pdf>