

**PROCESO DE CURTICION VEGETAL SIN EFLUENTES
APLICACION DE UN DEPILADO ENZIMATICO ***

Dr. Alberto R. Angelinetti

Ing. Qco. Carlos S. Cantera

Dr. Alberto Sofia **

Lic. Francisco Arroyo ***

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT e INTI (La Plata, Argentina). Trabajo presentado al IV Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, Santiago de Chile, noviembre de 1974.
- ** Director del CITEC y miembro de la Carrera del Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
- *** Escuela de Química de la Universidad de San José de Costa Rica.

I. INTRODUCCION

Cuando una industria genera un efluente líquido se habla habitualmente de tres posibilidades para desechar dicho elemento residual:

a) volcarlo, sin tratar, en el medio "apropiado" más cercano, esto es, un arroyo, un río, un lago o el mar.

b) depositarlo y tratarlo en un parque de aprovechamiento de desechos ambientales delimitado, donde unos ecosistemas seminaturales de ingeniería (por ejemplo estanques de oxidación) realizan la mayor parte del trabajo de descomposición.

c) tratarlo en sistemas artificiales químico-mecánicos de regeneración.

La primera opción se basa en la idea de que "la solución de la contaminación está en la dilución": ha sido y sigue siendo la práctica principal de eliminación de desechos empleada en casi todo el mundo. Diríamos que en Latinoamérica es la única opción imperante. Industrias y ciudades han propendido a concentrarse a lo largo de las corrientes de agua que proporcionan "cloacas gratuitas". Por supuesto esta solución ya no puede seguir practicándose por más tiempo y ha de descartarse lo más rápidamente posible, cualquiera sea su costo.

La segunda opción proporciona el método más económico de evitar la contaminación ambiental general, por el volumen relativamente diluido pero grande de desechos que actualmente reducen la calidad del espacio vital del hombre y ponen su salud en peligro.

Para ejercer esta opción lógica de dejar que la naturaleza efectúe una gran cantidad de trabajo, las industrias deberían "confinarse o situarse" en medio de áreas lo bastante grandes para el tratamiento de los desechos degradables y el depósito de los desechos no degradables. Bajo todo punto de vista debe evitarse dicha radicación en las márgenes de ríos o en medio de áreas pobladas.

Cuando la industria privada y las municipalidades no han proyectado por anticipado, o no han podido hacerlo (a causa de una legislación inapropiada), el industrial se verá obligado cada vez más a orientarse hacia la tercera opción más costosa y técnicamente difícil, del tratamiento artificial. En su defecto podrá intentar una cuarta opción, cual es la de tratar de reemplazar total o parcialmente sus procesamientos por otros que produzcan un efluente de menor grado de contaminación.

La industria elaboradora de cuero para suela genera dos tipos de efluentes bien definidos.

a) Aguas residuales de la "ribera": en especial de los procesos de remojo y pelambre caracterizados por altos contenidos de sustancias orgánicas solubles (D.B.O. muy elevada), sólidos suspendidos, sulfuros, nitrógeno, tensioactivos, etc.

b) Licores residuales de los procesos de curtido y re-curtido: caracterizados por elevados tenores de polifenoles no degradables, que otorgan un mal gusto al agua, persistente aun después de ser potabilizada por los sistemas comunes, y oscurecen los cursos de agua.

Dado el interés del CITEC por contribuir a atenuar los problemas de contaminación de la industria curtidora local, y el que ha puesto de manifiesto la industria que elabora cuero para suela y otras conexas (1), se realizó el presente trabajo atendiendo a utilizar "la cuarta opción", esto es, la de generar un efluente de bajo tenor contaminante mediante la aplicación de modernos procesos de pelambre (sin destrucción del pelo) y una nueva técnica de curtición aplicada al extracto de quebracho (con máximo aprovechamiento del curtiente) que emplea un precurtido con fosfatos poliméricos.

II. FUNDAMENTOS DE LA TECNOLOGIA APLICADA

Depilado

Según hemos manifestado en otras oportunidades (2) el,

depilado con enzimas es uno de los que ofrecen mejores posibilidades de solución a los problemas de contaminación de las curtiembres en general.

Para que un depilado de pieles vacunas con enzimas sea aplicable, deben cumplirse las siguientes premisas:

- a) tanto los pelos largos como los finos (nuevos, más cortos) deben ser totalmente eliminados;
- b) el proceso debe ser económico (costo de la enzima no muy elevado y corto tiempo de procesamiento); y
- c) el proceso de pelambre con enzimas debe reemplazar totalmente al de sulfuros, para simplificar las operaciones de ribera (mejor manipuleo de las pieles por los operarios) y para disminuir sensiblemente la contaminación del vuelco.

Asimismo, las operaciones que siguen deberán ser ajustadas para preparar un cuero para suela de buena calidad.

Esto último, principalmente, es lo que se ha buscado en este trabajo, a saber, adaptar esta novísima técnica de depilado con enzimas en medio alcalino a otra técnica de curtición que incluye el empleo de extracto de quebracho como novedad, ya que anteriormente se ha trabajado en un método de curtido similar pero empleando extracto de mimosa (4). Koopman ha trabajado (3) en depilado con enzimas de cuero para suela pero en procesos de larga duración y aplicados a sistemas clásicos de curtido.

Desencalado y precurtido

Los ácidos polimetafosfóricos inhiben la toma de taninos en la etapa inicial de curtido al bloquear los grupos básicos del colágeno que son los que formarían el núcleo principal para la primera fijación de taninos vegetales (5).

Los polifosfatos tienen acción curtiente y también el poder de formar complejos, efecto este último que evita los daños del hierro y la cal en el curtido vegetal.

Los fosfatos poliméricos se aplicaron en medio ácido dado que la cantidad de hexametafosfato de sodio absorbido por la piel se incrementa a mayor acidez (hasta un valor má-

ximo de pH 2,4) (6, 7 y 8).

Este precurtido posibilita el pasaje directo a soluciones altamente concentradas de tanino.

Curtido

En esta fase del proceso se destaca el reciclaje de las aguas de lavado de la suela para reducir a un mínimo la descarga de licores de quebracho concentrados, y lograr un mejor aprovechamiento del curtiente.

Asimismo, se ha buscado estabilizar los factores determinantes del curtido (entre otros la temperatura, que es el que se descuida más frecuentemente en estas latitudes), y además, mantener en suspensión mediante agitación los materiales tanantes y no tanantes durante el desarrollo de toda la experiencia.

Desarrollo del trabajo

Se realizaron dieciseis experiencias de curtición empleando en cada una de ellas 6 mitades de pieles vacunas de peso promedio 29 kg cada una.

En tres de dichas experiencias, tres mitades fueron depiladas por el sistema clásico sulfuro de sodio-hidróxido de calcio y las otras tres con enzimas en medio alcalino: tanto las pieles procedentes de uno u otro depilado en estudio entraron en procesos de precurtido y curtido al mismo tiempo.

El desarrollo del proceso en cada experiencia fue el siguiente:

1. Ribera (36 horas)

1.1 Remojo (12 horas, común a ambos tipos de depilado).

1.2 Depilado y apelmbrado

1.2.1 Con sulfuros: se empleó 2,4 % de sulfuro de sodio y 4 % de hidróxido de calcio; 300 % de agua; pH 12,4.

1.2.2 Con enzimas: se empleó una enzima proteolítica de origen bacteriano desarrollada por una firma foránea (9) y que opera en medio

alcalino: 1,5 g/litro baño; 3 % hidróxi-
do de calcio; 300 % agua; pH 12.

Ambos depilados fueron realizados en fulón e iniciados a una temperatura de 25°C, habiendo descendido dicha temperatura al cabo de 20 h a 20°C en dos de las corridas, y a 17°C en la restante.

2. Pileta de desencalado y precurtido

Solución de hexametáfosfato de sodio en medio ácido. Las pieles luego de 20 horas en esta pileta salían a pH 2,8.

Esta pileta se refuerza antes de la entrada de cada nueva partida de pieles con 2,4 % de hexametáfosfato de sodio y aproximadamente 1,2 % de ácido sulfúrico.

3. Pileta intermedia ("color") mantenida en base a las aguas de lavado de la suela curtida (20-22 h).

4. Pileta de curtido con extracto de quebracho soluble atomizado en la que se mantuvo constante la densidad a 13 Bé., la temperatura a 31°C y el pH a 4,0. Agitada permanentemente (10 días), esta pileta fue reforzada con extracto de quebracho soluble durante el transcurso de cada corrida.

La relación volumen licor/piel empleada fue de: 5,5/1.

5. Lavado con agua acidulada a pH 4 (en fulón).

6. Blanqueo, "carga", nutrición, estirado, secado y cilindrado tradicionales.

III. DETERMINACIONES REALIZADAS

Sobre los cueros para suela obtenidos se ejecutaron las siguientes evaluaciones:

A. Ensayos Fisicomecánicos

1. Resistencia a la tracción.

2. Resistencia a la abrasión (índice de espesor).
3. Índice de cuarteadura
4. Equipo Bally Permeometer
 - 4.a Tiempo de penetración
 - 4.b Absorción de agua
 - 4.b.1 Al tiempo de penetración
 - 4.b.2 A la hora
 - 4.b.3 A las 2 horas
 - 4.b.4 A las 3 horas
5. Absorción de agua (Kubelka)
 - 5.a A la hora
 - 5.b A las 24 horas
6. Densidad aparente

B. Análisis químico

1. Grado de curtido
2. Valor de pH

Además fueron determinados los espesores promedio, y calculados los rendimientos en peso: seco/tripa, % y seco/salado, % .

Por otra parte, durante el proceso fueron realizados controles en las piletas de "color" y curtido, y en las experiencias comparativas de los pelambres sulfuro vs. enzimas fue determinada la D.B.O.5 de las aguas residuales de pelambre mediante un equipo Passavant (figuras 1a y 1b).

IV. RESULTADOS OBTENIDOS

1. Observaciones sobre depilados

El examen microscópico de las pieles, puso en evidencia que el depilado enzimático eliminó el pelo totalmente, incluyendo la raíz y dejando un folículo limpio (figura 2).

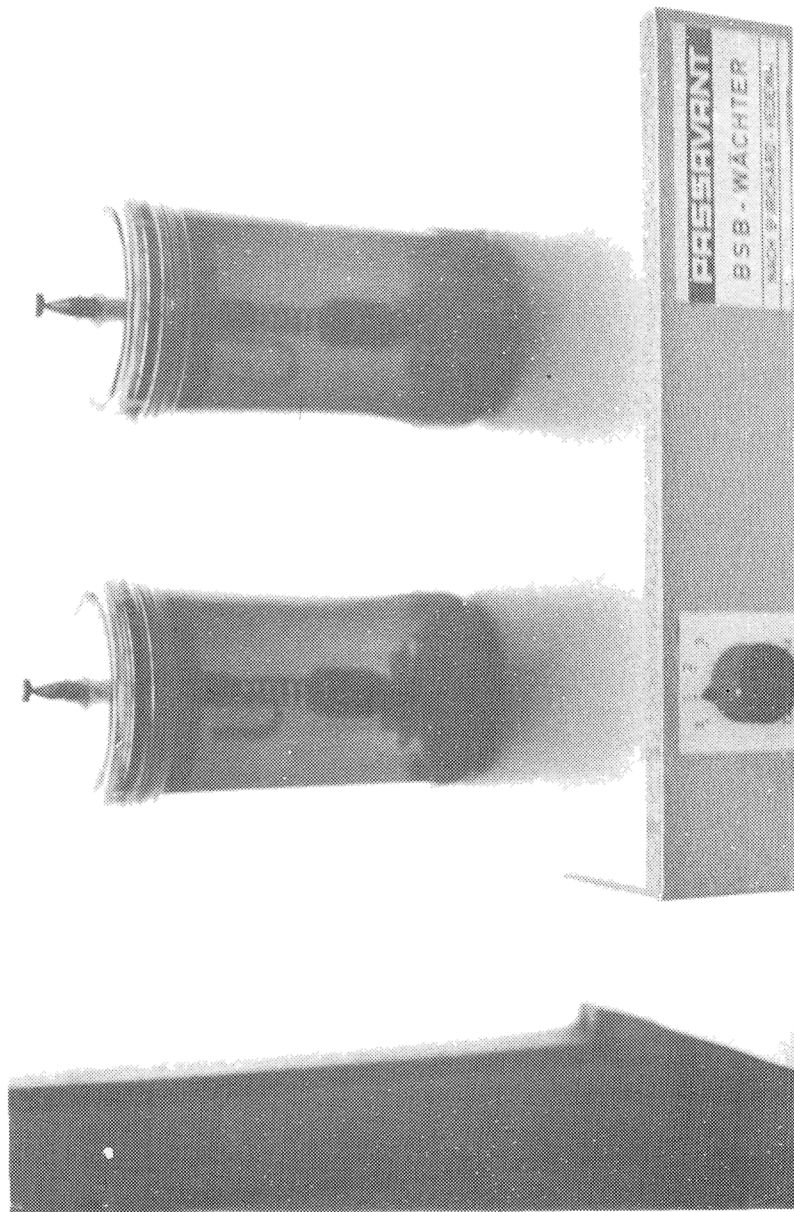


Fig. 1a.- Vista parcial del equipo Passavant para determinar DB05

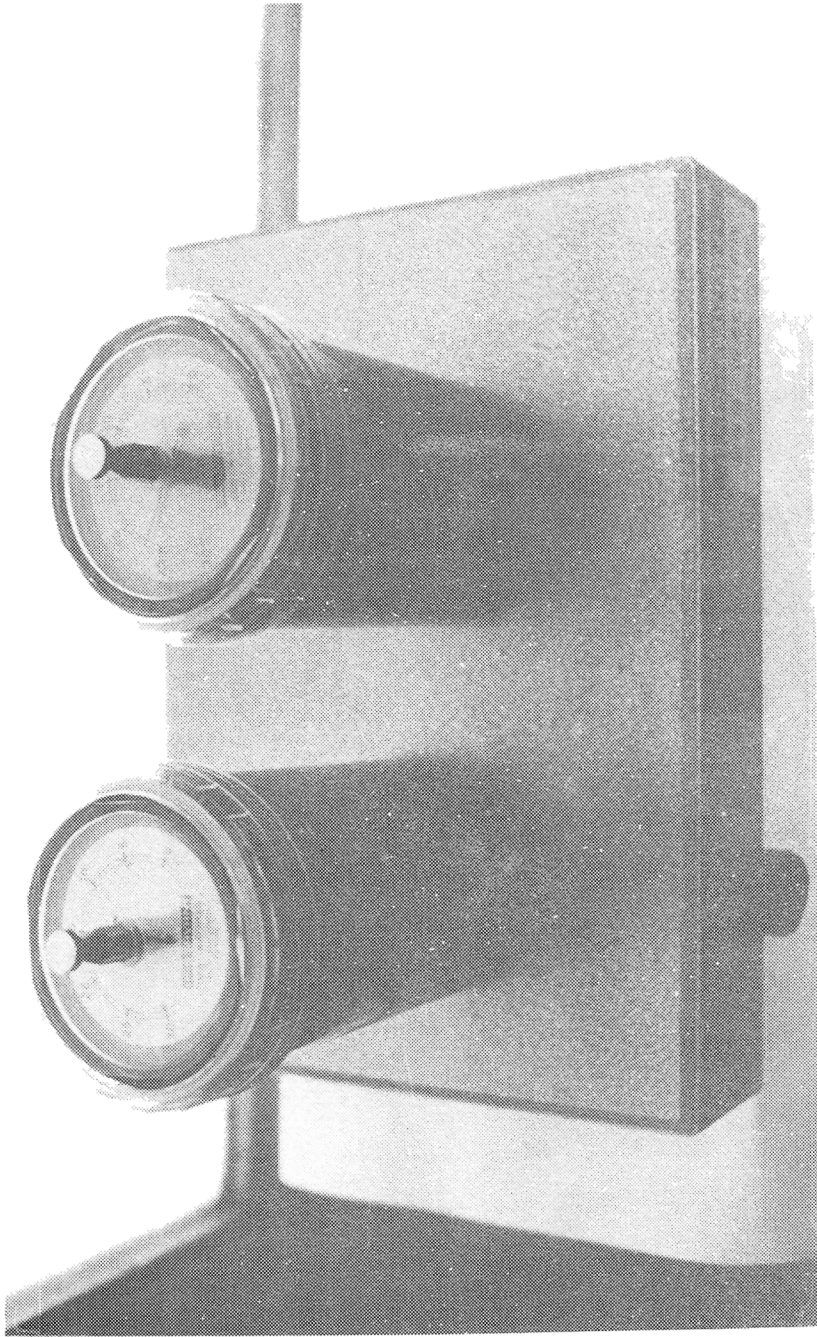


Fig. 1b.- Vista parcial del equipo Passavant para determinar DBO_5

Por el contrario, en el depilado con sulfuro de sodio se observó que el pelo había sido cortado en la superficie de la piel permaneciendo restos del mismo en el folículo piloso. (figura 3).

En las dos experiencias en que la temperatura finalizó a 20°C (depilado enzimático) se observó una total eliminación tanto de los pelos largos como de los pelos nuevos más cortos. No así en la experiencia que concluyó a 17°C, donde las pieles mantuvieron cantidades considerables de pelos finos.

Esto señala la necesidad de resolver para este tipo de depilado, la termoregulación del baño cuando se efectúa en fulón.

Por otra parte, debe señalarse que en el depilado con enzimas, el pelo no fue atacado y pudo recuperarse totalmente.

2. Evolución pileta desescalado y precurtido

Se controló el contenido de cenizas totales durante toda la experiencia.

	<u>Inicial</u>	<u>Final</u>
Cenizas totales, %	2,8	4,2 (luego de 16 corridas)

3. Evolución de la pileta "color"

La composición analítica de esta pileta intermedia al promediar el trabajo (experiencia nº 8) fue la que se indica en la tabla I.

El volumen de "efluente volcado" de la pileta "color" (composición promedio detallada en tabla I) al cabo de 16 corridas, fue de 450 litros.

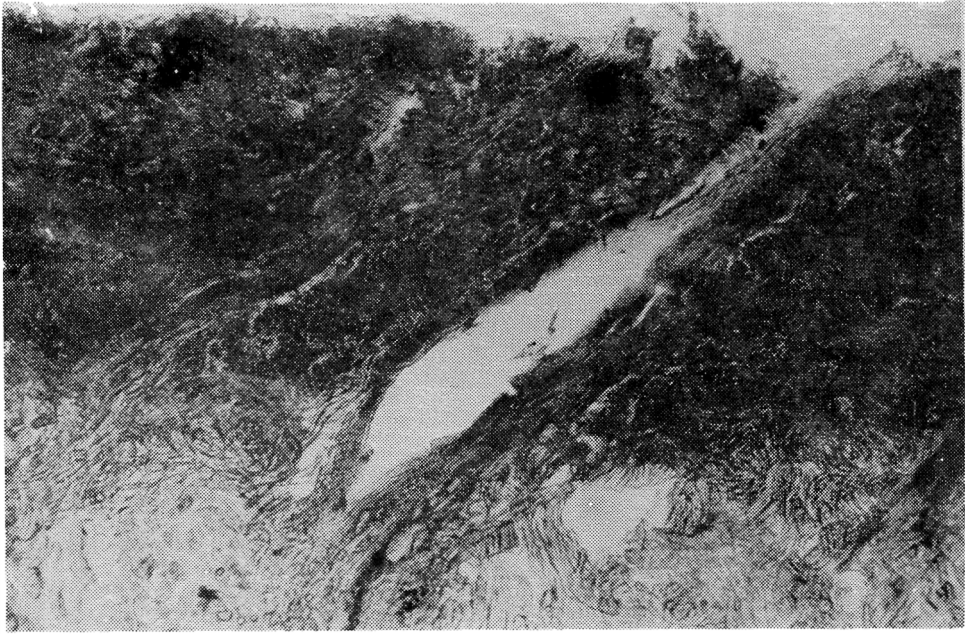
Asimismo, el volumen de licor de las aguas de lavado, recuperado al cabo de las 16 corridas, y con el cual se fue "reforzando" la pileta "color" fue de 580 litros. El pH promedio de este licor fue de 3,9 y su densidad promedio de 4,0^oBé.

T A B L A I

Taninos, %	0,9
No taninos, %	2,4
Insolubles, %	0,1
Relación taninos/no taninos	0,4
Pureza, %	25,7
Cenizas, %	1,6
pH solución analítica	3,1
pH licor original	3,0
Densidad licor original (°Bé)	2,7
Color: rojo	5,6
amarillo	14,2

T A B L A II

	Inicial	Final (luego de 16 exp.)
Relación taninos/no taninos ..	3,8	2,2
Pureza, %	79	70
Insolubles, %	0	0
Cenizas, %	2	3,4
Còlor (5g T/1)		
Rojo	3,8	4,3
Amarillo	8,0	11,0



• Fig. 2.- Depilado con enzimas



Fig. 3.- Depilado con sulfuro

T A B L A . III

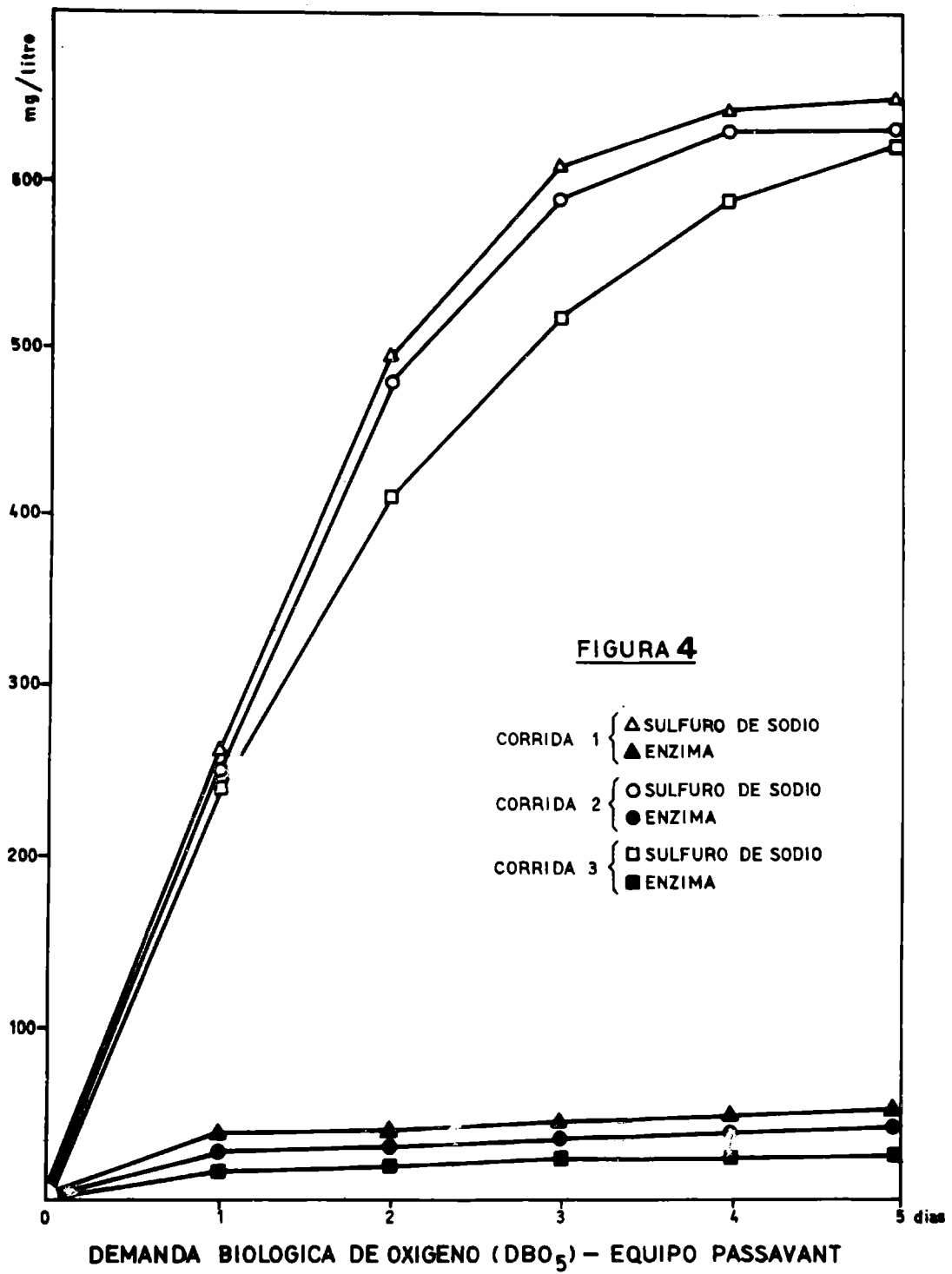
Propiedad	Cuero para suela	
	Depilado sulfuro* sulfuro*	Depilado enzimático*
1. Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	350	345
2. Resistencia a la abrasión, índice de espesor (rev/mm)	3 900	4 300
3. Índice de la cuarteadura	28	38
4. Equipo Bally Permeometer		
4.a Tiempo de penetración (min)	65	68
4.b Absorción de agua		
Al tiempo de penetración (%)	16	14
A la hora (%)	15	13
A las dos horas (%)	18	15
A las tres horas (%)	21	18
5. Absorción de agua (Kubelka).		
5.a A la hora (%)	25	26
5.b A las 24 horas (%)	38	40
6. Densidad aparente	1,00	0,97
7. Grado de curtido	64	61
8. Materias hidrosolubles (a 18°C) (%)	14	16
9. pH	4,1	4,2
10. Espesor (mm)	5,6	5,5
11. Rendimiento en peso:		
11.a $\frac{\text{Seco}}{\text{Tripa}} \times 100$	70	68
11.b $\frac{\text{Seco}}{\text{Salado}} \times 100$	79	76

* Valores promedio

4. Evolución de la pileta de curtido

Los resultados se presentan en la tabla II.

Para toda la experiencia se requirió un total de 384 kg de extracto de quebracho, lo que equivale a un consumo de 8 kg/piel, o sea se logró un máximo aprovechamiento del cur-



tiente ofrecido.

Además, se adicionó ácido sulfúrico en todas las corridas para mantener el pH (70 g/corrida de promedio).

5. Cueros para suela de ambos depilados

En la tabla III se informan los resultados promedio obtenidos para ambos tipos de suelas.

Sin lugar a dudas, y de acuerdo a estos resultados, pueden considerarse despreciables las diferencias entre las propiedades de las suelas obtenidas por ambos tipos de depilados.

Por otra parte es importante señalar que las suelas depiladas con enzimas evidenciaron un color bastante más claro, arrugas menos visibles, y en general un mejor aspecto que aquellas depiladas con sulfuro.

6. Licores residuales del pelambre

Evidentemente, hay sensibles diferencias en lo que respecta a la contaminación generada por cada pelambre. En efecto, el depilado con enzimas obviamente no aportó sulfuros, y además, los valores de D.B.O.₅ (fig. 4) reflejan claramente la magnitud de la diferencia en materias solubles orgánicas degradables aportadas por cada sistema de depilado.

V. COMENTARIO FINAL

De acuerdo a los resultados expuestos en el presente trabajo, el sistema de curtido de cuero para suela con extracto de quebracho, empleando como precurtiente hexametafosfato de sodio y llevado a cabo totalmente en piletas, parece ser una interesante posibilidad para la solución de los problemas de contaminación del curtido; esto así, dado que se logra un gran aprovechamiento del curtiente.

Evidentemente, y para probar debidamente su eficiencia,

debiera continuarse experimentando para, de acuerdo a la evolución que evidenciase la piletá de curtido, evaluar la calidad de la suela al cabo de un mayor número de experiencias.

En lo que respecta al depilado enzimático aplicado a un sistema de curtido como el descrito nos lleva a conformar lo que podríamos definir como un proceso "sin efluentes".

La calidad de la suela obtenida por este proceso "combinado" es aceptable, y equivalente en sus propiedades a la que se ofrece en el mercado interno de nuestro país y aún en el mercado internacional.

Sólo cabría por resolver, en el caso del depilado con enzimas, los problemas derivados de eventuales caídas térmicas, ya que la enzima utilizada en estas experiencias opera adecuadamente entre 22 y 25°C.

Sería de gran importancia, y un verdadero desafío para la investigación en Latinoamérica intentar el desarrollo de enzimas que depilen en corto tiempo y en medio alcalino. A este respecto el CITEC ha iniciado contactos con profesionales del Centro de Investigación y Desarrollo de Fermentaciones Industriales de La Plata.

Como corolario, cabe señalar que hasta el presente, los mayores premios económicos y la más firme protección legal se han otorgado a los que producen, construyen, y a su vez contaminan y explotan recursos de la naturaleza. Esto, podría afirmarse, era perfectamente apropiado en las etapas precursoras de la civilización puesto que el hombre había de empezar en cierto modo por someter y modificar el medio con el objeto de vivir en él. Pero es obvio, ahora, que premios y protección al menos iguales han de concederse a la gente, las profesiones y las industrias que mantengan la calidad de la existencia humana. En efecto, la supervivencia en el futuro depende de que se encuentre o no un equilibrio entre el hombre y la naturaleza en un mundo de recursos limitados.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. Informe Confidencial al I.D.E.Q., CITEC, diciembre 1973.
2. Angelinatti A., LEMIT-ANALES, 4 (93-100), 1974.
3. Koopman R. C., Technicuir, 2 (3-11), 1968.
4. Shuttleworth S. G., J.S.L.T.C., 3 (143-147), 1963.
5. Gustavson H. y Nestvold M., J.S.L.T.C., 36 (105-112), 1952.
6. Wilson J. A., Modern Practice in Leather Manufacture, p. 422, New York, 1941.
7. Schneider C. G., J.A.L.C.A., 42 (350), 1947.
8. Salo H. J.A.L.C.A., 45 (752), 1950.
9. Yates J. R., Memoria del 2º Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos del Cuero, p. 45, Buenos Aires, 1970.