

**ACCION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE EL COLAGENO**

**I. PROSPECCION SOBRE EL EMPLEO DE PEROXIDO DE HIDROGENO  
EN LA PREPARACION DE GELATINA \***

Lic. Víctor D. Vera \*\*

Dr. Enrique Gratacos \*\*\*

Dr. Juan Cot \*\*\*\*

- \* Premio Houghton, XXV Asamblea Asociación Española de Químicos del Cuero, Madrid, mayo 1976.  
Presentado al V Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos del Cuero, Punta del Este, Uruguay, diciembre 1976.
- \*\* Jefe del Area Investigación y Desarrollo del Centro de Investigación de Tecnología del Cuero, (CITEC) promovido por LEMIT e INTI. La Plata, Argentina. Becario de la OEA para ejecutar este estudio en España.
- \*\*\* Jefe del Departamento de Curtidos del Patronato Juan de la Cierva, Barcelona, España.
- \*\*\*\* Investigador del Departamento de Curtidos, Barcelona, España.

---

## INTRODUCCION

---

Tradicionalmente los desperdicios sólidos proteicos de tenería (carnazas, recortes de piel, desperdicios de serraje) eran absorbidos en casi su totalidad por las industrias de tripa artificial, piensos, abonos, colas y gelatinas. Sin embargo, en los últimos años y sobre todo a causa del desarrollo de adhesivos sintéticos, ha descendido notablemente el número de fábricas de colas y el volumen de producción de cola animal. Ello ha provocado que una parte notoria de aquellos desperdicios de tenería no sólo se pierdan como fuente de proteínas, sino que suponen adicionalmente una preocupación para el curtidor cuando quiere desprenderse de ellos.

Afortunadamente, se está desarrollando en el mercado una demanda de productos a base de gelatinas de muy diversas características (en función del grado de degradación de la molécula de colágeno) para aplicaciones de distintos tipos en los sectores alimentario, farmacéutico, fotográfico y otros (1). Por su parte, la industria productora de gelatina ha mejorado su tecnología y no cesa en la búsqueda de nuevas aplicaciones, ni en sus programas de expansión.

El que en algunos sectores de la investigación (2) se estén efectuando serios esfuerzos para obtener de los desperdicios proteicos de tenería diversos tipos de nuevos productos, como son los preparados colagénicos para trasplante de órganos, prótesis, membranas protectoras de quemaduras, pomadas cicatrizantes, catgut, etc. puede ciertamente conducir a un mayor aprovechamiento de los subproductos proteicos de las tenerías. Sin embargo, de estas nuevas vías de consumo no parece que quepa esperar una gran capacidad de absorción del gran tonelaje de desperdicios proteicos de las tenerías. No hay que perder de vista que, en el curso de los procesos de tenería, no se aprovecha más que en aproximadamente un 50 por ciento la materia dérmica que entra en las fábricas en forma de piel en bruto (3).

Teniendo en cuenta las circunstancias mencionadas (desarrollo de nuevas aplicaciones de la gelatina, evolución tecnológica de la industria productora de gelatinas y nuevas

aplicaciones de materias colagénicas) y también por motivos ecológicos, está más que justificado cualquier esfuerzo dedicado a la búsqueda de nuevas vías para revalorizar los desperdicios proteicos de tenería y/o para mejorar los procesos de su transformación, como es el caso de la producción de gelatinas.

Los procedimientos de fabricación de gelatina han interesado siempre al curtidor y al químico de tenería por varias razones. Por una parte, porque en esta fabricación se emplean desperdicios de tenería y, por otra, porque algunos de los procesos químicos que se desarrollan en esta fabricación siempre aportan una información importante para el mejor conocimiento del colágeno. Algunas fases de la fabricación de gelatina son en cierta manera una extrapolación de las condiciones a que se somete la piel en bruto en los trabajos de ribera de una tenería.

Bastaría citar solamente que una de las fases fundamentales de la fabricación tradicional de gelatina (la maduración con cal antes de la extracción con agua) no difiere del calero de algunas fabricaciones de curtidos más que en el intervalo de tiempo del tratamiento. Por otra parte, algunos procesos de fabricación de gelatina cuentan con una acción ácida que, hasta cierto punto, semeja al aflojamiento estructural de la piel en los tratamientos ácidos de peletería, difiriendo de éstos en temperatura y represión del hinchamiento con sal.

El presente trabajo puede situarse, en su planteo, como una extensión de las posibilidades de aplicación de los peróxidos en la tecnología transformadora del colágeno, si bien en condiciones más drásticas que las utilizadas en la aplicación de peróxidos como agentes de apelmbrado en los trabajos de ribera de tenería, como blanqueantes o como descurtientes de pieles "wet blue". Se trata, en efecto, de estudiar las posibilidades de aplicación de nuevas vías de obtención de gelatina a partir de piel animal, en procesos en una y en dos fases, a base de coadyuvar a la transición colágeno-gelatina con peróxido de hidrógeno.

Queremos denunciar de entrada la aparente contradicción que pueda suponer, por una parte, utilizar peróxido de hidrógeno para descurtir pieles wet-blue con la idea de seguir

conservando ciertas características de la piel que permitan la obtención de unos curtidos convencionales (tales como se ha expuesto en otros trabajos (4, 5)) y, por otra, aplicar el mismo reactivo químico con vistas a la obtención de gelatina.

No hay tal contradicción. O acaso hay la misma que pudiera llevar a no utilizar ácido sulfúrico en el piquelado por el hecho de que este ácido se emplea también para mineralizar la piel o los curtidos en el método Kjeldhal.

Digamos solamente que los diversos parámetros que rigen la acción del peróxido de hidrógeno sobre el colágeno han de ser manejados del modo más adecuado para conseguir el fin propuesto, bien sea la descurtición de pieles wet-blue sin degradación de la estructura fibrosa de la piel, bien sea precisamente la consecución de una fuerte acción degradante con vistas a mejorar la calidad o el rendimiento o la rapidez o la racionalización de los procesos de fabricación de gelatina.

Puesto que en este trabajo se refiere a la obtención de gelatina, será oportuno recordar aquí algunas ideas generales sobre las características de la materia prima, sobre los procedimientos tradicionales de fabricación de gelatina y sobre los fundamentos de la acción de los agentes oxidantes frente al colágeno y su posible aplicación en la obtención de gelatina.

---

## COLAGENO

---

Si bien es cierto que a partir de huesos de animales se producen industrialmente gelatinas, aquí se centrará el tema a la obtención de éstas a partir del colágeno de la piel animal, cuyas características pueden resumirse como se expresa a continuación.

Ya desde 1955 (6) se acepta que el eslabón fundamental del colágeno es una molécula, denominada tropocolágeno, de unos 15 Å de diámetro y 3 000 Å de longitud, formada por tres

cadenas peptídicas unas junto a otras en triple hélice, que a su vez se enrollan en una espiral de orden superior (7, 8). Las unidades de tropocolágeno se agregan en moléculas filamentosas o microfibrillas, estando aquellas unidades desplazadas unas respecto a otras en un cuarto de su longitud.

En el eslabón previo al colágeno maduro, llamado procolágeno, las cadenas peptídicas están mutuamente unidas por enlaces electrostáticos, puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas. El procolágeno es soluble en tampones y fácilmente en agua caliente en forma de gelatina (9).

En el colágeno maduro e insoluble, existe una estabilización adicional por medio de uniones de valencia principal, es decir, uniones covalentes intermoleculares (10). Entre otras, se trataría de uniones éster (11, 12), es decir que también podrían encontrarse en las cadenas peptídicas, de modo que éstas vendrían a constituir subunidades peptídicas unidas por enlace tipo éster, no peptídico (13).

---

## GELATINA

---

Gelatina es el nombre aplicado a los productos proteicos solubles en agua, obtenidos por disolución, desorganización o degradación de las fibras de colágeno insoluble en agua. Aun cuando el concepto de gelatina ha estado tradicionalmente ligado al hecho de que, al enfriar sus soluciones calientes, se forman geles o jaleas, parece ser que modernamente se elaboran también gelatinas especiales en las que apenas es perceptible esta característica.

---

## PROCESOS DE FABRICACION DE GELATINA

---

El objetivo de los fabricantes de gelatina es convertir materiales colagénicos en gelatinas puras, con el máximo ren-

dimiento en materias solubles y con un rango de propiedades comerciales predecibles, como fuerza del gel, viscosidad, adhesividad, pegajosidad, color, brillo y transparencia.

La secuencia de procesos seguidos en la fabricación de gelatina a partir de piel animal puede resumirse así: lavado, maduración (hidrólisis topoquímica o de aflojamiento estructural, usualmente catalizada por agentes ácidos o alcalinos) neutralización, cocción (extracción de la gelatina por medio de agua caliente), clarificación, concentración, gelificación y secado.

Esta secuencia corresponde a un proceso en dos fases (maduración y cocción). Cuando se elimina la etapa de maduración y se procede directamente a la cocción con el agente catalizador, se dice que la fabricación es en un proceso en una fase. En función del agente catalizador, se habla de gelatina por vía alcalina o gelatina por vía ácida.

#### Gelatina por vía alcalina

Es el procedimiento más comunmente empleado en la obtención de gelatinas a partir de piel animal y corresponde a un proceso en dos fases, a saber, maduración y cocción en fases distintas.

El proceso de maduración se efectúa por tratamiento del material colagénico con cal durante uno o más meses. En este tratamiento se solubilizan proteínas no colagénicas y mucopolisacáridos (14, 15), se saponifican la mayor parte de los grupos amídicos de la glutamina y de la asparagina del colágeno (16, 17) y se rompen, además, parte de las uniones peptídicas (18, 19, 20) y de las uniones tipo éster intercadenas (20, 21) e intracadenas (22). Todo ello conduce a un aflojamiento estructural del colágeno, que Künzel (23) ha denominado "hidrólisis topoquímica" o "hidrólisis interna", ya que las fibras todavía no se solubilizan, sino que siguen reteniendo su forma y consistencia gracias a fuerzas de valencia secundaria (electrostática, puentes de hidrógeno e interacción hidrofóbica).

El proceso de cocción consiste en extraer gelatina con agua caliente a partir del material tratado con cal. Esta gelatina se compone preferentemente de cadenas peptídicas formando cordón, desordenadas y en ovillo estadístico (24, 25,

26).

El punto isoeléctrico de las gelatinas de mejor calidad obtenidas por vía alcalina está alrededor de pH 5 (27).

#### Gelatina por vía ácida

Es una variante de fabricación que se aplica casi exclusivamente en el caso de gelatina de huesos y de gelatinas a partir de piel porcina. Veis (28) indica que los procedimientos comerciales por vía ácida, empleados preferentemente en los Estados Unidos, implican un tratamiento con ácido de 10 a 30 horas y luego una cocción a pH 4. Según Küntzel (29), el corto tratamiento ácido no puede ser calificado como un proceso de maduración, sino de simple impregnación ácida, de modo que la fabricación de gelatina por vía ácida puede ser considerada como un proceso en una fase.

Del comportamiento físico de las gelatinas por vía ácida, Veis y colaboradores (30, 31, 32) concluyen que se trata de agregados de tramos de péptidos unidos lateralmente, que hasta cierto grado, semejan al tropocolágeno.

Grassmann (33) sugiere que, en el caso de pretratamientos ácidos en la fabricación de gelatina, las uniones peptídicas y las reticulantes se desdoblán a aproximadamente igual velocidad, mientras que en el caso de tratamiento alcalino previo a la cocción predomina el desdoblamiento de las uniones transversales.

La gelatina obtenida por vía ácida se caracteriza por tener un punto isoeléctrico en la región alcalina, a aproximadamente pH 8,9.

#### Gelatinas por otras vías

Puede haber otros caminos para coadyuvar al aflojamiento estructural de la proteína de la piel y facilitar la transición de colágeno a gelatina, a saber, todos aquellos medios que de alguna forma tienden a solubilizar o desnaturalizar al colágeno. Entre ellos, se podrían citar las extracciones con vapor, el uso de agentes hidrotrópicos, el empleo de activadores, los sistemas de debilitamiento de interacciones hidrofóbicas, la aplicación de agentes oxidantes, etc.

El presente trabajo contempla esta última posibilidad, es

decir, el empleo de peróxido de hidrógeno en las condiciones adecuadas para facilitar la transición colágeno-gelatina.

---

#### ACCION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE EL COLAGENO

---

Algunos autores han estudiado diversos aspectos de la acción del peróxido de hidrógeno sobre el colágeno, que resumimos a continuación.

Heidemann y colaboradores (34) han desarrollado un método para sustituir el tratamiento con cal en los trabajos de ribera. Según la propuesta de Heidemann, las pieles remojadas se depilan con sulfuro sódico y, en un tratamiento posterior con peróxido de hidrógeno en medio alcalino (o peróxido de sodio), se consigue una limpieza a fondo de los restos epidérmicos y una apertura fibrosa suficiente para efectuar los ulteriores procesos de tenería.

Gallop (35) y Courts (36) han estudiado la modificación del colágeno por acción del peróxido de hidrógeno, con resultados contradictorios. Gallop encontró una notable degradación del colágeno, con alteración de algunos aminoácidos. En cambio, Courts, verificó que solamente hay una limitada degradación oxidante del colágeno. Veis (37) comenta que, comparando ambos estudios, es difícil encontrar razones que justifiquen esta discrepancia en base a las condiciones experimentales aplicadas. En efecto, Gallop había empleado unas condiciones aparentemente más suaves ( $H_2O_2$  0,8 M, 50°C) que Courts ( $H_2O_2$  1,5 M, 60°C) y, sin embargo, Gallop encontró una degradación oxidante más acentuada. Ahora bien, Gallop había trabajado con sistemas tamponados a pH 7,5, en tanto que Courts no indica haber efectuado controles de pH y acaso este dato hubiese sido decisivo para explicar la discrepancia de conclusiones.

Preocupados por la problemática de las modificaciones físicoquímicas y fisicomecánicas de la piel y cueros en el curso de su conservación, C. Deasy y colaboradores han efectuado un extenso estudio sobre la degradación oxidante del colágeno (38,

TABLA I. RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE TRATAMIENTO EN LOS PROCESOS DE MADURACION Y COCCION EN LOS TRES GRUPOS DE ENSAYOS DE LA PRIMERA SERIE DEL ESTUDIO DE PROSPECCION

Fase	Condiciones	Grupo I	Grupo II	Grupo III
Maduración	Duración de la maduración, días.....	1 2 3 4 7	1	1
	pH del baño de maduración.	7	5 7 10	7
	Espesor del serraje vacu- no, mm.....	0,3	0,3	0,3 0,8 2,0
	Peso de material colagénico, g.....		4	
	Relación baño:serraje va- cuno.....		30:1	
	Temperatura del baño, °C..		30	
	Oferta de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (p/v), %...		1,5	
	Temperatura del baño, °C..		60	
	Duración de la cocción, h..		5	
	pH del baño de cocción....		7	
Cocción				

39, 40, 41, 42 y 43). Estudiaron principalmente el efecto que tiene el peróxido de hidrógeno en solución acuosa en presencia, o no, de catalizadores o inhibidores, sobre la solubilización de fibras de colágeno. Postulan que la degradación se produce por ruptura hidrolítica de uniones peptídicas catalizada por los radicales libres  $\text{HO}^\bullet$  y  $\text{HO}_2^\bullet$  presentes en la solución. Utilizando el sistema  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cu}^{++}$  se comprobó que la disolución se daba a pH inferior a 4,5.

Blazej y colaboradores (44) encontraron que el sistema  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cu}^{++}$  rompe tanto las uniones inter e intramoleculares, como las propias de las cadenas peptídicas.

Finalmente, Cot y colaboradores (4, 5) han verificado que, cuando se trabaja al margen de las condiciones óptimas para efectuar la descurtición de pieles curtidas al cromo, se puede ocasionar una pérdida de substancia piel. Otros autores (45), que no optimizaron las condiciones de descurtición, indican también la destrucción parcial de la piel. Son muy importantes al respecto las condiciones de pH y temperatura, parámetros que, por otra parte, no es difícil controlar.

---

#### PLANTEO DEL PROBLEMA

---

De los resultados de los estudios efectuados por los autores citados surgió el planteo del presente trabajo. Puesto que el peróxido de hidrógeno, en función de las condiciones en que se aplique, puede tener una acción de apertura fibrosa de la piel (similar a la de la cal en los procesos de apelmbrado de tenería) y puede romper uniones transversales y peptídicas (análogamente a la acción de la cal en su efecto de hidrólisis topoquímica), se puede imaginar que va a ser un sistema apto, al menos teóricamente, para facilitar la transformación del tejido fibroso colagénico en gelatina.

Para comprobar esta hipótesis se efectúa, en esta primera parte del trabajo, una prospección sobre las posibilidades de utilización de peróxido de hidrógeno en diversos procesos de la fabricación de gelatina y se aborda, a modo de ensayo princi-

TABLA II. ESQUEMA DE TRATAMIENTOS EN LA SEGUNDA, TERCERA Y CUARTA SERIES DE ENSAYOS DEL ESTUDIO DE PROSPECCION

Serie de ensayos	Tratamientos			
	Maduración		Cocción	
	Cal	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Agua	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Segunda serie (*)	No	Sí	Sí	No
Tercera serie (*)	Sí	No	Sí	No
	Sí	Sí	Sí	No
Cuarta serie (**)	No	No	Sí	No
	No	No	No	Sí

(\*) procesos en dos fases: (\*\*) procesos en una fase

pal, el estudio del empleo del peróxido de hidrógeno como agente coadyuvante del proceso de maduración.

Para efectuar la citada labor prospectiva se plantearon cuatro series de ensayos previos generales. El primero se dedicó al estudio del rendimiento en gelatina por acción del peróxido de hidrógeno en función del pH, temperatura, tiempo y espesor del material tratado, utilizando peróxido de hidrógeno como único agente de maduración en un proceso en dos fases. Las condiciones de tratamiento de los procesos de maduración y cocción en los tres grupos de ensayo de que constó la primera serie se indican en la tabla I.

La segunda y tercera series de ensayos del estudio de prospección corresponden también a procesos en dos fases, interviniendo el peróxido de hidrógeno como agente único de maduración (segunda serie de ensayos) o como tratamiento complementario de una maduración alcalina tradicional (tercera serie de ensayos).

El estudio de prospección concluye con una cuarta serie de ensayos en la que se emplea peróxido de hidrógeno para obtener gelatina en un proceso en una sola fase, es decir, sin maduración previa, efectuándose la cocción directa en presencia del mencionado agente.

Estas tres series de ensayos se resumen esquemáticamente en la tabla II.

En lo que se refiere al ensayo principal y partiendo de los datos e informaciones suministradas por el estudio de prospección, se plantea el empleo de peróxido de hidrógeno como coadyuvante del proceso de maduración con cal, comparándose la repercusión que el mencionado agente tiene sobre el rendimiento y la calidad de la gelatina en función de que se utilice peróxido de hidrógeno como pretratamiento o como postratamiento de la maduración con cal. En la tabla III se indica el esquema de variantes del ensayo principal.

TABLA III. ESQUEMA DE TRATAMIENTOS PARA EL ENSAYO PRINCIPAL

Denominación del ensayo	Tratamientos			
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cal	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cocción
Pretratamiento (*)	Sí	Sí	No	Sí
Posttratamiento (**)	No	Sí	Sí	Sí

(\*) Proceso en dos fases

(\*\*) Proceso en dos fases

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

### I. MATERIAL COLAGENO

Se utilizaron pieles vacunas de 14 a 16 kg peso en verde, que en la firma suministradora habían sido sometidas a remojo, depilado con sulfuro sódico y encalado en baño, con un posterior descarnado mecánico, según métodos convencionales.

A lo largo del trabajo se recibieron dos lotes de pieles vacunas de una misma tenería, si bien no necesariamente eran de igual procedencia, ni habían experimentado en fábrica idénticos tratamientos hasta el momento del descarnado. El primer lote se empleó en las cuatro series de experiencias del estudio de prospección. El segundo lote se destinó al ensayo principal. Por este motivo y dada la supuesta variabilidad de las materias primas, los resultados de los ensayos y de los análisis efectuados en el estudio prospectivo no son directamente comparables en valores absolutos con los del ensayo principal. Sí es válida, en cambio, cualquier comparación entre valores de todos los ensayos efectuados con material de una misma procedencia.

En planta experimental, las pieles fueron desencaladas con sulfato amónico y lavadas a fondo con agua, empleándose agua deionizada en los últimos lavados. Luego se deshidrató con acetona, que se eliminó por evaporación al aire. Después del secado se recortaron cuello y faldas y se destinó exclusivamente el crupón a los ensayos, con el fin de contar con un material lo más uniforme para las diversas experiencias. Por medio de máquina de dividir Fortuna se eliminaron las capas de flor y carne, con lo que se obtuvo un serraje central de unos 3-4 mm de espesor.

Para la primera serie de ensayos del estudio de prospección se dividió el serraje central a los espesores adecuados para cada grupo de ensayos, según se ha especificado en la tabla I. Para las demás series de ensayo del estudio prospectivo y para el ensayo principal (efectuados con el material colagénico necesario para obtener gelatina en cantidad sufi-

ciente para evaluar su calidad) el serraje central de 3-4 mm de espesor fue dividido en capas de aproximadamente 1 mm de espesor y cortado en trozos rectangulares de 3 x 7 centímetros. Todos los trozos obtenidos de una misma piel fueron mezclados y luego reagrupados en lotes para cada ensayo.

## II. PRODUCTOS

Todos los productos químicos empleados fueron de calidad "pura". En el caso del peróxido de hidrógeno se utilizó el producto de 100 volúmenes, en la forma que es suministrado por el fabricante.

## III. UTILLAJE Y METODOS OPERATORIOS

Se emplearon recipientes de vidrio de 200 ml de capacidad para la primera serie de ensayos y de 500 ml para las restantes.

Para los tratamientos de maduración con peróxido de hidrógeno y para las cocciones correspondientes se empleó un baño termostático con plataforma móvil, que producía una suave agitación en el contenido de los recipientes de vidrio. El baño se mantuvo a temperatura constante ( $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ) en toda la duración de cada proceso.

Las maduraciones alcalinas se efectuaron en recipientes de vidrio, colocados en ambiente acondicionado a  $20^{\circ}\text{C}$ , agitando el baño una vez al día para mantener la saturación de la solución de hidróxido cálcico.

La concentración de la solución de gelatina obtenida por cocción se efectuó en rotovapor Büchi con baño maría a  $60^{\circ}\text{C}$  a presión reducida por medio de trompa de agua.

Para la gelificación, las muestras concentradas se colocaron en refrigerador a  $4^{\circ}\text{C}$ .

El secado se realizó en estufa a  $40^{\circ}\text{C}$ , con circulación forzada de aire, estando las muestras de gelatina dispuestas sobre una malla de plástico.

## IV. METODOS DE EVALUACION

Temperatura de contracción. Se cortaron tiras de serraje de 7 cm x 0,5 cm, de las que una longitud útil de 5 cm se

dispuso en un marco metálico de 4,5 cm de luz, de modo que las probetas de material colagénico quedaban sin tensar. El marco metálico, con la probeta, se colocaba en un vaso de vidrio con agua destilada y provisto de un agitador magnético y termómetro, calentando por placa calefactora eléctrica, que permitía incrementar la temperatura al ritmo establecido en la norma IUP/16. La lectura de la temperatura de contracción se efectuaba en el momento en que la probeta quedaba tensada en el marco, lo que supone una concentración del 10 por ciento de su longitud original.

Cálculo de rendimientos y pérdidas. Para determinar el rendimiento en gelatina y de pérdidas de material colagénico en el tratamiento que precede a la cocción, se aplicaron los siguientes métodos (en el estudio de prospección se expresó el rendimiento en gelatina en % PC, ver pág. 46).

Determinación del peso seco de las muestras. En una parte alícuota del material a utilizar se determina la humedad por secado en estufa a 100 % hasta peso constante. Con este dato y el peso de cada una de las muestras (a, b, c,...) que intervienen en el ensayo, se deducen sus respectivos pesos secos ( $P_{a1}$ ,  $P_{b1}$ ,  $P_{c1}$ ...).

Porcentaje de pérdidas en la maduración (%PM). Después de la maduración se toma una muestra (a), se seca al aire y luego en estufa a 100°C hasta peso constante ( $P_{a2}$ ). Esta probeta ya no se utiliza en el subsiguiente proceso de cocción y sirve solamente para poder efectuar el cálculo de porcentaje de pérdidas de material durante la maduración:

$$\% \text{ PM} = \frac{P_{a1} - P_{a2}}{P_{a1}} \times 100$$

Porcentaje de pérdidas por maduración y cocción (%PMC). Después de la cocción se toma una probeta (b), se seca al aire y luego en estufa a 100°C hasta peso constante ( $P_{b3}$ ) y se calcula el porcentaje de pérdidas acumuladas por maduración y cocción.

$$\% \text{ PMC} = \frac{P_{b1} - P_{b3}}{P_{b1}} \times 100$$

Porcentaje de pérdidas por cocción, respecto a peso inicial (%PC<sub>1</sub>). El cálculo de pérdidas por cocción, respecto a peso de material inicial se obtiene por diferencia de los porcentajes PMC y PM.

$$\% PC_1 = \% PMC - \% PM$$

Este valor representa el rendimiento en gelatina, respecto al peso de material inicial.

Porcentaje de pérdidas por cocción, respecto al peso seco de material procedente de la maduración (%PC<sub>1</sub>). En base al cálculo del porcentaje de pérdidas por maduración (%PM) obtenido según el apartado 2 se calcula el peso seco de la muestra b que, procedente de la maduración, entra en el proceso de cocción. A este peso se le denomina P<sub>b4</sub> y se calcula de la forma siguiente:

$$P_{b4} = P_{b1} - P_{b1} \frac{\% PM}{100}$$

El cálculo de pérdidas por cocción, respecto al peso seco de material procedente de la maduración, se efectúa según la fórmula:

$$\% PC_2 = \frac{P_{b4} - P_{b3}}{P_{b4}} \times 100$$

Este valor representa el rendimiento en gelatina, respecto al peso de material procedente de maduración.

#### Evaluación de la calidad de la gelatina

Por el hecho de tratarse de un compuesto proteico, la gelatina puede analizarse por muy diversos métodos, similarmente a como se procede en cualquier sistema macromolecular. Sin embargo, para los fines eminentemente prácticos del presente trabajo, se creyó oportuno efectuar los controles de calidad de la gelatina con dos determinaciones de características físicas según es uso en la fabricación de gelatina y el comercio de la misma.

Se trata de las determinaciones de fuerza del gel y de

viscosidad. Es probable que la primera esté relacionada con las características finales del producto fabricado con intervención de la gelatina y que la viscosidad lo esté con la problemática de los procesos empleados para aplicar la gelatina. No hemos podido encontrar, hasta ahora, referencias bibliográficas donde se haga una crítica completa de estos métodos. Únicamente en una referencia de Crome (47) se indica que existe una cierta proporcionalidad entre la fuerza de gel y el grado de degradación de la gelatina.

Las determinaciones de viscosidad (en milipoises) y de fuerza de gel (en gramos, según el método de Bloom) se efectuaron de acuerdo con los métodos recomendados por la Asociación Nacional de Productores de Gelatina de los Estados Unidos (46), que al parecer son los más comúnmente empleados en el ámbito del comercio internacional de gelatinas.

#### Determinación de la viscosidad

Para determinar la viscosidad se prepara una solución al 6,6 por ciento de la muestra de gelatina seca en agua destilada, manteniendo la temperatura a 10°C durante 12 horas aproximadamente. Luego se calienta a 60°C y se mide el tiempo de vaciado de una pipeta de 100 ml. Con este dato y el del calibrado de la pipeta se calcula la viscosidad en milipoises.

#### Determinación de la fuerza de gel. Método de Bloom

La fuerza de gel se determina en el aparato de Bloom. Se trata de medir los gramos necesarios para conseguir que un vástago standarizado penetre a una profundidad de 4 mm en un gel de concentración 6,6 por ciento (peso por volumen) a 10°C. Los resultados se expresan en gramos.

#### Determinación del peróxido de hidrógeno

En el baño residual de maduración con peróxido de hidrógeno se efectuó una valoración con solución de permanganato potásico 0,1 N, para conocer el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante el tratamiento de maduración. El resultado se expresa en porcentaje de peróxido remanente, respecto a la cantidad original.

---

## ESTUDIO DE PROSPECCION

---

### Primera serie de ensayos. Influencia del peróxido de hidrógeno sobre el rendimiento en gelatina

En la primera serie de ensayos, efectuada a modo de estudio previo del comportamiento del peróxido de hidrógeno como agente único de maduración de serraje vacuno, se evaluó la temperatura de contracción del material colagénico tratado y el rendimiento en gelatina en la cocción subsiguiente. Esta serie de ensayos corresponde, por tanto, al empleo de peróxido de hidrógeno en un proceso en dos fases.

Se establecieron unas condiciones constantes de oferta de peróxido de hidrógeno y de relación baño: serraje vacuno en la fase de maduración, así como condiciones constantes para la fase de cocción. En los tres grupos de ensayos de esta primera serie se tomaron como variables la duración de maduración (Grupo I), el valor de pH del baño de maduración (Grupo II) y el espesor del serraje (Grupo III) según se indica en la tabla I.

#### Método operatorio

Remojo. En todos los casos los trozos de serraje vacuno deshidratado de 3 x 7 cm fueron sometidos a un remojo con agua durante 1 hora, antes de someterlos a los ensayos de maduración. En cada ensayo se emplearon unos 4 g de serraje seco.

Maduración con peróxido de hidrógeno. Se utilizaron los mencionados trozos y del espesor indicado en cada uno de los grupos de ensayo. La maduración se efectuó en recipientes de vidrio de 200 ml de capacidad, con una relación baño: serraje 30:1 (volumen:peso) a 30°C y con una oferta de 1,5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La concentración de peróxido de hidrógeno se expresa en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por cada 100 ml de baño.

En el Grupo I de ensayos se ajustó el baño a pH 7 y se trabajó sobre serraje de 0,3 mm de espesor, variándose la duración del tratamiento (1, 2, 3, 4 y 7 días).

En el Grupo II de ensayos se estableció la duración de

1 día de maduración y se utilizó serraje de 0,3 mm de espesor, variándose el ajuste de pH a valores de 3, 7 y 10. El pH 3 se ajustó por adición de ácido sulfúrico y el pH 10 añadiendo hidróxido sódico. En ninguno de los casos se añadió sal para reprimir el hinchamiento.

En el Grupo III de ensayos se mantuvo constante la duración de 1 día de maduración y el pH a 7 y se trabajó con serrajes de distintos espesores (0,3, 0,8 y 2,0 mm).

Transcurridos los períodos de tiempo establecidos en cada caso, se sacaron las muestras de serraje de sus respectivos recipientes y fueron lavadas con agua destilada hasta eliminación total del peróxido residual (indicador redox a base de permanganato). Una parte alícuota de cada muestra se destinó a la medición de la temperatura de contracción y el resto se destinó al proceso de cocción para la extracción de gelatina.

Cocción. La cocción se efectuó en los mismos recipientes utilizados en la maduración, con igual volumen de agua destilada, a pH 7 y 60°C durante 5 horas.

Después de la cocción se sacaron los trozos residuales de serraje, se lavaron, escurrieron y secaron a estufa a 100°C.

#### Resultados de la primera serie de ensayos

De los resultados del primer grupo de ensayos, se estudian la influencia de la duración del tratamiento y se encuentran expuestos en la tabla IV, se deduce que en el ensayo en blanco (efectuado bajo las condiciones descritas, pero en ausencia de peróxido de hidrógeno) la temperatura de contracción del serraje después de un día de tratamiento fue de 65,4°C y se obtuvo en la cocción un rendimiento en gelatina del 23 por ciento. Para igual duración, en presencia de peróxido de hidrógeno, los valores fueron 60,7°C y 40 por ciento, respectivamente.

Hay que destacar el hecho de que el descenso de temperatura de contracción a causa del peróxido de hidrógeno fue de 4,7°C después de un día de maduración y que en los 6 subsiguientes días el descenso fue de sólo otros 2,7°C. Esta no se debe a una disminución notoria de la concentración de peróxi-

TABLA IV. PRIMERA SERIE DE ENSAYOS. GRUPO I. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MADURACION SOBRE LA TEMPERATURA DE CONTRACCION DEL SERRAJE VACUNO Y EL RENDIMIENTO EN GELATINA, EN UN PROCESO EN DOS FASES

Tiempo de maduración con peróxido hidrógeno días	Temperatura de contracción del serraje °C	Rendimiento en gelatina %
1	60,7	40
2	60,6	47
3	60,0	50
4	59,0	53
7	58,0	65
1 (sin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	65,4	23

Material: Serraje vacuno de 0,5 mm de espesor.  
Maduración: Relación baño:serraje 30:1, pH 7, 30°C, con 1,5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (p/v).  
Cocción: Con agua, a 60°C, durante 5 horas, pH 7.  
Ensayo en blanco: Iguales condiciones, sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 día.

TABLA V. PRIMERA SERIE DE ENSAYOS. GRUPO II. INFLUENCIA DEL pH EN LA MADURACION CON PEROXIDO DE HIDROGENO, SOBRE LA TEMPERATURA DE CONTRACCION DEL SERRAJE VACUNO Y EL RENDIMIENTO EN GELATINA, EN UN PROCESO EN DOS FASES

Tratamiento 1 día con	pH del baño	Temperatura contracción serraje °C	Rendimiento en gelatina %
Agua	3	58,2	57
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	53,2	68
Agua	7	65,4	23
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	61,0	36
Agua	10	65,5	27
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	61,5	33

Material: Serraje vacuno de 0,5 mm de espesor.

Maduración: Relación baño:serraje 50:1, 30°C, duración 1 día, con 1,5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Cocción: Con agua, a 60°C, durante 5 horas, a pH 7.

Ensayo en blanco: Iguales condiciones, sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

do, puesto que al finalizar la experiencia, es decir, después de 7 días, quedaba en el baño residual todavía un 88 por ciento de la oferta inicial de peróxido; según se comprobó valorando el baño con permanganato 0,1 N.

En la tabla V se reúnen los resultados del Grupo II de ensayos, que describen la influencia del pH sobre la temperatura de contracción. A cualesquiera de los tres valores de pH ensayados, para 1 día de maduración, se verifica que, en comparación con el ensayo en blanco, la presencia de peróxido de hidrógeno aumenta sistemáticamente el rendimiento en gelatina. El mayor incremento de rendimiento se acusa a pH neutro. Algo menor es este incremento a pH 10.

En medio ácido son anormalmente altos los rendimientos en gelatina, tanto en presencia, como en ausencia de peróxido de hidrógeno, si bien el valor más alto sigue correspondiendo al ensayo con maduración a base de peróxido. Para los tres valores de pH ensayados la temperatura de contracción del colágeno disminuye en un orden de valores entre 4,0°C y 4,4°C en todos los casos.

Los resultados de la tabla VI, correspondientes al Grupo III de ensayos para evaluar la influencia del espesor del serraje sobre la temperatura de contracción del serraje y el rendimiento en gelatina en la fase de cocción, revelan que la temperatura de contracción desciende de forma similar cualquiera que sea el espesor del serraje ensayado y que el rendimiento en gelatina en la cocción es tanto menor cuanto más grueso es el serraje, es decir, que el grado de división favorece la extractibilidad de gelatina. Cualquiera que sea este grado de división, se produce siempre una mejora en el rendimiento en gelatina a causa del peróxido de hidrógeno.

Además de los tres grupos de ensayos descritos, se efectuó, en esta primera serie de experiencias, una prueba complementaria, haciendo entrar en juego la temperatura. Se trataba de comprobar la acción del peróxido de hidrógeno a 60°C sobre el colágeno en una acción prolongada. Se empleó serraje vacuno de 0,8 mm de espesor y se trató con 1,5 por ciento H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (p/v) a pH 7 y 60°C. En el transcurso de 5 horas se había producido la total disolución de la muestra.

De los resultados de este conjunto de experiencias pueden

TABLA VI. PRIMERA SERIE DE ENSAYOS. GRUPO III. INFLUENCIA DEL ESPESOR DEL SERRAJE VACUNO UTILIZADO EN LA MADURACION CON PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE LA TEMPERATURA DE CONTRACCION DEL SERRAJE Y EL RENDIMIENTO EN GELATINA, EN UN PROCESO EN DOS FASES

Tratamiento 1 día con	pH del baño	Temperatura de contracción serraje °C	Rendimiento en gelatina %
Agua	0,3	66,5	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,3	62,5	39
Agua	0,8	66,2	12
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,8	62,5	18
Agua	2,0	66,5	5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,0	62,0	18

Material: Serraje vacuno, a diversos espesores.

Maduración: Relación baño:serraje 30:1, 30°C, pH 7, con 1,5 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, duración 1 día.

Cocción: Con agua, a 60°C, durante 5 horas, a pH 7.

Ensayos en blanco: Iguales condiciones, sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

hacerse las consideraciones que se indican a continuación.

Es posible modificar esencialmente el rendimiento en gelatina en la cocción, en función de las variables puestas en juego en esta primera serie de ensayos. Al respecto se puede destacar, por una parte, un aumento del rendimiento en función del tiempo de tratamiento con peróxido de hidrógeno en la maduración previa, lo que sugiere la posibilidad de utilizarlo como agente acelerador de la fase de maduración en un proceso de fabricación de gelatina en dos fases, y por otra, la solubilización total del serraje vacuno en el transcurso de 5 horas de tratamiento con peróxido de hidrógeno a 60°C apunta una posibilidad para la realización de un proceso en una fase, con la ventaja de alcanzar un rendimiento del 100 por ciento.

Con los resultados de esta primera serie de ensayos no se ha comprobado todavía si las gelatinas obtenidas por estas vías poseen las características que se exigen en el mercado convencional. La evaluación de la calidad de las gelatinas se aborda en las siguientes series de experiencias, en las que se incluyen, además, comparaciones respecto a procesos tradicionales de maduración con cal, así como variantes en las que se complementa la acción de ésta con un tratamiento con peróxido de hidrógeno.

Es significativo el descenso de aproximadamente 4-5°C en la temperatura de contracción del colágeno tratado durante 1 día a 30°C con 1,5 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (p/v), siendo destacable el hecho de que ello ocurre prácticamente de modo independiente del pH de tratamiento. Además, este descenso brusco se alcanza en 1 día, para ser luego mucho más lento y menos notorio en los subsiguientes 6 días de tratamiento.

Cabe preguntarse si ello revela una ruptura de enlaces o una modificación de la estructura de la molécula de colágeno, según mecanismo totalmente independiente del pH de tratamiento. Aclarar esta cuestión sería del mayor interés en el campo de la fisicoquímica del colágeno, pero se aparta de los objetivos propuestos en el presente trabajo, por cuyo motivo no se abordará, por ahora, esta interesante cuestión teórica. Apuntamos aquí simplemente este hecho experimental.

Segunda serie de ensayos: Influencia de la maduración con peróxido de hidrógeno sobre la calidad de la gelatina en un proceso en dos fases

Se trata esencialmente de evaluar la gelatina obtenida por cocción de un material colagénico sometido previamente a una maduración con peróxido de hidrógeno. Para ello se aplicaron condiciones estudiadas en la primera serie de ensayos, con sólo pocas variantes operatorias.

Método operatorio. En todos los ensayos de la primera serie se había trabajado con una relación baño:serraje 30:1 con el fin de asegurar en lo posible una alta y poco variable oferta de peróxido de hidrógeno a lo largo de cada ensayo (recuérdese que se efectuaron ofertas de 1,5 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en peso referido a volumen de baño). Se comprobó, no obstante que el consumo de peróxido de hidrógeno en un proceso de maduración era muy bajo, del orden del 10 % de la oferta inicial, por lo que a partir de esta segunda serie de ensayos se trabajó ya con una relación baño:serraje 10:1 y con una oferta de 1,5 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> referido a volumen de baño. Por otra parte, una relación de baño:material colagénico 10:1 se acerca más a las condiciones de la práctica.

Otra variante respecto a los ensayos de la primera serie es que se trabajó con 50 g de serraje, en cada caso, con el fin de obtener cantidades de gelatina suficientes para poder efectuar las correspondientes evaluaciones de calidad comercial.

Por lo demás, la fase de maduración en la presente serie de ensayos fue un solo día, a 30°C y pH 7 y la fase de cocción se realizó con agua a 60°C, durante 5 horas y pH 7, es decir, siguiendo el mismo método operatorio que en la primera serie de ensayos.

En el baño residual de maduración se evaluó el peróxido de hidrógeno sobrante. La calidad de las gelatinas obtenidas se estableció determinando la fuerza de gel (Bloom) y la viscosidad, según práctica usual en el comercio internacional de gelatina.

TABLA VII. SEGUNDA SERIE DE ENSAYO. INFLUENCIA DE LA MADURACION CON PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE LA TEMPERATURA DE CONTRACCION DEL SERRAJE TRATADO, EL RENDIMIENTO Y CALIDAD DE LA GELATINA OBTENIDA EN UN PROCESO EN DOS FASES

Tiempo de maduración con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Días	Temperatura de contracción del serraje °C	Rendimiento en gelatina %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual %	Calidad de la gelatina	
					Fuerza de gel (Bloom) g	Viscosidad milipoises
-		65,5	26	-	230	78
1		60,8	35	91	261	60

Material:

Serraje vacuno de 1 mm de espesor.

Maduración:

Relación baño:serraje 10:1, a 50°C a pH 7, con 1,5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (p/v).

Cocción:

Con agua, a 60°C, durante 5 horas, a pH 7.

Ensayo en blanco: Iguales condiciones, sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### Resultados de la segunda serie de ensayos

En la tabla VII se indican los resultados obtenidos, confirmándose una vez más que el peróxido de hidrógeno, como agente de maduración, en 1 día de tratamiento, mejora el rendimiento en gelatina en comparación con el ensayo en blanco y alcanza un valor equivalente a una maduración con cal de 5 días de duración (véase también tabla VIII). El consumo de peróxido de hidrógeno no es superior al 10 % de la oferta efectuada, lo que supone la posible reutilización del baño.

Se confirma de nuevo una caída de la temperatura de contracción del serraje tratado del orden de 4,7°C.

En lo que se refiere a la calidad de la gelatina, objetivo principal de esta segunda serie de ensayos, cabe señalar que se mejora ostensiblemente la característica de fuerza de gel (Bloom), sin que, en un día de maduración, el peróxido de hidrógeno provoque un descenso notorio de la viscosidad. Es destacable el hecho de que la gelatina obtenida por maduración con peróxido es de color más claro y transparente que la que resulta del ensayo en blanco.

### Tercera serie de ensayos: Influencia del peróxido de hidrógeno, como tratamiento complementario en la maduración

Puesto que en la primera serie de ensayos se comprobó que las mejoras de rendimiento en gelatina a causa del peróxido de hidrógeno, empleado como agente de maduración, se producen en las más diversas condiciones de pH, duración del tratamiento y grado de división del material colagénico, cuando se aplica sobre un serraje que no ha recibido otros tratamientos previos que un depilado con sulfuro y un calero de 20 horas (es decir, un colágeno nativo muy poco modificado) se estimó de interés abordar un estudio en el que el tratamiento con peróxido de hidrógeno se efectuase sobre un serraje ya notoriamente modificado por medio de una maduración tradicional con cal. Se trataba de comprobar si ello podría suponer un acortamiento de los largos procesos de maduración usuales en la fabricación de gelatina por vía alcalina, sin menoscabo de su calidad.

TABLA VIII. TERCERA SERIE DE ENSAYOS. INFLUENCIA DEL PEROXIDO DE HIDROGENO, COMO COMPLEMENTO DE LA MADURACION PREVIA

Días	Tratamiento a con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30°C	Temperatura de contracción en gelatina °C	Rendimiento en gelatina %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual %	Calidad gelatina	
					Fuerza de gel (Bloom) g	Viscosidad milipoises
5	-	63,4	36	-	239	62
5	1	58,5	44	87	252	68

Material: Serraje vacuno de 1 mm de espesor.

Maduración alcalina: Relación baño:serraje 10:1, 20°C, con 1 % de Ca(HO)<sub>2</sub> sobre volumen de baño.

Tratamiento con peróxido de hidrógeno: Relación baño:serraje 10:1, a 30°C, pH 7, con 1,5 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> p/v.

Ensayos en blanco: Iguales condiciones, sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Método operatorio. Como material de partida se utilizaron, en cada ensayo, unos 50 g de serraje de 1 mm de espesor, en trozos de 3 x 7 cm. Después de remojado, el serraje fue sometido a los procesos que se indican a continuación.

Maduración con cal. Se efectuó una maduración alcalina de 5 días de duración, empleando una relación de baño:serraje 10:1 y con una oferta de 1 % de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sobre volumen de baño. Se mantuvo la temperatura a 20°C y se agitó una vez al día para asegurar la saturación de la solución.

Las muestras procedentes de maduración alcalina fueron lavadas alternativamente con agua, ácido clorhídrico diluido (pH 4) y de nuevo con agua, hasta que el corte del serraje no daba coloración roja con fenolftaleína y el agua de lavado mostraba un pH 7.

Tratamiento con peróxido de hidrógeno. Después de la maduración con cal, las muestras lavadas fueron agrupadas en dos lotes, destinándose uno al tratamiento con peróxido de hidrógeno y el otro a un ensayo paralelo en ausencia de este reactivo.

El tratamiento con peróxido de hidrógeno se efectuó siguiendo el método operatorio descrito en anteriores series de ensayo (relación baño:serraje 10:1, 30°C, pH 7, con 1,5 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  p/v).

Cocción. En todos los casos la cocción se realizó del mismo modo indicado en las anteriores series de ensayo (con agua a 60°C, durante 5 horas, a pH 7).

#### Resultados de la tercera serie de ensayos

Se comprobó la temperatura de contracción de serraje antes de la cocción, se determinó el porcentaje de peróxido de hidrógeno residual en el baño de tratamiento, se calculó el rendimiento en gelatina y se evaluó la calidad de las gelatinas obtenidas siguiendo los métodos descritos en las series de ensayos anteriores. Los resultados se indican en la tabla VIII.

De nuevo llama la atención el hecho de que, también sobre un material ya modificado por maduración con cal de 5

días de duración, el peróxido de hidrógeno produzca la misma caída de temperatura de contracción ( $4,9^{\circ}\text{C}$ ) que sobre material no modificado ( $4,7^{\circ}\text{C}$ ), tal como se observó en anteriores series de ensayos.

El consumo de peróxido en esta tercera serie de ensayos fue ligeramente superior al de las anteriores, pero sin sobrepasar el 13 por ciento de la oferta inicial.

Gracias al tratamiento con peróxido de hidrógeno, como complemento de la maduración alcalina, se consigue aumentar el rendimiento en gelatina, respecto al ensayo paralelo exento de este tratamiento complementario. Con sólo 1 día de tratamiento con peróxido de hidrógeno, después de una maduración alcalina de 5 días, se logra incrementar el rendimiento en un 8 por ciento con respecto a los ensayos paralelos con cal sin tratamiento posterior con peróxido.

Hay que destacar el hecho de que los incrementos de rendimiento en gelatina a causa del tratamiento complementario con peróxido de hidrógeno no son a costa de la calidad de las gelatinas obtenidas.

Como en las demás series de ensayo, es de destacar asimismo el efecto blanqueante del peróxido de hidrógeno, que permite obtener unas gelatinas de color más claro y transparente que las de los ensayos paralelos sin tratamiento con peróxido.

#### Cuarta serie de ensayos: Influencia del peróxido de hidrógeno sobre la calidad de la gelatina en un proceso de una sola fase

En la última experiencia descrita en la primera serie de ensayos, se comprobó que, efectuando una cocción directa de serraje con peróxido de hidrógeno a  $60^{\circ}\text{C}$ , es posible provocar su total disolución en sólo 5 horas, lo que abre la posibilidad de elaborar una gelatina en un proceso en una sola fase (es decir, sin maduración previa) y en ausencia de ácidos o álcalis. Sin embargo, en el mencionado ensayo previo, sólo se comprobó que el serraje se disolvía totalmente, pero sin efectuar estudio alguno sobre la calidad de la gelatina, aspecto que se encara en esta última serie de ensayos.

TABLA IX. CUARTA SERIE DE ENSAYOS. INFLUENCIA DEL PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE LA CALIDAD DE LA GELATINA OBTENIDA EN UN PROCESO EN UNA SOLA FASE, ES DECIR, SIN PROCESO DE MADURACION PREVIA

Tratamiento de cocción de 5 horas	Rendimiento en gelatina %	Calidad de la gelatina	
		Fuerza de gel (Bloom) g	Viscosidad milipoises
Agua	26	230	78
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	202	36

Material: Serraje vacuno de 1 mm de espesor.

Cocción: Relación baño:serraje 10:1 durante 5 horas, a 60°C y pH 7, con 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (p/v).

Ensayo en blanco: Iguales condiciones, sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Para la cocción directa se emplearon unos 50 g de serraje de 1 mm de espesor en cada uno de los ensayos principal y en blanco, relación de baño:serraje 10:1, duración 5 horas, pH 7 y temperatura del baño 60°C. Se empleó 1,5 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (p/v). Para eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno de la gelatina se hizo burbujear nitrógeno por la solución de sulfito sódico con posterior neutralización con solución de hidróxido sódico hasta pH 7. En la tabla IX se indican los resultados.

Los resultados obtenidos indican que, en presencia de peróxido de hidrógeno, el rendimiento en gelatina, es del 100 por ciento contra el 26 por ciento en el ensayo en blanco con agua sola. Si bien se ve que el peróxido de hidrógeno ha provocado un descenso de viscosidad hasta 36 milipoises, la fuerza de gel se mantiene por encima de los 200 g (Bloom). Con estas propiedades físicas, esta gelatina puede ser considerada como adecuada dentro de los tipos comerciales conocidos como gelatinas no degradadas, para las que se acostumbra a exigir una fuerza de gel de 180-200 g (Bloom) y una viscosidad de 35-40 milipoises.

La cocción directa con peróxido de hidrógeno, por tanto, ofrece la posibilidad de obtener un rendimiento del 100 por ciento en gelatina, en un proceso en una sola fase, consiguiéndose un tipo de gelatina con alto valor de fuerza de gel.

---

ENSAYO PRINCIPAL: EMPLEO DE PEROXIDO DE  
HIDROGENO COMO AGENTE COADYUVANTE DE UN  
PROCESO DE MADURACION CON CAL

---

De acuerdo con los resultados de la tercera serie de ensayos del estudio de prospección (tabla VIII), un tratamiento con peróxido de hidrógeno como complemento de una maduración alcalina puede ser un método interesante para mejorar el rendimiento en gelatina de materiales colagénicos. Ahora bien, puesto que en el estudio prospectivo los ensayos de maduración no se prolongaron más que a 5 días y en la práctica industrial se acostumbra a trabajar con procesos de maduración

mucho más largos, se creyó oportuno estudiar comparativamente (en este ensayo principal) procesos de maduración con cal, con y sin tratamiento posterior con peróxido de hidrógeno, extendiendo la maduración alcalina hasta 40 días, tal como se aplica en la industria de gelatinas.

También se ha incluido en este ensayo principal una serie de experiencias utilizando peróxido de hidrógeno como pretratamiento de la maduración alcalina, pretendiéndose de esta forma llegar a conocer si el efecto del tratamiento oxidante es independiente o no del momento en que se aplica respecto a la maduración alcalina.

En la tabla III se expone el esquema general de las variantes aplicadas en este ensayo principal.

El material colagénico, productos, utillaje, métodos operatorios, evaluaciones, etc. son los mismos que ya han sido descritos en el estudio de prospección.

En la tabla X se exponen los datos experimentales y los resultados, incluyéndose asimismo los cálculos de pérdidas y rendimientos.

En este ensayo principal, con período largo de maduración, se ha confirmado que, en comparación con el sistema tradicional de maduración con cal y para cualquiera que sea su duración, hasta un total de 40 días, se puede mejorar el rendimiento en gelatina (% PC<sub>1</sub> y % PC<sub>2</sub>) aplicando un tratamiento con peróxido de hidrógeno después de la maduración alcalina. Respecto a la gelatina preparada por el método tradicional de maduración con cal, la obtenida con la mencionada variante a base de postratamiento con peróxido de hidrógeno presenta un color más claro, una fuerza de gel prácticamente igual y una viscosidad algo menor. En lo que respecta a las pérdidas de material colagénico en el proceso de maduración (%PM) apenas hay diferencias entre el método tradicional y la variante a base de postratamiento con peróxido de hidrógeno.

Si la acción coadyuvante del peróxido de hidrógeno se traslada al principio del proceso de maduración, a modo de pretratamiento, no se consiguen mejoras de rendimiento y los valores de fuerza de gel y viscosidad de la gelatina son inferiores a los de la obtenida por la vía tradicional con só-

TABLA X. ENSAYO PRINCIPAL: COMPARACION ENTRE PROCESOS DE MADURACION, CON O SIN TRATAMIENTO CON PEROXIDO DE HIDROGENO

**Materia:** Serraje vacuno deshidratado de 1 mm de espesor.  
**Pratratamiento con peróxido de hidrógeno (ensayos n.º 1, 2 y 3):** Relación baño:serraje 10:1, a 30°C, pH 7, con 1,5 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> p/v.  
**Tratamiento con cal:** Relación baño:serraje 10:1, a 20°C, con 1 % de Ca(OH)<sub>2</sub> sobre volumen de baño.  
**Posttratamiento con peróxido de hidrógeno (ensayos n.º 7, 8 y 9):** Relación baño:serraje 10:1, a 30°C, pH 7, con 1,5 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> p/v.  
**Cocción:** Con agua, a 60°C, durante 5 horas, a pH 7.

N.º	Tratamientos en la fase de maduración				Pérdidas y rendimientos				Calidad de la gelatina	
	Pratratamiento con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Posttratamiento con Ca(OH) <sub>2</sub>		% PM	% PMC	% PC <sub>1</sub>	% PC <sub>2</sub>	Fuerza de gel (Bloom)	Viscosidad
	Días	Días	Días	Días						
1	1	5	-	-	3,5	28	24	26	255	42
2	1	14	-	-	8,1	44	36	38	262	46
3	1	40	-	-	11,6	63	51	58	275	44
4	-	5	-	-	2,8	24	21	22	278	51
5	-	14	-	-	6,1	43	37	41	285	53
6	-	40	-	-	6,2	61	55	58	348	60
7	-	5	1	1	2,3	31	29	30	288	52
8	-	14	1	1	5,2	48	43	45	297	47
9	-	40	1	1	7,6	66	58	63	348	45

**Notas:**  
 % PM Porcentaje de pérdidas en la maduración, referido a peso inicial de serraje.  
 % PMC Porcentaje de pérdidas en la maduración y cocción, referido a peso inicial de serraje.  
 % PC<sub>1</sub> Porcentaje de pérdidas en la cocción, referido a peso inicial de serraje (rendimiento en gelatina).  
 % PC<sub>2</sub> Porcentaje de pérdidas en la cocción, referido a peso de material procedente de la maduración (rendimiento en gelatina).

lo maduración alcalina.

De ello se deduce que el efecto del agente oxidante como coadyuvante de maduración depende notoriamente del momento en que se aplica respecto a la maduración con cal. Por los resultados obtenidos y con vistas a aprovechar la acción del peróxido de hidrógeno como agente coadyuvante de postratamiento con el agente oxidante.

---

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

---

Del estudio de prospección sobre el comportamiento del peróxido de hidrógeno en distintas fases de los procesos de elaboración de gelatina se puede indicar lo siguiente:

1. Se ha podido verificar que, en las condiciones de laboratorio descritas, se puede utilizar peróxido de hidrógeno para favorecer la obtención de gelatina a partir de serrajes vacunos. El peróxido de hidrógeno se incluyó en diversas etapas del proceso, con los siguientes resultados:

- a) En un proceso en dos fases (maduración y cocción), la maduración con sólo peróxido de hidrógeno permite aumentar el rendimiento en gelatina con aumento de la fuerza de gel y una ligera disminución de la viscosidad.
- b) En un proceso en dos fases (maduración y cocción), utilizando peróxido de hidrógeno como complemento de un proceso de maduración alcalina, se aumenta el rendimiento en gelatina sin perjuicio de su calidad.
- c) En un proceso en una sola fase (cocción, sin maduración previa), el peróxido de hidrógeno incluido en el proceso de cocción directa permite obtener un rendimiento del 100 por ciento en gelatina, con un valor de fuerza de gel relativamente alto. Por sus características físicas, este producto puede ser considerado como aquél conocido por gelatina no degradada.

En todos los casos en que se ha incluido el peróxido de hidrógeno en la obtención de gelatina, se ha logrado una gelatina de color más claro que la de los ensayos paralelos exentos de peróxido de hidrógeno.

2. Estas experiencias a nivel de laboratorio apuntan una serie de ventajas prácticas derivadas del comportamiento del peróxido de hidrógeno en el proceso de obtención de gelatinas:

- a) En los procesos en dos fases, una aceleración de los procesos de maduración alcalina, lo que traería aparejado un acortamiento del proceso de fabricación de gelatina y una reducción y/o menor ocupación de las instalaciones de maduración.
- b) En los procesos en una fase (sin maduración previa), la obtención de gelatinas en ausencia de álcalis o ácidos y con unas características físicas que las sitúan entre los tipos de las llamadas gelatinas no degradadas.

3. En lo que se refiere a la temperatura de contracción de los serrajes tratados con peróxido de hidrógeno en los procesos en dos fases, se ha encontrado un comportamiento peculiar: un sistemático descenso brusco de la temperatura de contracción de 4-5°C, bajo muy diversas circunstancias y sobre material colagénico en distintas condiciones. Este dato experimental puede tener interés desde el punto de vista de la química del colágeno, pero en este trabajo, orientado a fines prácticos de obtención de gelatinas, no se ha profundizado en su interpretación.

Del ensayo principal, dedicado específicamente al estudio del empleo de peróxido de hidrógeno como pretratamiento o postratamiento de un proceso de maduración con cal, se puede deducir lo siguiente:

4. Se confirmó que la acción del peróxido de hidrógeno utilizado como postratamiento aumenta el rendimiento de gelatina, manteniéndose la fuerza de gel y disminuyendo algo la viscosidad. Esta acción se observa para los diversos tiempos de maduración alcalina, aplicados en los ensayos (5, 14 y 40 días).

5. El efecto del peróxido de hidrógeno como coadyuvante

del proceso de maduración depende notoriamente del momento en que se aplica respecto a la maduración con cal. Desde todos los puntos de vista (rendimiento y calidad de la gelatina), el postratamiento es mejor que el pretratamiento.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Steigmann, A. - Das Leder, 11, 12 (1960).
- (2) Compte, P. y Jullien, I. - Das Leder, 22, 217 (1971).
- (3) van Vlimmeren, P. J. - "Problèmes écologiques de l'industrie du cuir", Jornada de la AQEIC sobre residuos de tenería, Igualada (1976).
- (4) Cot, J. y Gratacós, E. - Bol. AQEIC; 26, 253 (1975).
- (5) Cot, J. y Gratacós, E. - Comunicación presentada en la XXV Asamblea de la AQEIC, Madrid (1976).
- (6) Rich, A. y Crick, F. H. - Nature, 176, 915 (1955).
- (7) Schnitt, F. O. y Hodge, A. J. - Das Leder, 11, 74 (1960).
- (8) Boedtker, A. y Derty, P. - J. Am. Chem. Soc., 78, (1956).
- (9) Grassmann, W. - Das Leder, 6, 241 (1955); Svensk.Kem. Tidsk. 72, 275 (1960).
- (10) Gallop, P. M., Blumenfeld, O. y Seifert, S. - En "Chemistry of Collagen" de N. Ramachandran, pág. 339, Londres (1967).
- (11) Hörmann, H. y Klenk, M. - Ver en W. Grassmann, Svensk Kem. Tidskr. 72, 275 (1960).
- (12) Hörmann, H. - Das Leder; 11, 173 (1960); Beitr. Silikose forschg. Sonderbd. 4, 205 (Bochum 1962).
- (13) Gallop, P. M., Blumenfeld, O. y Seifert, S. - En "Chemistry of Collagen" de N. Ramachandran, pág. 340, Londres (1967).
- (14) Ward, A. G. - J. Soc. Leather Trades Chem., 44, 505 (1960).
- (15) Brown, G. L., Kelly, F. C. y Watson, M. - En Randall "Nature and Structure of Collagen", pág. 117 (1953).

- (16) Ames, W. M. - J. Soc. Chem. Ind., 63, 200, 234, 277 (1944).
- (17) Bowes, J. H. y Konten, R. H. - Biochem. J., 43, 365 (1948).
- (18) Bowes, J. H. y Moss, J. A. - Nature, 168, 514 (1951).
- (19) Gustavson, K. H. - J. Soc. Leather Trades Chem., 31, 362 (1947).
- (20) Hörmann, H., Riedel, A., Altenschöpfer, T. y Klenk, M. - Das Leder, 12, 175 (1961).
- (21) Klenk, M. - Diss. Univ. München (1960); vía (9).
- (22) Gallop, P. M., Blumonfeld, O. y Seifert, S. - En "Chemistry of Collagen" de N. Ramachandran, pág. 364, Londres (1967).
- (23) Küntzel, A. - Bol. AQEIC, 10, (1959).
- (24) Guinlock, E. V., Flory, P. J. y Schoraga, H. A. - J. Polym. Sci. 16, 383 (1955).
- (25) Beedtker, H. y Dorty, P. - J. Phys. Chem., 58, 968 (1954).
- (26) Courts, A. y Stainsby, G. - En G. Stainsby "Rec. Adv. Gel. Glue Ros", pág. 100, Londres (1958).
- (27) Veis, A. - "The Macromolecular Chemistry of Gelatin", pág. 194, Nueva York (1964).
- (28) Ibid. pág. 186.
- (29) Küntzel, A. y Heidemann, E. - Das Leder, 10, 49 (1959).
- (30) Veis, A., Anessy, J. y Cohen, J. - En G. Stainsby "Rec. Adv. Gel. Glue Ros", pág. 155, Londres (1958).
- (31) Veis, A. y Cohen, J. - J. Am. Chem. Soc., 78, 6238 (1956).
- (32) Veis, A. y Cohen, J. - J. Am. Chem. Soc., 78, 6238 (1956).
- (33) Grassmann, W., Riedel, A. y Altenschöpfer T. - Kolloid Zeitschrift, 186, 50 (1962).
- (34) Heidemann, E. - J. Am. Leather Chem. Assoc., 68, 520 (1973) y 70, 299 (1975).

- (35) Gallop, P. M., Seifert, S. y Meilman, E. - En G. Stainsby "Rec. Adv. Gel. Glue Ros.", pág. 82, Londres (1958).
- (36) Courts, A. - Biochem. J., 81, 356 (1961).
- (37) Gallop, P. M., Blumenfeld, O. y Seifert, S. - En "Chemistry of Collagen" de N. Ranachandran, pág. 339, Londres (1967).
- (38) Deasy, C. y Michele, S. C. - J. Am. Leather Chemists Assoc. 60, 665 (1965).
- (39) Deasy, C. - J. Am. Leather Chemists Assoc., 62, 432 (1965).
- (40) Deasy, C. - J. Am. Leather Chemists Assoc., 63, 432 (1968).
- (41) Deasy, C. y Ernst, E. - J. Am. Leather Chemists Assoc. 64, 345 (1969).
- (42) Deasy, C., Broeman, M., Shirley, S., Alexander, A. y Hart, R. V. - J. Am. Leather Chemists Assoc., 65, 537 (1970).
- (43) Deasy, C. y Kunnen, K. - J. Am. Leather Chemists Assoc. 67, 16 (1972).
- (44) Blazej, A. y Smejkal, P. - Kozarstvi, 19-180 (1969); ver en J. Am. Leather Chemists Assoc., 65, 581 (1970).
- (45) Chapitea, R. de y Amat, J. - Informe XIV Congreso IUL-TCS, Barcelona, octubre de 1975.
- (46) "Standard Method (Revised) for Determining Viscosity and Jelly Strength of Glue", adoptado por la "National Association of Glue Manufacturers", Atlantic City, N. N. 10 octubre 1929.
- (47) Crome, J. - Ver en (27).