

¹AGENTES DE DESENCALADO NATURALES ALTERNATIVOS

Eser Eke Bayramoglu¹, Seda Erdogan Bayram²

¹Department of Leather Engineering, Faculty of Engineering, Ege University, 35100, Izmir, Turkiye, Phone: +905053974542, Fax: +90 2323425376, e-mail: eser.eke@ege.edu.tr, eserekebay@gmail.com

²Central Laboratory of Agricultural Faculty, Ege University, 35100, Izmir, Turkiye, Phone: +90 5063670444, e-mail: seda.erdogan@ege.edu.tr

Abstract

Este estudio aclara si los extractos de hierbas se pueden utilizar en lugar de varias sustancias químicas utilizadas en el proceso de desencalado. A tal efecto, se emplearon los extractos de semillas de espina de Cristo (*Paliurus spinachristi*), rábano (*Raphanus sativus var. Radicula*) y rábano negro (*Raphanus sativus var. Niger*) en el proceso de desencalado. El contenido de calcio en los cueros se ha identificado con el Perkin Elmer Optima 2100 DV ICP-OES (plasma de acoplamiento inductivo-espectrometría de emisión óptica). Como resultado de los controles llevados a cabo, se concluyó que el rábano rojo y, especialmente, el extracto de rábano negro tienen un considerable efecto desencalante. En este artículo también se muestran imágenes SEM de la superficie de la flor.

Palabras clave: Cuero, desencalado, *Raphanus sativus var. niger*, *Raphanus sativus var. radicula*.

1. Introduccion

El objetivo del desencalado es neutralizar el álcali, cal, etc., del proceso de encalado haciendo así que la piel se vuelva flácida soltando de la fibra hinchada de la proteína el agua unida. Generalmente se usa el sulfato amónico debido a su bajo coste¹. El sulfato de amonio es un fertilizante de color blanco ((NH₄)₂SO₄) con carácter ácido y que también contiene 21% de

nutrientes nitrogenados para plantas. Tiene una capacidad tamponante alta, proporciona también pieles en tripa muy limpias con flor fina y que no causa problemas si se emplea en exceso. Durante el desencalado con sales amónicas, el pH baja para el rendido a valores de 8.0 – 9.0 con el fin de usar agentes de rendido pancreáticos. Sin embargo, el amoníaco es un contaminante tanto en las aguas residuales como en la atmósfera debido a que se libera amoníaco libre durante el desencalado y el rendido¹. La mezcla excesiva de sulfato de amonio en el suelo y el agua causa la contaminación de las aguas subterráneas y superficiales, la contaminación del aire por emisión de óxido de nitrógeno, la deformación de la estructura del suelo, la modificación de las reacciones del suelo, la modificación del equilibrio de los elementos en el suelo y, en este contexto, dañando la macro y micro fauna del suelo. Además, cuando estos compuestos con contenido de nitrógeno se difunden excesivamente en el medio ambiente, la cantidad de nitrato en las hojas alcanza un nivel que amenaza la salud del ser humano, especialmente en las verduras con hojas comestibles²

Junto con la difusión de estos compuestos en el suelo en cantidades altas, su conversión a nitrato por nitrificación debido a microorganismos, y debido a la carga negativa de los nitratos, son arrastrados del suelo, causando así una alta cantidad de nitrógeno en las aguas

¹ Este estudio forma parte del trabajo de licenciatura de Mumin Colakoğlu, Murat Kaplan y Demet Sahin titulado 'Bazı Bitki Ekstraktlarının Kirec Giderme İşleminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması'

subterráneas. Esto aumenta la acidez de los suelos con baja acidez y reacción ácida, aumentando también la solubilidad de elementos tales como Al y Mn, y provocando la aparición de toxicidad de estos elementos en la planta³. Además, se acumulan en el suelo aumentando considerablemente su contaminación. La importancia de la mezcla excesiva de estos compuestos nítricos en el suelo, en términos de microbiología del suelo, es que tienen un efecto negativo en las actividades de los microorganismos simbióticos que fijan el nitrógeno libre en el aire, tal como el *Rhizobium sp.* En este caso, la forma de beneficiarse del nitrógeno libre del aire queda bloqueada. Como resultado de ello, los compuestos de nitrógeno que se mezclan en el suelo en cantidades altas limitan las actividades de las bacterias de nitrificación, y dañan la segunda fuente de nitrógeno que está disponible y sin coste (el nitrógeno libre en el aire)⁴. En la actualidad, los procesos con el título de “productos de cuero ecológico” incluyen productos naturales que no dañan el medio ambiente y la salud humana y se están desarrollando tecnologías alternativas. Aunque el uso de productos químicos es muy común en la etapa de descalcado, una de las etapas en la fabricación del cuero, se están llevando a cabo estudios para el desarrollo y uso de diferentes productos para una fabricación ecológica sostenible^{1, 5, 6, 7}.

En esta investigación, se usan extractos de hierbas en lugar de agentes químicos durante la etapa del descalcado examinándose sus efectos descalcantes. Con este objetivo, en este estudio se han empleado extractos de semillas de espina de Cristo, rábano y rábano negro. Históricamente estas plantas se han utilizado como productos medicinales en diversas dolencias tales como expulsos de cálculo renal y biliar^{8, 9, 10, 11}. El estudio tiene como objetivo identificar la capacidad descalcante de estos extractos de hierbas para la industria del cuero.

2. Materiales y Métodos

2.1. Materiales

2.1.1. Extractos de plantas

Los rábanos (*Raphanus sativus* L.) son miembros de la familia vegetal de las crucíferas que contienen muchas clases de compuestos fitoquímicos biológicamente activos. Hay gran diversidad en la familia vegetal de las crucíferas y, dentro de los rábanos, hay gran variedad que difieren en tamaño, forma y color. En este estudio se han usado las variedades de rábano negro (*Raphanus sativus* var. *niger*) y rojo (*Raphanus sativus* var. *radicula*). Para los objetivos del estudio, se obtuvieron los jugos exprimidos de los rábanos y se secaron. Estos extractos se usaron en los experimentos. En medicina popular, los rábanos rojo y negro se han usado desde la antigüedad como un medicamento natural frente al hinchamiento abdominal, insuficiencia digestiva y para inhibir la formación de cálculos biliares¹². Según la bibliografía, estas plantas contienen metabolitos secundarios que contienen azufre conocidos como glucosinolatos (GLs) y/o sus derivados (isocianatos, nitrilos, ciano-epitioalcanos formados durante hidrólisis catalizada por la mirosinasa), aceites esenciales, flavanoides y otros compuestos polifenólicos^{13, 14, 12}.

También se ha publicado que las raíces del rábano negro contienen un nivel elevado de glucosinolatos (1029 mg/100g)¹⁵ pero algunos investigadores han indicado que solo encontraron glucotropaeolina y suponen que durante el procesado y almacenaje se activa el enzima mirosinasa y se hidrolizan todos los glucosinolatos a productos de degradación tales como bisotiocianatos, nitrilos, tiocianatos, oxazolidinetionas, sulfato y glucosa^{12, 16}. Recientemente, diversos estudios han demostrado que los rábanos o los extractos de rábano tienen actividad biológica como antioxidantes^{10, 17}, antimutagénicos¹⁸ y con actividad fungitóxica¹⁹. Las plantas de espina de Cristo, usadas en este estudio, se

Wavelength (Ca ²⁺) nm	Plasma (L/min)	Aux (L/min)	Neb (L/min)	Power Watts	Plasma View	View Dist
317.933	17	0,20	0,80	1450	Axial	15

Tabla 1. Condiciones de trabajo de ICP-OES

recogieron en el campus de la Universidad de Ege (Izmir). Las semillas recogidas se secaron en un espacio seco, libre de humedad ambiente, y sin exposición a la luz solar. Las semillas se molieron y se “destruyeron” y las semillas molidas de las plantas de espina de Cristo se colocaron en una estufa.

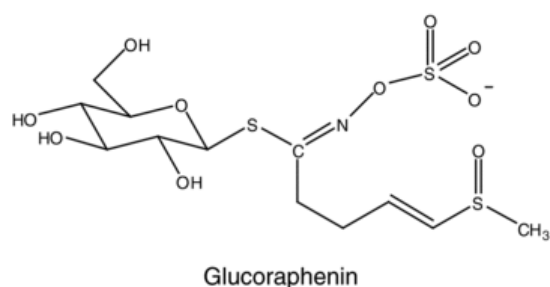
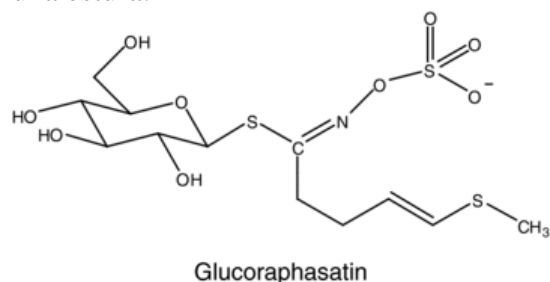


Figura 1. Estructuras de glucosinolatos primarios encontrados en variedades de rábanos¹³.

2.1.2. Piel

En este estudio se usaron pieles ovinas en bruto (saladas húmedas). Los procesos se efectuaron sobre cueros de dos estructuras diferentes. El primero es grueso y de estructura apretada y el segundo es delgado y de estructura floja.

2.2. Métodos

2.2.1. Procesado de la piel en bruto

Los cueros se procesaron de acuerdo con una receta standard hasta la etapa de descalcado. A continuación, se usó en la etapa de descalcado un 4 % de cada uno de los extractos preparados.

Después de 90 y 120 minutos, se efectuó el control con fenoftaleína y se examinó la eficacia de los extractos usados.

Los análisis se hicieron por duplicado tanto en los cueros delgados como gruesos y el descalcado con sulfato amónico se comparó con un agente descalcante disponible comercialmente a base de mezcla de sales inorgánicas, ácidos y sales amónicas tamponantes y con la muestra control.

2.2.2. Análisis de calcio en los cueros

Los cueros se pesaron con una precisión de aproximadamente 0.5 g y fueron sometidos a un proceso de descomposición en húmedo con 5 ml de HNO₃ concentrado y HClO₄ concentrado, las muestras se diluyeron a 25 ml y la cantidad de Ca²⁺ en las mismas se determinó con el Perkin Elmer Optima 2100 DV ICP-OES (plasma de acoplamiento inductivo-espectrometría de emisión óptica) a una longitud de onda y parámetros recomendados. La tabla 1 muestra las condiciones de trabajo del instrumento.

2.2.3. Determinación del espesor de los cueros

Se usó el medidor de espesor de Satra.

2.2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se usó el microscopio Hitachi Modelo TM-1000 Tabletop para obtener imágenes SEM.

3. Resultados y discusión

La Tabla 2 muestra el contenido de calcio en el cuero determinado por ICP-OES y su espesor.

Tabla 2. Contenido de calcio en los cueros y espesor

Muestra de cuero	Contenido Ca ⁺² (ppm)	Espesor (mm)
Muestra control (grosso)	945.7	1.78
Muestra control (delgado)	920.1	1.53
<i>Paliurus spina-christi</i> (grosso)	974.5	2.34
<i>Paliurus spina-christi</i> (delgado)	934.8	1.47
<i>Raphanus sativus</i> var. <i>radicula</i> (grosso)	900.3	1.95
<i>Raphanus sativus</i> var. <i>radicula</i> (delgado)	880.4	0.93
<i>Raphanus sativus</i> var. <i>niger</i> (grosso)	853.2	1.81
<i>Raphanus sativus</i> var. <i>niger</i> (delgado)	772.4	1.13
Sulfato amónico (grosso)	795.7	1.14
Sulfato amónico (delgado)	797.5	0.85
Agente descalcante (grosso)	749.7	1.46
Agente descalcante (delgado)	749.6	1.04

Figura 3. Contenido de calcio en cueros delgados

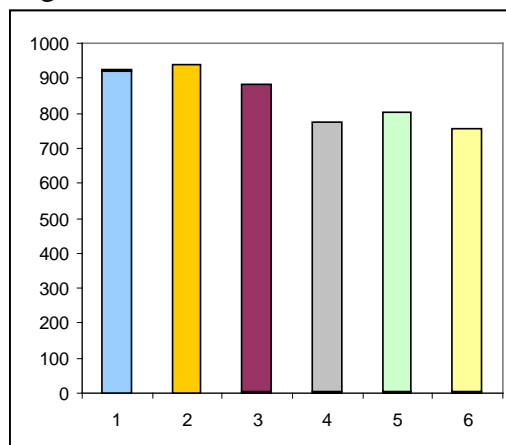
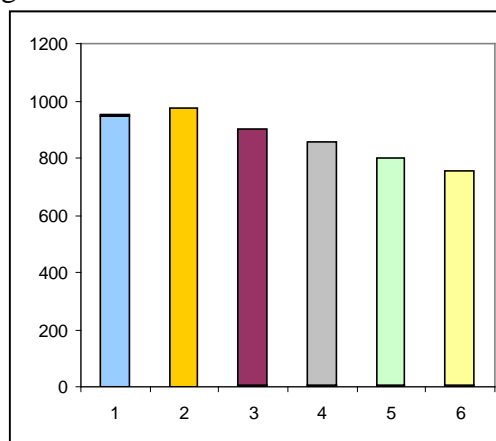


Figura 2. Contenido de calcio en cueros grossos



En las figuras:

1. Muestra control; 2. *Paliurus spina-christi*; 3. *Raphanus sativus* var. *radicula*;
4. *Raphanus sativus* var. *Niger*; 5. Sulfato amónico; 6. Agente descalcante

Se comprobaron las eficacias descalcantes con fenofaleína a los 90 y 120 minutos del proceso de descalcado y los resultados obtenidos se muestran en las tablas 3, 4, 5 y 6.

Tabla 3. Efecto de los extractos de las plantas usados sobre cueros grossos después de 90 minutos

Tipo de extracto	pH después proceso	Color sección transversal (control con fenofaleína)	Efecto descalcante
<i>Paliurus spina-christi</i>	>8.2	Rosa	Ninguno
<i>Raphanus sativus</i> var. <i>radicula</i>	>8.2	Rosa claro	Poco
<i>Raphanus sativus</i> var. <i>niger</i>	>8.2	Rosa muy claro	Bueno
Control (lavado solo con agua)	>8.2	Rosa oscuro	Malo
Sulfato amónico (1.5 %)	8.2	Incoloro	Muy bueno
Agente descalcante (1.5 %)	8.2	Incoloro	Muy bueno

Tabla 4. Efecto de los extractos de las plantas usados sobre cueros gruesos después de 120 minutos

Tipo de extracto	pH después proceso	Color sección transversal (control con fenofaleína)	Efecto descalcante
<i>Paliurus spina-christi</i>	>8.2	Rosa claro	Poco
<i>Raphanus sativus var. radícula</i>	>8.2	Rosa muy claro	Poco
<i>Raphanus sativus var. niger</i>	<8.2	Incoloro	Muy bueno
Control (lavado solo con agua)	>8.2	Rosa oscuro	Malo
Sulfato amónico (1.5 %)	8.2	Incoloro	Muy bueno
Agente descalcante (1.5 %)	8.2	Incoloro	Muy bueno

Tabla 5. Efecto de los extractos de las plantas usados sobre cueros delgados después de 90 minutos

Tipo de extracto	pH después proceso	Color sección transversal (control con fenofaleína)	Efecto descalcante
<i>Paliurus spina-christi</i>	>8.2	Rosa claro	Poco
<i>Raphanus sativus var. radícula</i>	>8.2	Rosa claro	Poco
<i>Raphanus sativus var. niger</i>	>8.2	Rosa muy claro	Bueno
Control (lavado solo con agua)	>8.2	Rosa oscuro	Malo
Sulfato amónico (1.5 %)	8.2	Incoloro	Muy bueno
Agente descalcante (1.5 %)	8.2	Incoloro	Muy bueno

Tabla 6. Efecto de los extractos de las plantas usados sobre cueros delgados después de 120 minutos

Tipo de extracto	pH después proceso	Color sección transversal (control con fenofaleína)	Efecto descalcante
<i>Paliurus spina-christi</i>	>8.2	Rosa muy claro	Bueno
<i>Raphanus sativus var. radícula</i>	<8.2	Incoloro	Muy bueno
<i>Raphanus sativus var. niger</i>	<8.2	Incoloro	Muy bueno
Control (lavado solo con agua)	>8.2	Rosa oscuro	Malo
Sulfato amónico (1.5 %)	8.2	Incoloro	Muy bueno
Agente descalcante (1.5 %)	8.2	Incoloro	Muy bueno

En las investigaciones llevadas a cabo, se obtuvieron imágenes SEM de los cueros ampliando 80 veces. Se produjeron ciertos cambios en la estructura de la piel, tanto en cueros delgados como gruesos, dependiendo del agente empleado tal como muestran las imágenes claramente. Se observó un engrosamiento del cuero y una rugosidad de la superficie al aplicar el extracto de las semillas de la planta espina de Cristo en la etapa de descalcado. Como resultado del descalcado con agua,

el descalcado no pudo realizarse completamente apareciendo grietas en la superficie y un cierto aspecto venoso, especialmente en cueros gruesos. Los extractos de hierbas proporcionaron al cuero sus catacterísticos colores propios. Cuando el proceso se realizó con sulfato amónico y el agente descalcante comercial se obtuvo un cuero delgado y limpio. Mientras que en el proceso con el rábano negro se obtuvo un cuero delgado pero de color amarillento.

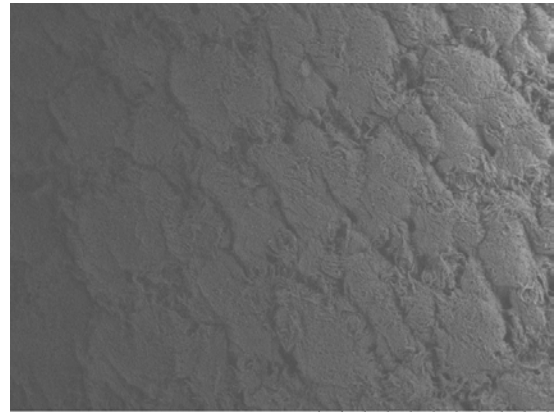
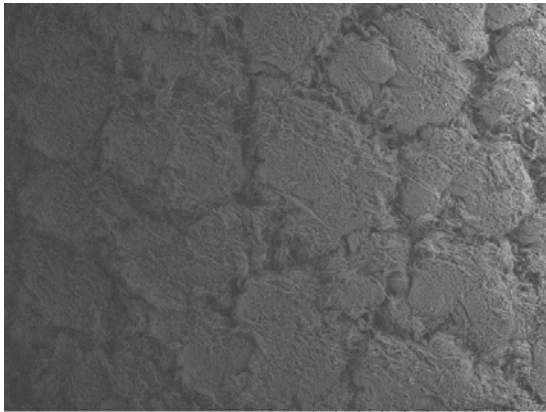


Figura 4. Desencalado con sulfato amónico. Cueros delgados y gruesos. Imágenes SEM x80

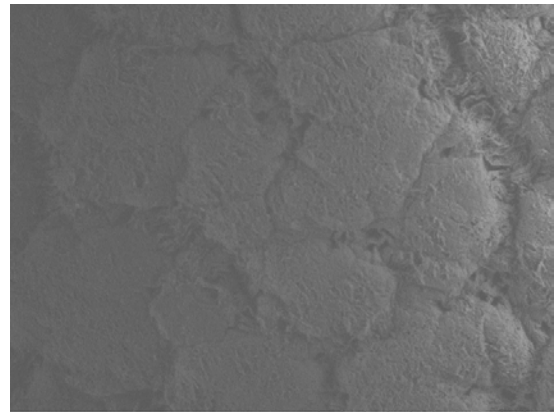
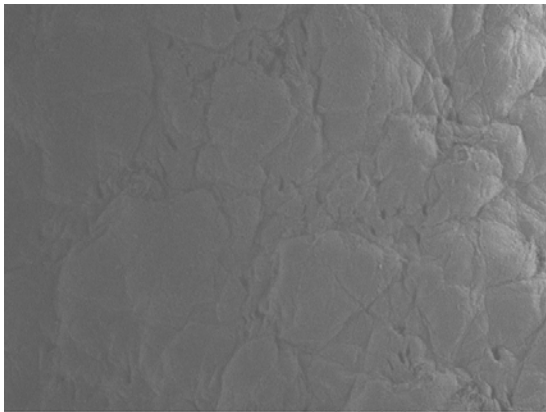


Figura 5. Desencalado con *Raphanus sativus var. niger*. Cueros delgados y gruesos. Imágenes SEM x80

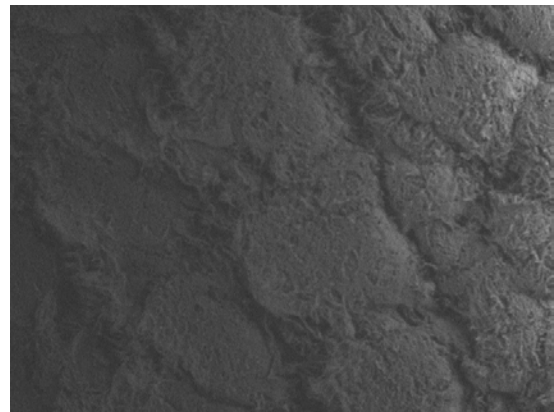
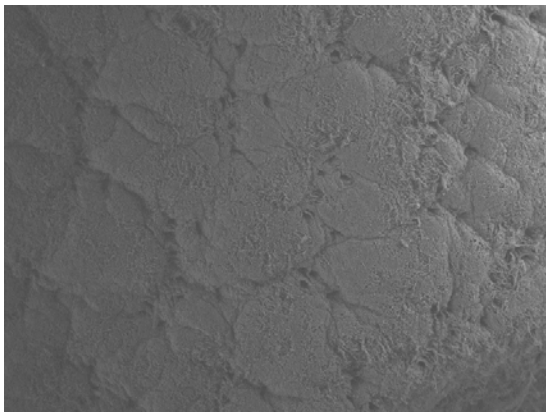


Figura 6. Desencalado con *Raphanus sativus var. radicula*. Cueros delgados y gruesos. Imágenes SEM x80

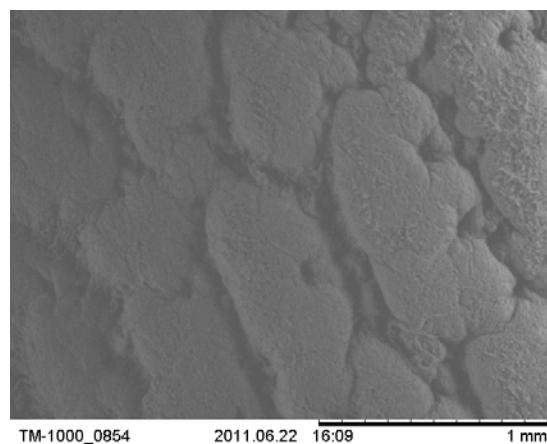
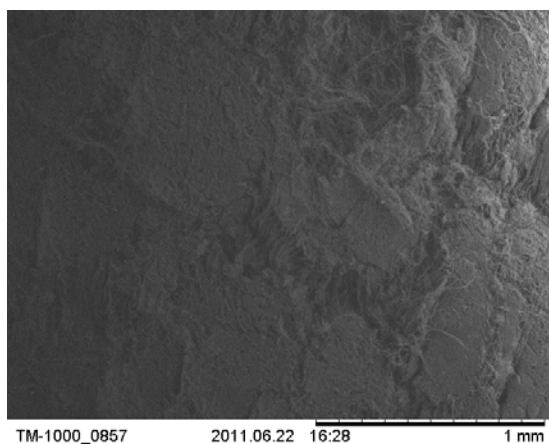


Figura 7. Grupo “control”. Desescalado con agua. Cueros delgados y gruesos. Imágenes SEM x80

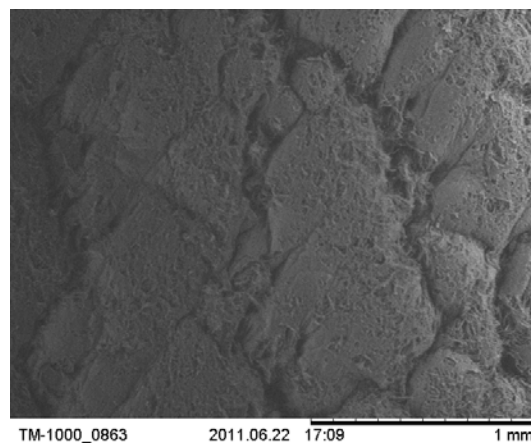
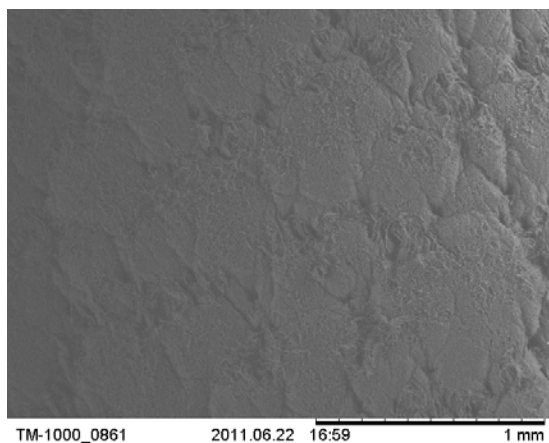


Figura 8. Desescalado con agente desescalante industrial. Cueros delgados y gruesos. Imágenes SEM x80

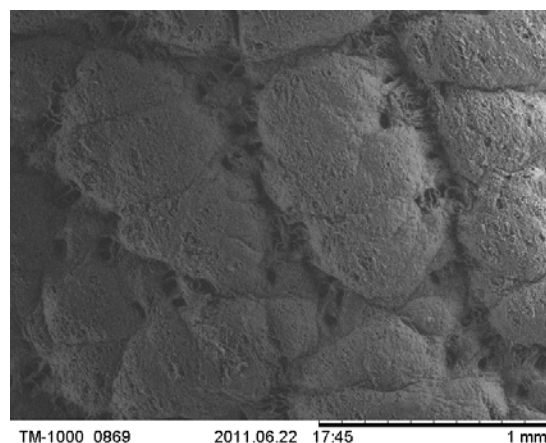
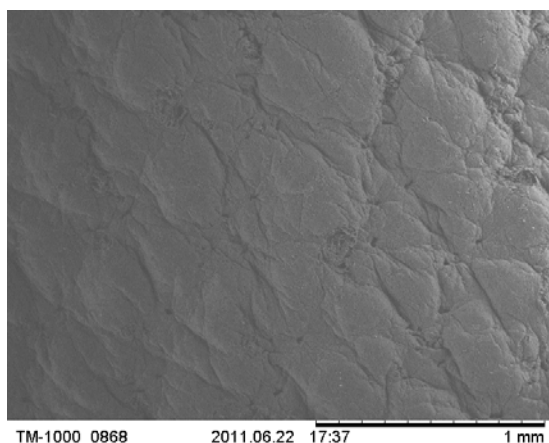


Figura 9. Desescalado con *Paliurus spina-christi*. Cueros delgados y gruesos. Imágenes SEM x80

Conclusiones

En nuestra época, la industrialización se acelera rápidamente como resultado del avance del nunca parar de tecnologías modernas y la competencia mundial entre los países asciende día a día. Sin embargo, el nivel de amenaza para la vida humana y el medio ambiente provocado por la gran

cantidad de residuos, que se ha destacado prominentemente en los últimos años, se ha convertido en un problema grave que requiere la adopción de medidas. Se está investigando el uso de productos naturales en lugar de agentes químicos por el bien de la salud humana y el medio ambiente, intentándose aplicar también en la industria de cuero de manera similar al de



- ✦ Especialmente diseñado para cueros hidrofugados con altos requerimientos en el test Maeser.
- ✦ Se fija con curtientes minerales.
- ✦ Tinturas igualadas.
- ✦ Tacto agradable y excelente plenitud.



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

Farell, 9 - 08014 Barcelona (Spain)
Tel. (34) 93 432 94 00
Fax (34) 93 422 60 14
E-mail: cromogenia@cromogenia.com
www.cromogenia.com

todos los sectores de la industria. Este estudio ha examinado si se podían aplicar descalcado, una de las etapas de fabricación del cuero, y se han obtenido determinados resultados positivos.

agentes naturales, en lugar de preparaciones químicas, en el proceso de Se ha observado que el extracto de rábano negro tiene un elevado efecto descalcante y que el extracto de rábano rojo es también eficaz pero no tanto como la variedad de

rábano negro. Principalmente, para tipos de cuero sin estructuras gruesas, el extracto de la variedad de rábano negro puede ser una alternativa a otras preparaciones disponibles comercialmente. De acuerdo con el estudio bibliográfico realizado, se sabe que los extractos de rábano contienen glucosinolatos (GLs). Los glucosinolatos son importantes metabolitos tiosacáridos y las investigaciones sobre su producción

sintética se encuentran actualmente en curso. Un paso adelante de este estudio lo constituye la identificación del componente activo del extracto de rábano, debiéndose examinar asimismo los medios para la producción de esta sustancia, su impacto económico, importancia medioambiental y ventajas y desventajas para la industria de curtidos.

Bibliografía

1. Reeder, F., Chapter 3: Modern Beamhouse Procedure Deliming and Bating, Leather Technologists Pocket Book, pg: 37-38, 1999
2. Ceran, Y., Kimyasal gubreler ve toprak. Cevre Koruma Genel Mudurluğu, Cevre ve Dnsan dergisi, Vol: 42 <http://www.cinetarim.com.tr/dergi/arsiv42/sektorel04.htm>, 2002
3. Atılgan, A. Seralarda Asırı Gubre Kullanımı Cevreyi Tehdit Ediyor. Ekoloji Dergisi, <http://ekolojimagazin.com/?s=magazin&id=308>, 2007
4. Topbas, M.T, A.R. Brohi. ve M.R. Karaman. Cevre Kirliliği. T.C.Cevre Bakanlığı Yayınları. Ankara, 1998
5. Koopman, R.C., Deliming with epsom salts. *J. Amer. Leather Chem. Ass.* **77(7)**, 358-362, 1982
6. Klaasse, M.J., CO₂ deliming. *J. Amer. Leather Chem. Ass.* **85(11)**, 431-441, 1990
7. Purushotham, H., Chandrababu, N.K., Khanna J.K., Raghavan, K.V., Carbon-dioxide deliming – An environmentally friendly option for Indian tanneries. *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **77(6)**, 183-195, 1993
8. Guner, N.D., *Paliurus spina-christi* Mill. uzerinde farmakognozok arařtırmalar. Hacettepe Universitesi Saęlık Bilimleri Entitusu Yuksek Lisans Tezi, Ankara, 2005
9. Gutierrez RM, Perez RL., *Raphanus sativus* (radish): their chemistry and biology. *Scientific World Journal* **4**:811–37, 2004
10. Shukla S, Chatterji S, Mehta S, Rai PK, Singh RK, Yadav DK, Watal G. 2010. Antidiabetic effect of *Raphanus sativus* root juice. *Pharm Biol.*
11. Lugasi A, Blazovics A, Hagymasi K, Kocsis I, Kery A. Antioxidant effect of squeezed juice from black radish (*Raphanus sativus L. var niger*) in alimentary hyperlipidaemia in rats. *Phytother Res* **19(7)**:587–91, 2005.
12. Lugasi, A., Dworschak, E., Blazovics and A., Kery, A., Antioxidant and Free Radical Scavenging Properties of Squeezed Juice from Black Radish (*Raphanus sativus L. var niger*) Root. *Phytotherapy Research*, Vol. 12, 502-506, 1998
13. Hanlon, P.R. and Barnes, D., M., Phytochemical Composition and Biological Activity of 8 Varieties of Radish (*Raphanus sativus L.*) Sprouts and Mature Taproots. *Journal of Food Science* **V**: 76, Nr: 1, 2011 p: 192
14. Hanlon, P.R., Webber, D. M. and Barnes, D., M., Aqueous Extract from Spanish Black Radish (*Raphanus sativus L. var niger*) Induces Detoxification Enzymes in the HepG2 Human Hepatoma Cell Line, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55**, p: 6439-6446, 2007
15. Ciska, E., Piskula, M., Waszczuk, K. and Kozłowska, H., Glucosinalates in Cruciferous vegetables grown in Poland. In Bioactive Substances in Food of Plant Origin ed. by H. Kozłowska, J. Fornal and Z. Zdunczyk, pp.36-39. Polish Academy of Science, Olsztyn, 1994

16. Fenwick, G. R., Heaney, R. K., and Mullin, W. J. Glucosinolates and their breakdown products in food and food plants. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 18, 123-201, 1983
17. Wang LS, Sun XD, Cao Y, Wang L, Li FJ, Wang YF. Antioxidant and pro-oxidant properties of acylated pelargonidin derivatives extracted from red radish (*Raphanus sativus* var. *niger*, *Brassicaceae*). *Food Chem Toxicol* **48**(10):2712–8, 2010
18. Nakamura Y, Nakamura K, Asai Y, Wada T, Tanaka K, Matsuo T, Okamoto S, Meijer J, Kitamura Y, Nishikawa A, Park EY, Sato K, Ohtsuki K. Comparison of the glucosinolate-myrosinase systems among daikon (*Raphanus sativus*, Japanese white radish) varieties. *J Agric Food Chem* **56**(8):2702–7, 2008
19. Manici, L. M., Lazzeri L. And Palmieri S., In Vitro Fungitoxic Activity of some Glucosinolates and their Enzyme-Derived Products towards Plant Pathogenic Fungi, *J. Agric. Food Chem.* 45, 2768-2773, 1997.

Agradecimientos

Mumin Colakoğlu, Murat Kaplan, Demet Sahin, Ersin Onem, Ali Yorgancıoğlu, Asist Prof. Huseyin Ata Karavana y Dr. Deniz Kalender.