

# PROCESOS MENOS CONTAMINANTES EN LA RIBERA DE PIEL VACUNA OBTENCION DE CUEROS CON MAXIMO RENDIMIENTO

## PARTE I: GESTIÓN DEL AGUA Y PELAMBRES

CROMOGENIA UNITS S.A.

### Introducción

En un momento como el actual en el que todo el mundo está muy concienciado por el medio ambiente, es una excelente noticia que la industria química tenga gran interés por esta fórmula, y adquiera un constante compromiso con la innovación de productos y procesos más respetuosos con el medio ambiente.

Para conseguir un cuero en wet-blue que cumpla con todas las especificaciones tanto técnicas como de calidad, existen numerosos productos en el mercado y diversos procesos químicos que proporcionan muy buenos resultados.

Lo que tratamos en el presente trabajo de hoy es de seleccionar de entre todos ellos (productos y procesos), aquellos que por un lado sean los menos agresivos con el medio ambiente, y por otro que los cueros tengan el mejor rendimiento tanto en área como en el clasificado de los mismos, optimizando siempre el consumo de agua.

**Palabras clave:** colágeno, in vitro, fibrillas, agentes de curtición.

### Minimización del impacto ambiental

**SUSTITUIR.-** Cada producto utilizado debe ser sustituido por otro que realice la misma función pero que sea menos contaminante.

**REDUCIR.-** La cantidad a utilizar de cada producto debe ser la mínima imprescindible suficiente para conseguir el artículo deseado.

**REUTILIZAR.-** Volver a utilizar el mismo producto sobrante.

**RECICLAR.-** Los baños residuales con el resto de productos no reaccionados.

### Principales contaminantes en aguas residuales

-Sales solubles: responsables de la conductividad del agua residual.

-Materia orgánica soluble: responsables de la DQO y DBO5.

-Sulfuros: causantes de olores desagradables. Eliminables por oxidación.

-Cromo III: tiene peligro de ser oxidado y pasar a Cromo VI, cancerígeno.

-Nitrógeno amoniacal y total.

-Residuos sólidos en suspensión.

El esquema del presente trabajo contempla los siguientes puntos:

1°.- Gestión del **AGUA**: su racionalización y recirculación. Mínimo consumo de agua.

2°.- Baños de **REMOJO** biodegradables.

3°.- **PELAMBRES**:

- en el mismo baño de remojo.
- con la mínima cantidad de S= y SH-.
- libres de Nitrógeno (sin aminas).
- con recuperación de pelo.
- pelo con una humedad inferior al 50%.
- con recuperación de baños de pelambre y su recirculación.
- que proporcionen un cuero:
  - con ausencia de venas de sangre.
  - sin repelo.
  - sin arrugas.
  - con mayor rendimiento.

### 1°.- Gestión del agua

En la figura siguiente se proponen los tres circuitos de recirculación más utilizados

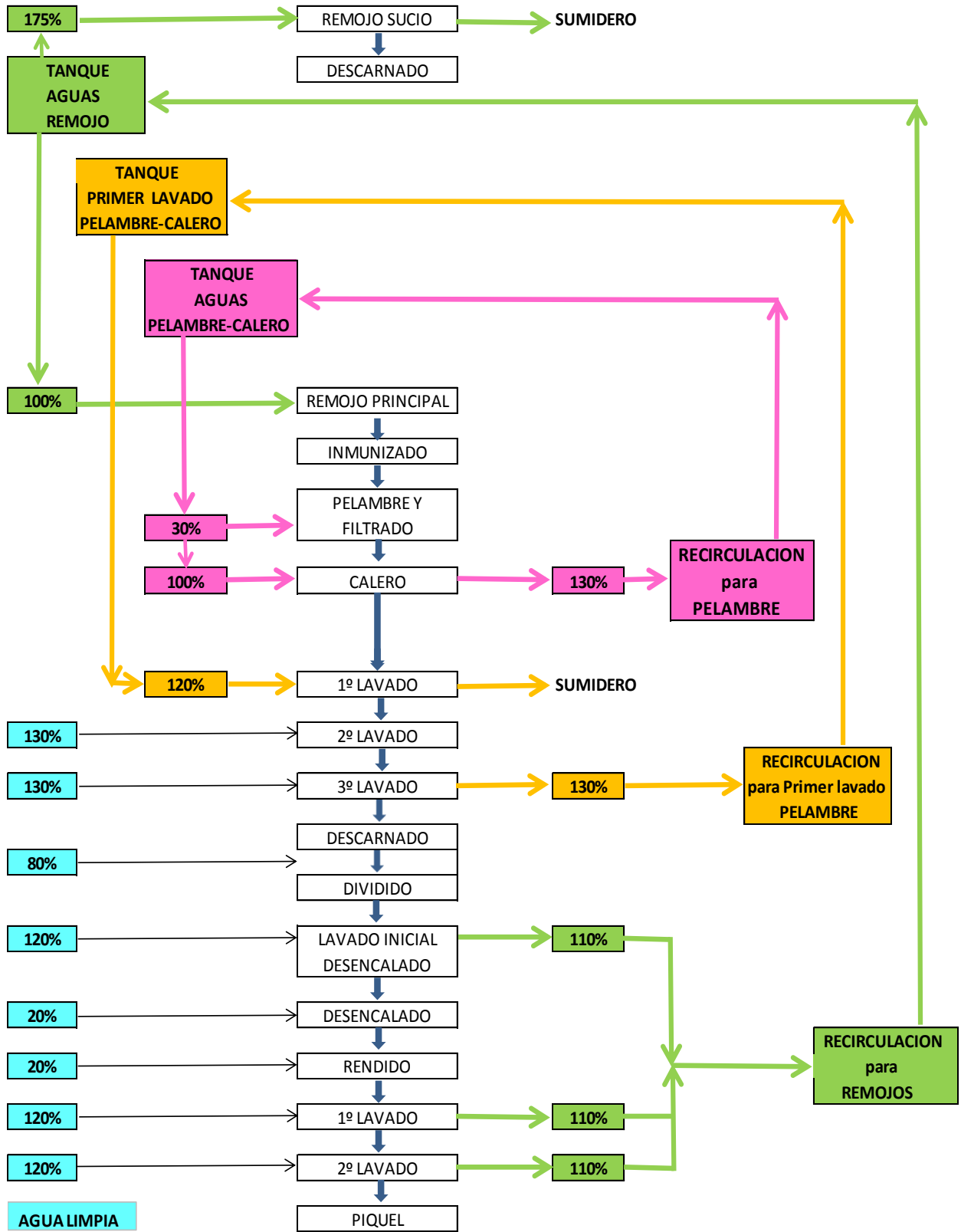
actualmente con un doble objetivo: ahorro en el consumo de agua y menos aporte de carga contaminante al agua residual:

- Circuito para aguas de REMOJO (circuito color verde).

- Circuito para aguas de primer lavado de PELAMBRE (circuito color ocre).

- Circuito para aguas de PELAMBRE-CALERO (circuito de color rosa).

Con estos tres circuitos se llega a obtener un ahorro del 40% del consumo de agua utilizada en las operaciones de ribera.



Otra reducción importante en la carga contaminante es la de los baños residuales de la curtición al cromo.

Para ello se pueden aplicar dos sistemas:

### A- Recirculación del baño residual

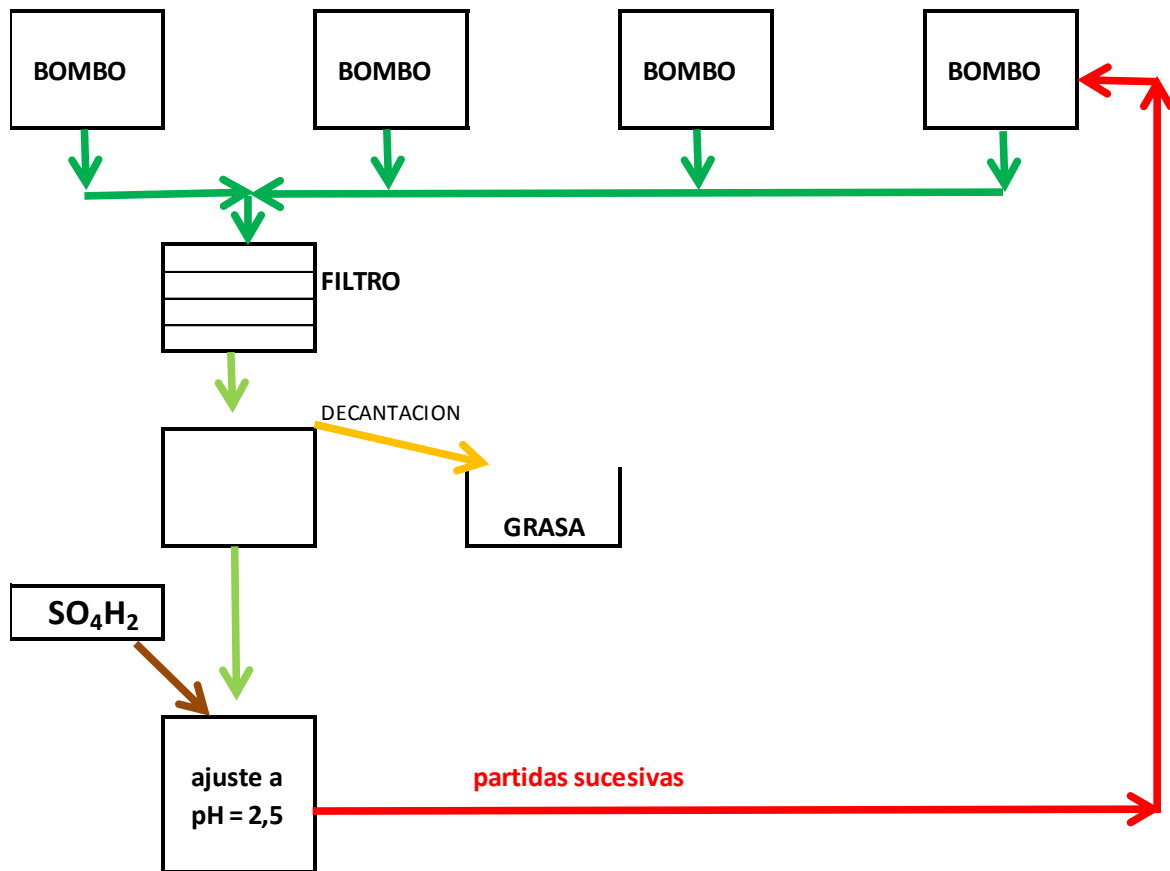
Tal como se ve en el esquema siguiente, se trata de un circuito en el que el baño residual del curtido pasa primero por un filtrado en el que se separan las partes sólidas (trozos de carnaza, recortes,...), después se decanta la

pequeña cantidad de grasa sobrenadante existente para luego pasar a un tanque de almacenado, donde se ajusta el pH a 2,5 con ácido Sulfúrico y queda listo para su uso como baño de las curticiones siguientes.

Este sistema obliga asimismo a la recirculación de los baños residuales de piquel.

En la práctica se suele cambiar el baño cada tres meses.

## ESQUEMA RECIRCULACION BAÑOS DE CURTICION CROMO

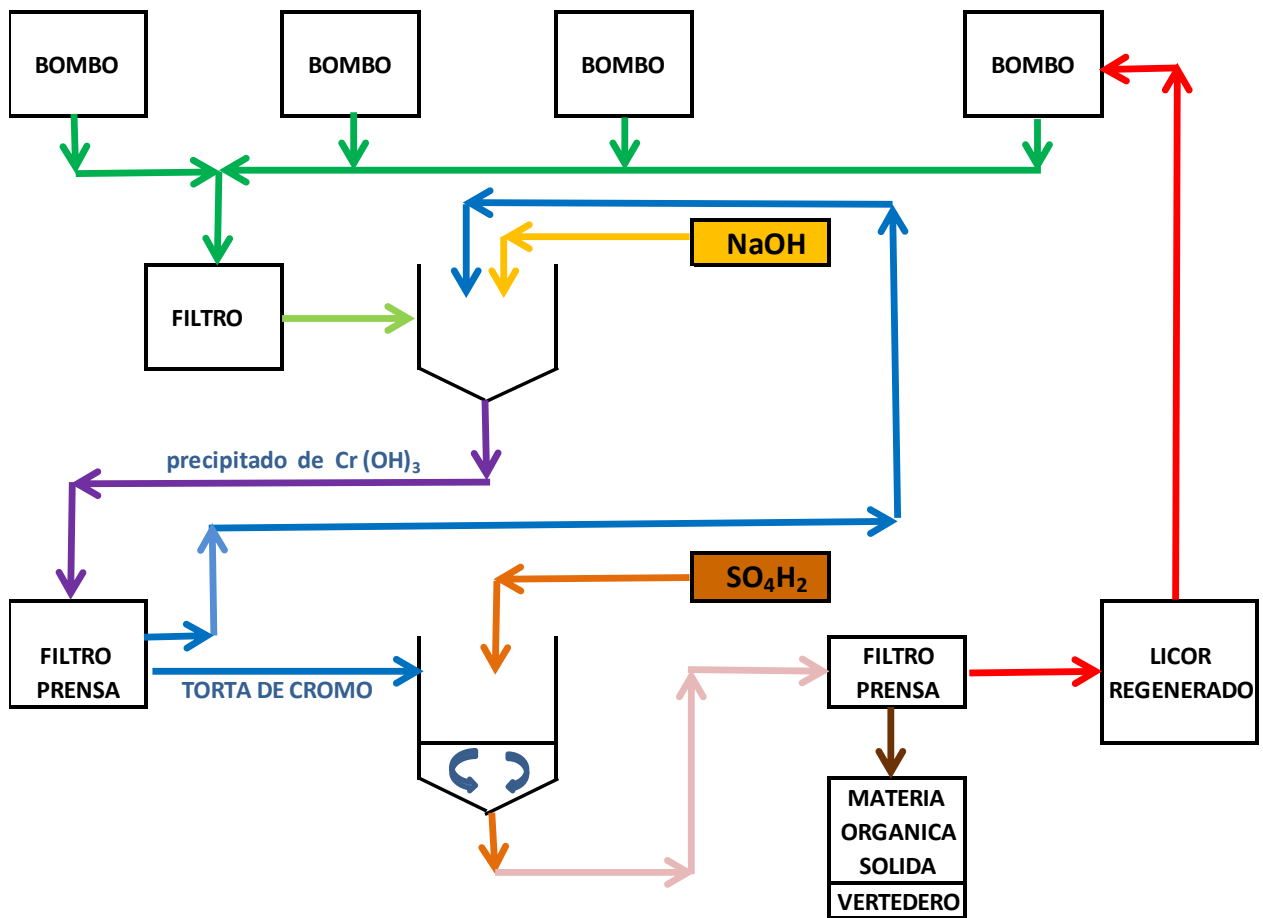


### B- Precipitación del óxido de cromo y posterior redisolución.

Este sistema que comienza igual que el anterior con un filtrado previo para eliminar sustancias sólidas y decantación de la grasa sobrenadante, consiste en la precipitación del cromo

en forma de hidróxido  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , su separación con un filtro prensa para después volver a ser disuelto con ácido Sulfúrico para formar un licor de cromo regenerado listo para su empleo en partidas sucesivas, tal como se ve en el esquema siguiente:

## ESQUEMA RECUPERACION Y REDISOLUCION CROMO



En ambos procesos, la cantidad de cromo que puede llegar a la estación depuradora es mínima, ya que solo puede proceder del lavado de curtición y de la máquina de escurrir cromo.

La piel al final del proceso de remojo debe presentar el corte de color BLANCO, y al control con Indicador Universal de color verdoso y atravesado.

### 2ª.- Baños de remojo biodegradables

-Para bajar la conductividad del baño residual de remojo en el caso de cueros salados, es muy conveniente hacer un DES-SALADO previo sea en bombo de “rejillas” o por sacudida manual.

-Es siempre preferible realizar un PREDESCARNADO en pelo. Las proteínas y grasas separadas en este momento no están contaminadas por los agentes químicos del pelambre calero.

-Uso de BACTERICIDAS en la CANTIDAD MINIMA imprescindible. Es preferible el uso de bacteriostáticos en lugar de bactericidas.

-Uso de TENSOACTIVOS siempre biodegradables. Nunca noniles fenoles oxietilenados.

-Uso de un único producto biodegradable que es a la vez humectante, desengrasante y tamponante de pH, el HUMECTANTE (A).



### 3°.-Proceso de pelambre con inmunización de pelo sin aminos.

Veamos una formulación estándar. En el proceso distinguiremos 5 fases claramente diferenciadas:

#### FASE 1: ACONDICIONADO

Se puede considerar un puente entre el remojo y el pelambre.

BAÑO RECUPERADO A 22°C 20–30% (50% real) (Tª baño:25°C) (d<1,2°Bè).

EMULSIONANTE (B) 0 – 0,2% (según grasa del cuero).

TIOGLICOLATO (C) 0,5-0,8% (según grueso del cuero).

SULFHIDRATO SODICO 0,1 %

LIPASA (D) 0–0,02% (según grasa del cuero)

Rodar 50 min (3 rpm).

Controles: pH baño = 9,5  
Color verde –azulado con  
Indicador Universal.



*Falta atravesado*



*Atravesado y pH correctos*

#### FASE 2: INMUNIZADO

CAL.....1,2 %

Rodar 20 min. (1,5 rpm). Paro

15 min. Rodar 15'. Paro 10'

Controles: pH baño = 12,5

Color rosa solo hasta la raíz de pelo con Fenolftaleína.



*Insuficiente*



*Excesiva*



*Penetración correcta*



### FASE 3: DEPILADO

#### SULFHIDRATO

SODICO.....0,6 – 0,8 %

#### SULFURO

SODICO.....0,6 – 0,8 %

Rodar 20 min. Parar 20 min.

Rodar filtrando 20 min.

Parar 30 min. Rodar 3 min.

Parar 30 min. Rodar 3 min. Parar 30 min.

\*FILTRAR 60 – 90 min. (1,5 rpm)

(\* si hubiera que añadir baño, debe ser el de recuperación de pelambres anteriores)

Control de la LIMPIEZA DE QUERATINA.

Si falta limpieza añadir:

#### SULFURO

SODICO.....0 – 0,6 %

(según limpieza)

QUERATINASA (E).....0

– 0,1 % (según limpieza)

Rodar 30 min.

Control LIMPIEZA QUERATINA. Aumentar el tiempo si es necesario (hasta 2 horas).



*Queratina adherida*



*Queratina suelta*

### FASE 4.- DE AFLOJAMIENTO ESTRUCTURAL

CAL 1,8 – 2,3 % (según tamaño y grueso)

EMULSIONANTE (B) 0 – 0,2 % (según grasa del animal)

TIOGLICOLATO (C) 0 – 0,2 % (según tamaño del cuero)

Rodar 15 min. Parar 30 min.

Aumentar este tiempo para lograr mayor aflojamiento de fibras en cueros de mayor tamaño (hasta 7 horas en el caso de cueros para tapicería).

Control del ATRAVESADO del Pelambre.

No se debe añadir agua ni baño recuperado hasta que el color interior de la piel sea de color PARDO totalmente y hayan transcurrido 2 horas mínimo.



*Sin atravesar*



*Atravesado correcto*



# TRUMPLER ESPAÑOLA

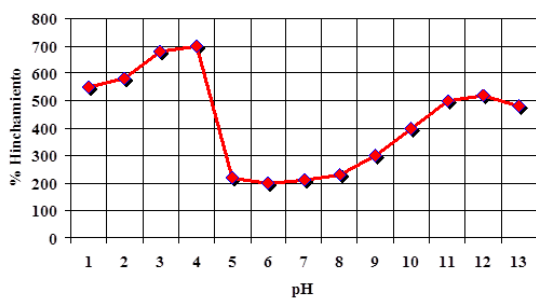
Creamos buena química

info@trumpler.es

www.trumpler.es



Si se añade agua cuando el pelambre está sin atravesar, se produce un hinchamiento alcalino, que está en función del pH de la piel, según se puede ver en la gráfica de **Heidemann**:

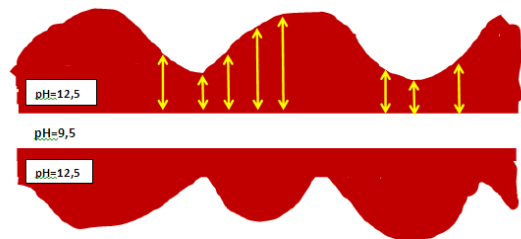


Es decir se hincha mucho más la parte de la piel que está a pH=12,5 que la parte interior que continúa a pH=9,5 (procedente del pH del remojo): la parte exterior del cuero aumenta su área, mientras que el interior queda sin hinchar en su parte central.

Esto provoca la aparición de tensiones internas:

- rotura de fibras (soltura de flor, peores resistencias físicas: tracción, desgarró, reventamiento de flor...).

- diferencia de áreas entre parte interna y externa (arrugas de cuello, pastillas en cachetes y garras,...).

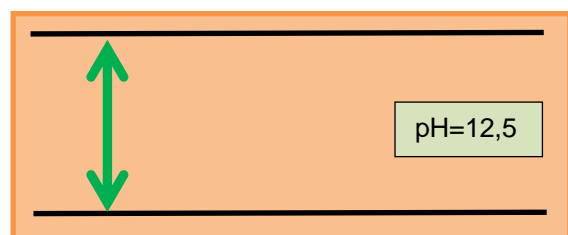


## FASE 5.- DE HINCHAMIENTO

BAÑO RECUPERADO DE PELAMBRES ANTERIORES A 26°C.....100 %

Rodar 30 min. Parar 30 min.  
Automático, rodando 5 min.  
Cada hora.

Total Pelambre-Calero desde el inicio: 16 horas



Solamente cuando el pelambre está totalmente atravesado, se debe añadir el agua o mejor aún baño recuperado. De esta forma el hinchamiento es uniforme, sin tensiones.

El 50% de la carga contaminante en el agua residual la aporta los baños de calero. Una drástica reducción de este impacto ambiental se consigue con éxito con el reciclado de los baños de calero. Además, el empleo de los baños recuperados de Pelambre-Calero proporciona:

- ahorro de productos químicos.
- importante ahorro en depuración.
- un cuero más abierto y sin arrugas ni de cuello ni de cachetes.

Los resultados de los análisis de los baños recirculados de Pelambre-Calero vienen reflejados en la siguiente tabla:

	CONDUCTIVIDAD	SNa <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
DIAS	(µs / cm)	(mgr / l)	(mgr / l)
1º	66.800	1.533	5.960
2º	68.300	1.614	6.435
3º	69.900	1.571	7.231
4º	70.500	1.502	8.016
5º	75.100	1.708	6.784
8º	80.200	1.618	6.932
15º	92.300	1.584	7.485
20º	98.900	1.638	6.822
30º	114.700	1.653	7.539
MEDIA		1.602	7.023

Los valores de SNa<sub>2</sub> y Ca(OH)<sub>2</sub>, nos indican la reducción en la oferta de las partidas siguientes de cada uno de estos productos.

Del 130% de baño añadido en el Pelambre (30% inicial, más 100% final), se puede promediar una recuperación y posterior recirculación del 100% (una parte de baño se va con el pelo filtrado y otra se queda en los cueros al hincharse éstos).

Ahorro en 100 Kg de peso bruto:

En Ca(OH)<sub>2</sub>: 7,023 gr. Ca(OH)<sub>2</sub>/litro baño recuperado x 100 litros = 0,702 Kg Ca(OH)<sub>2</sub>

En SNa<sub>2</sub>: 1,602 gr. SNa<sub>2</sub>/litro baño recuperado x 100 litros = 160,2 gr = 0,160 Kg SNa<sub>2</sub>

Es decir, **el ahorro en productos sería de un 0,7% de Ca(OH)<sub>2</sub> y un 0,16% de SNa<sub>2</sub>**



*Sistemas de filtración de pelo y posterior envío al bombo del baño filtrado.*



## CONCLUSIONES

Con todo lo expuesto, podemos resumir esta Parte I diciendo que:

- Racionalizando el consumo de agua y recirculando algunos baños residuales, conseguimos una importante reducción del volumen de agua empleada.
- Con el empleo de procesos de pelambre con inmunización de pelo, y con el empleo de productos adecuados, se consiguen baños residuales menos contaminantes (conductividad, DQO...)

RELACION DE PRODUCTOS UTILIZADOS DE LA FIRMA CROMOGENIA UNITS S.A.

- |                  |                       |
|------------------|-----------------------|
| A.- Humectante   | <i>HUMECTOL RAPID</i> |
| B.- Emulsionante | <i>CELESAL BE-50</i>  |
| C.- Tioglicolato | <i>RIBERSAL LA</i>    |
| D.- Lipasa       | <i>DEFAT 50</i>       |
| E.- Queratinasa  | <i>RIBERZYM MPX</i>   |



**Bibliografia:**

- Practical leather technology (Thomas C. Thorstensen)
- Jalca, Vol 82, 1987
- Addy-leather 32-34. Dic 94
- Cuoio, pelli, Vol 71, n°2, 1995
- World leather, Vol 9, n° 6, 1996
- Gustavson, K.H. Advances in Protein Chemistry Vol 5. Acad. Press Inc. New York 1949
- Gustavson, K.H. The Chemistry of Tanning Processes. Acad. Press Inc. New York 1956
- Gustavson, K.H. Am Leather Chemists=Assoc. 47, 425 1952
- Patterson, G.H. J. Am. Leather Chemists=Assoc. 44, 2 1949
- Leder und Hautemarkt, n° 3. 20 1957
- Stirtz T. Das Leder, 10, 25 1959
- Pektor V. Y navratil. V. Koarstvi 6, 149 1956
- Freholn H. Das Leder 7, 81 1956
- O=Flaherty F.Roddy W.T. Lollar R.M.The chemistry and Technology of Leather Vol I 1956
- Artigas J.M. Bol. Asoc.Quim.Esp.Ind.Cuero 8, 124 1957

