

## Optimización del proceso de desengrase en piel vacuna

Mariana I Lorenzo<sup>1</sup>, Mauricio Turco<sup>1</sup>, Julieta Battauz<sup>1</sup>, Carlos Ferrayoli<sup>1</sup>,

Claudio Parra<sup>2</sup>, Juan Carlos Karachov<sup>2</sup>

1. CEPROCOR Centro de Excelencia en Productos y Procesos de Córdoba, Pabellón Ceprococor (X5164) Santa María de Punilla, Córdoba, Argentina E-mail: [marianailorenzo@gmail.com](mailto:marianailorenzo@gmail.com)
2. UNITS SUDAMERICANA S.A. Santa María del Buen Aire 362/4 (C1277ADB) Buenos Aires, Argentina. Tel: (54 11) 4303 0423 Email: [cparra@units.com.ar](mailto:cparra@units.com.ar)

### RESUMEN

El objetivo del trabajo es el de optimizar el proceso de desengrase en cuero vacuno, mediante la selección del tensioactivo adecuado aplicado solo y/o juntamente con enzimas del tipo lipasa.

En la primera parte se realiza un estudio de la composición de los extractos grasos de los siguientes substratos: sebos; sebos tratados con enzima; grasa intradérmica, grasa intradérmica encalada; grasa intradérmica tratada con enzimas y grasa intradérmica encalada y tratada con enzimas. Tanto el sebo como la grasa intradérmica muestran una composición cualitativa muy similar tanto en triglicéridos (98%) y en la composición de ácidos grasos; el tratamiento de calero y enzimas, aumenta la proporción de ácidos grasos libres.

En la segunda parte se estudia la influencia del grado de oxietilación (3, 5, 7 y 9) de un alcohol graso, en la estabilidad de las emulsiones de cada uno de los seis substratos obtenidos, e incluimos un tipo de tensioactivo anfótero.

**Palabras clave:** Desengrase, Tensioactivo, Enzimas

### 1. Introducción

En el cuero vacuno, las materias grasas se encuentran distribuidas básicamente en dos partes bien diferenciadas (Sosa Valenzuela 2005; Grapone M. A. 1991)

- a) En las denominadas carnazas o sebos; los cuales se encuentran adheridos en la parte exterior por el lado carne.
- b) Las grasas constitutivas de la piel y que se distribuyen en las glándulas sebáceas y en tejido dérmico.

Las carnazas o sebos que permanecen en el cuero durante los procesos de remojo, depilado y calero, dificultan la penetración del agua y de los productos alcalinos, por lo cual se hace imprescindible su emulsificación, para permitir un remojo profundo y uniforme y un descarnado eficaz.

De las grasas constitutivas de la piel, las que forman parte de las glándulas sebáceas se deben eliminar en el proceso de depilado, para facilitar la eliminación del pelo; y los componentes del tejido dérmico antes del proceso de curtición, para evitar la formación de jabones de cromo.

En el calero (Thorstermen T. C.1997) los ácidos grasos libres son convertidos en jabones de calcio insolubles; en el desencalado y rendido el calcio de los jabones es solubilizado y extraído en forma de sales de calcio y amonio, en esta parte del proceso se dan las condiciones idóneas; pH = 8 y temperatura de 35-37°C, para la eliminación de los componentes grasos.

Se ha comprobado (Manzano G. 1991; Adzet J. M. 1991; Ramón M. G. 2005) que el empleo de cal sola, da lugar a una neutralización de los ácidos grasos de la epidermis y del corium, pero los triglicéridos no son saponificados en baños de cal, utilizando sulfuro sódico en el baño de pelambre juntamente con la cal, aumenta el efecto saponificante sobre los triglicéridos, la saponificación es tanto más intensa cuanto mayor es la concentración de sulfuro sódico; la adición de tensioactivos adecuados ayuda a la eliminación de las grasas en el calero.

### 2. Objetivo del estudio

Estudiar y comparar la composición de los componentes grasos de los sebos y del tejido intradérmico, para poder definir que tipo de tensioactivo es el más adecuado utilizar para su eliminación; así como valorar la influencia de

la utilización de enzimas lipasicas en la eficacia del desengrase.

### 3- Materiales y métodos

#### Preparación de la muestra:

En primer lugar, como ambas materias primas (sebo y el tejido endodérmico) tenía una cierta cantidad de agua, para el almacenamiento se colocaron en un congelador hasta su uso. Durante el proceso de aplicación, las grasas estan en diferentes condiciones, por lo que las extracciones se llevaron a cabo mediante la preparación de las muestras como se describe a continuación:

1. sebo: se realizará extracción como viene, extrayendo la grasa con el método que se detalla a continuación. (Extracto de sebo)

2. grasa intradérmica: se utilizará la extracción de dos formas diferentes:

a. grasa intradérmica tal cual está (Extracto de IF)

b. grasa intradérmica grasa después de someterlo a un proceso de enalado a un pH: 11-12 (ILF extracto 2)

**Extracción de la grasa:** Método de Bligh y Dyer (Bligh, G. E., et al. 1959) una adaptación del método de Folch (Folch, J. et al. 1957).

El método se basa en la homogeneización de la grasa intradérmica en húmedo con metanol y cloroformo en proporciones tales para formar una sola fase miscible con agua que, después de la adición de cloroformo y agua, se separan las dos fases, con materiales de lípidos en la capa de cloroformo.

Muestras obtenidas:

- Sebo (T)
- Grasa intradérmica (IF)
- Grasa intradérmica enalada (ILF)

**Tratamiento de grasas con lipasas** Una muestra de 30 gramos de grasa, se calienta a 40° C (hasta el estado líquido), agregar 10 ml de etanol (forma una emulsión), luego poco a poco se añade 35 ml de agua "miliRo" con agitación (siempre de 40 ° C) y el pH es ajustado entre 10 y 12 (con NaOH).

Una vez hecho esto, la enzima lipasa (diluida 1:10) al 1% fue agregado (0.3 ml) y se dejó reaccionar durante 2 horas a 40 ° C con agitación. Cuando terminó el tiempo, fue extraído con hexano en un embudo de decantación y llevado al rotavapor para extraer el solvente.

Muestras obtenidas:

- Sebos con enzima (TE)
- Grasa intradérmica con enzima (IFE)

- Grasa intradérmica enalada con enzima (ILFE)

**Determinación de ácidos grasos:** El procedimiento de referencia se realizó según la (AOAC) 969.33 (1990).

Análisis: Detector FID de 14-B, equipo CG Shimadzu columna: de DB-Wax 30 m x 0.32 mm ID x 25um. Cuantificación con una solución estándar de ácidos grasos 37 fama MIX Supelco.

### 4-Resultados y discusión

#### 4.1 Acidos grasos y punto de fusión

ACIDO GRASO		PF (°C)
MYRISTIC	14:00	54,4
PALMITIC	16:00	62,6
STEARIC	18:00	69
MYRISTOLEIC	14:01	-4
PALMITOLEIC	16:01	1
OLEIC	18:01	13
LINOLEIC	18:02	5

Tabla N°1

#### 4.2. Perfil de ácidos grasos

ACIODES GRASOS		SEBO			SEBO + ENZIMA		
		TOTAL	PERFIL	PF (%)	TOTAL	PERFIL	PF (%)
		(g/100 g)	(%)	°C	(g/100 g)	(%)	°C
Myristic	14:00	3,17	5,01	2,72	3,2	5,18	2,81
Myristoleic	14:01	0,81	1,13	--	0,82	1,04	--
Pentadecylic	15:00	0,43	0,63	--	0,45	0,64	--
Pentadecanoic	15:01	0,11	0,18	--	0,12	0,18	--
Palmitic	16:00	21,3	26,69	16,42	21,39	27,87	17,4
Palmitoleic	16:01	2,65	3,34	--	2,75	3,08	--
Margaric	17:00	1,46	1,18	--	1,51	1,14	--
Heptadecanoic	17:01	0,78	0,79	--	0,8	0,66	--
Stearic	18:00	16,97	17,07	11,83	17,13	17,91	12,45
Oleic	18:01	31,05	42,79	5,46	32,05	41,17	5,34
Linoleic	18:02	0,74	1,18	--	0,75	1,12	
<b>TOTAL</b>		<b>79,52</b>	<b>100</b>	<b>36,4</b>	<b>80,97</b>	<b>100</b>	<b>38</b>

Tabla N°2.

La composición de ácidos grasos totales muestra un ligero aumento en el tratamiento con enzimas (1,8%). En el sebo y en el sebo tratado con enzimas, la mayor proporción de ácidos grasos, corresponde a: mirístico, palmítico, esteárico y oleico.

Teniendo en cuenta los puntos de fusión de cada uno de ellos y su proporción en cada uno de los substratos, se puede observar en la Tabla nº 1, que los sebos funden a **36,4°C**, mientras que los sebos tratados con enzimas lo hacen a **38,0°C**. Esta variación se debe al ligero aumento de la proporción de ácidos grasos de elevado punto de fusión (mirístico, palmítico y esteárico) y una ligera disminución del oleico, con bajo punto de fusión

ACIDOS GRASOS		TEJIDO ENDODERMICO			TEJIDO ENDODERMICO + ENZIMA		
		TOTAL	PERFIL	PF (%)	TOTAL	PERFIL	PF (%)
		(g/100 g)	(%)	°C	(g/100 g)	(%)	°C
Myristic	14:00	2,44	3,96	2,15	2,77	4,21	2,29
Myristoleic	14:01	0,78	1,23	--	0,88	1,22	--
Pentadecylic	15:00	0,31	0,49	--	0,36	0,51	--
Pentadecanoic	15:01	0,07	0,1	--	0,08	0,12	--
Palmitic	16:00	20,71	26,6	16,65	23,72	28	17,57
Palmitoleic	16:01	2,82	4,1	--	3,25	4	--
Margaric	17:00	1,32	1,1	--	1,55	1,2	--
Heptadecanoic	17:01	0,9	1	--	1	1	--
Stearic	18:00	14,04	13,8	9,6	15,73	14,5	10,09
Oleic	18:01	30,05	46,5	6,04	33,36	44,2	5,74
Linoleic	18:02	0,46	0,85	--	0,52	0,8	--
<b>TOTAL</b>		<b>73,9</b>	<b>100</b>	<b>34,4</b>	<b>82,8</b>	<b>100</b>	<b>35,6</b>

Tabla N°3

FATTY ACIDS		TEJIDO ENDODERMICO ENCALADO			TEJIDO ENDODERMICO ENCALADO + ENZIMA		
		TOTAL	PROFILE	MP (%)	TOTAL	PROFILE	MP (%)
		(g/100 g)	(%)	°C	(g/100 g)	(%)	°C
Myristic	14:00	2,89	4,46	2,42	3,32	4,43	2,4
Myristoleic	14:01	1,07	1,52	--	1,22	1,47	--
Pentadecylic	15:00	0,4	0,58	--	0,44	0,55	--
Pentadecanoic	15:01	0,11	0,16	--	0,13	0,15	--
Palmitic	16:00	21,01	25,7	16,08	24,09	25,52	15,96
Palmitoleic	16:01	4,18	5,27	--	4,72	5,16	--
Margaric	17:00	1,3	1,03	--	1,53	1,05	--
Heptadecanoic	17:01	1,15	1,17	--	1,33	1,17	--
Stearic	18:00	12,05	11,2	7,86	14,32	11,6	8,07
Oleic	18:01	35,6	47,9	6,24	41,23	48,07	6,24
Linoleic	18:02	0,51	0,8	--	0,61	0,82	--
<b>TOTAL</b>		<b>80,31</b>	<b>100</b>	<b>32,6</b>	<b>92,95</b>	<b>100</b>	<b>32,7</b>

Tabla N° 4

La proporción total de ácidos grasos pasa de 73,9% a 82,8% en el tratamiento con enzimas con un aumento del 12%, cuando el tratamiento es el de encalado pasamos a 80,31% , siendo el incremento de solo un 1%. Cuando al tratamiento con enzimas precede un encalado la cantidad total de ácidos grasos aumenta hasta 92,95%, lo cual significa un aumento total de 25,7% de ácidos grasos totales.

Comparando las Tablas N° 2 y 3 se puede observar la diferente composición porcentual de ácidos grasos entre el sebo y el tejido; los ácidos con mayor punto de fusión (mirístico, y esteárico), están en mayor proporción en los sebos; él palmítico permanece igual mientras que el de menor punto de fusión (oleico) es mayor en el tejido; como consecuencia el Punto de fusión del tejido es 2° C más bajo que el de los sebos.

El tratamiento del tejido con enzimas, también aumenta la proporción de ácidos grasos de alto punto de fusión, elevando el punto de fisión en 1,2°C , siguiendo la misma tendencia que en los sebos.

El tratamiento del tejido con la cal, disminuye los ácidos grasos palmítico y esteárico (alto punto de fusión) y baja el oleico (bajo punto de fusión) , con lo cual disminuye 1,8°C el punto de fusión del tejido encalado. El tratamiento con enzimas del tejido encalado no tiene ninguna influencia en el punto de fusión final. Estas pequeña variaciones en la composición de los ácidos grasos y como consecuencia de los puntos de fusión de los diferentes substratos, son de vital importancia en los procesos aplicativos; ya que el remojo, pelambre y calero se realizan a temperaturas entre 20-22°C y el rendido a 38°C; la eficacia del tensioactivo desengrasante será mucho mayor cuanto más bajo sea el punto de fusión (tejido encalado + enzimas).

#### 4.2. Composición de los extractos

Se realizo una Cromatografía en capa fina, para conocer la composición cualitativa de cada uno de los extractos.

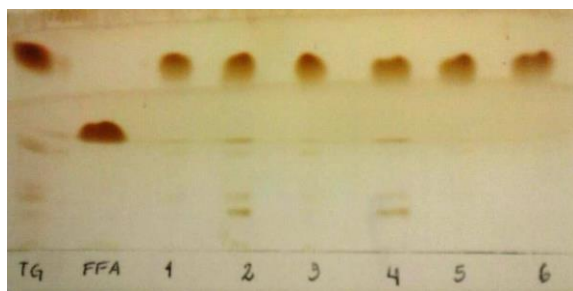


Fig. nº 1

TG = Glicéridos (referencia estándar)  
FFA = Ácidos grasos libres (referencia estándar)

- 1 = Sebos
- 2 = Sebos + Enzima
- 3 = Tejido
- 4 = Tejido + Enzima
- 5 = Tejido Encalado
- 6 = Tejido encalado + Enzima

La composición de los extractos coincide con la de los glicéridos, siendo casi nula la proporción de ácidos grasos libres, se observan pequeñas diferencias entre los extractos, en la parte baja de los glicéridos y que puede ser debido a la pequeña variación del tipo de ácido graso, que observamos en las Tablas N° 2, 3 y 4.

#### 4.3. Tensioactivos

La bibliografía (Palop R. 2000) nos muestra numerosos estudios dedicados al desengrase de cuero ovino; ya que su materia grasa oscila entre 12% en corderos españoles hasta 30% en cordero de Australia y Nueva Zelanda; además la aplicación del proceso de desengrase se realiza sobre piel piquelada y en este estado es obligatorio la utilización de tensioactivos no iónicos.

En el caso de cuero vacuno la bibliografía no es tan abundante, las diferencias con el cuero ovino se derivan de la cantidad de grasa natural y de su distribución en el cuero y desde el punto de vista aplicativo, en cuero vacuno el desengrase se realiza en los procesos de remojo-calero y rendido, es decir a pH alcalino o neutro donde los tensioactivos anfóteros son estables.

Hemos seleccionado un alcohol graso con cuatro grados de oxietilenación y un tensioactivo anionico. (Tabla N° 5)

Muestra nº	TIPO	Moles Oxido de Etileno	HLB
1	Alcohol graso	3	6,9
2	Alcohol graso	5	10,4
3	Alcohol graso	7	12,8
4	Alcohol graso	9	13,3
5	Anfótero		

La metodología seguida (Han Key R. A. et al. 2001) ha consistido en valorar la estabilidad (valores de 0-5) con el tiempo (24 horas) de las emulsiones resultantes de añadir a 1 gr de sustrato, 20 mls. de una solución de tensioactivo al 5% a una temperatura de 22°C.

MUESTRA	1 min	5 min	30 min	60 min	120 min	4 hs	24 hs
SEBO+AGUA	1	1	1	1	1	1	1
SEBO+1	3	3	2	2	2	2	2
SEBO+2	5	4	4	3	3	3	2
SEBO+3	4	4	3	3	3	2	2
SEBO+4	4	4	3	3	3	2	2
SEBO+5	5	5	5	4	4	4	4

Tabla N°6

-La máxima estabilidad se obtiene con el Alcohol graso con 5 MOE y con el tensioactivo anfótero.

MUESTRA	1 min	5 min	30 min	60 min	120 min	4 hs	24 hs
SEBO+ENZIMA+AGUA	2	2	2	1	1	1	1
SEBO+ENZIMA+1	3	3	3	3	3	3	3
SEBO+ENZIMA+2	5	5	4	4	4	3	3
SEBO+ENZIMA+3	4	4	3	3	2	2	2
SEBO+ENZIMA+4	3	3	3	3	2	2	2
SEBO+ENZIMA+5	5	5	5	5	5	5	5

Tabla N°7

-El tratamiento con enzimas del sebo, aumenta las estabilidades de los tensioactivos de manera que el Alcohol graso con 3MOE, tan bien presenta máxima estabilidad.

MUESTRA	1 min	5 min	30 min	60 min	120 min	4 hs	24 hs
TEJIDO+AGUA	1	1	1	1	1	1	1
TEJIDO+1	3	3	2	2	2	2	2
TEJIDO+2	4	4	4	4	4	3	3
TEJIDO+3	3	3	3	3	3	3	3
TEJIDO+4	3	3	3	3	3	3	2
TEJIDO+5	5	5	5	5	5	5	4

Tabla N°8

Las mejores estabilidades, se obtienen con Alcohol graso con 5 MOE y con el tensioactivo anfótero.

MUESTRA	1 min	5 min	30 min	60 min	120 min	4 hs	24 hs
TEJIDO ENZIMA+AGUA	2	2	2	1	1	1	1
TEJIDO+ENZIMA+1	3	3	3	3	3	3	3
TEJIDO+ENZIMA+2	5	5	5	5	5	5	4
TEJIDO+ENZIMA+3	4	4	3	3	3	3	2
TEJIDO+ENZIMA+4	4	4	4	3	3	3	2
TEJIDO+ENZIMA+5	5	5	5	5	5	5	5

Tabla N°9

-El tratamiento con enzimas del tejido, aumenta las estabilidades de los tensioactivos de manera que el Alcohol graso con 3MOE mejora su estabilidad, siendo con el tensioactivo anfótero, con el que mejor resultado se obtiene.

MUESTRA	1 min	5 min	30 min	60 min	120 min	4 hs	24 hs
TEJIDO ENCALADO+AGUA	1	1	1	1	1	1	1
TEJIDO ENCALADO+1	2	2	2	2	2	2	2
TEJIDO ENCALADO+2	5	5	4	4	4	2	2
TEJIDO ENCALADO+3	3	3	3	2	2	2	2
TEJIDO ENCALADO+4	3	3	2	2	2	2	2
TEJIDO ENCALADO+5	5	5	5	4	4	4	4

Tabla N°10

-Las mejores estabilidades, se obtienen con Alcohol graso con 3 MOE y con el tensioactivo anfótero.

MUESTRA	1 min	5 min	30 min	60 min	120 min	4 hs	24 hs
TEJIDO ENCALADO + ENZIMA+AGUA	2	2	2	1	1	1	1
TEJIDO ENCALADO +ENZIMA+1	2	2	2	2	2	2	2
TEJIDO ENCALADO +ENZIMA+2	5	5	5	5	5	4	3
TEJIDO ENCALADO +ENZIMA+3	3	3	3	2	2	2	2
TEJIDO ENCALADO +ENZIMA+4	3	3	3	2	2	2	2
TEJIDO ENCALADO +ENZIMA+5	5	5	5	5	5	5	4

Tabla N°11

-El tratamiento con enzimas del tejido encalado disminuye las estabilidades de las emulsiones con los diferentes tensioactivos en base Alcohol graso Etoxilado; permaneciendo con la máxima estabilidad el tensioactivo anfótero.

#### 5. Conclusiones

5.1. La composición mayoritaria del extracto de sebo y del extracto del tejido vacuno corresponde a glicéridos.

5.2. El tratamiento del extracto de sebo y del extracto de tejido vacuno, con enzimas, cal y sus mezclas hace variar la composición de ácidos grasos y por tanto su punto de fusión.

5.3. El alcohol graso etoxilado con 5 moles de oxido de etileno tiene mayor estabilidad que los de 3,7 y 9.

5.4. La máxima estabilidad y por tanto la máxima eficacia, se obtiene con el tensioactivo anfótero, en los dos substratos (sebo y tejido) y en todas las fases del proceso de Ribera

## 6. Referencias bibliográficas

- 1- Adzet J. M., Química Técnica de Teneria, 223-225, 1991.
- 2- AOAC Fatty Acid in Oils and Fats Preparation of Methyl Ester Boron Trifluoride Method, 15th Edition, AOAC Official Method 969.33, AOAC International, Washington DC, 1990.
- 3- Bligh, E. G., Dyer, W. J. (1959) A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37: 911-917
- 4- Folch, J., Lees, M., Sloane-Stanley, G. H. (1957) A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, 193: 265-275
- 5- Grapone M. A., Propiedades físicas y químicas de las grasas bovinas. Facultad de Química. Montevideo, 349-355, 1991.
- 6- Han Key R. A., Addy U. L., The use and subsequent treatment of surfactants for leather processing, *The Journal of the American Leather Chemist*; Vol. 96, 205-213, 2001
- 7- Manzano G., XXI Congreso IULTCS, Impianto Industriale per la produzione de lipido., 120-125, 1991.
- 8- Palop R., Disminución de la carga contaminante en el desengrase de pieles ovinas., Facultad de Ciencias. Universidad de Barcelona., 2000.
- 9- Ramón M. G., Hidrólisis enzimática de triglicéridos en emulsiones O/W, formulación de tensioactivos. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, 2005.
- 10- Sosa Valenzuela., Contenido en ácidos grasos y conjugados del ácido Linoleico en carnes de bovinos., Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia, Universidad de Veracruzana; Enero 2005.
- 11- Thorstermen T. C., *Practical Leather Technology*, 110-112., 1997.