

Gestión sostenible de la piel: comparación del balance de masas de diferentes tecnologías de curtición al cromo

Dr. Dietrich Tegtmeier¹, Dr. Volker Rabe², Dr. Martin Kleban³, Christopher Tysoe⁴

¹LANXESS Deutschland GmbH, 51369 Leverkusen, Germany, +492143039882, dietrich.tegtmeier@lanxess.com

²LANXESS Deutschland GmbH, 51369 Leverkusen, Germany, +492143052891, volker.rabe@lanxess.com

³LANXESS Deutschland GmbH, 51369 Leverkusen, Germany, +492143031391, martin.kleban@lanxess.com

⁴LANXESS Deutschland GmbH, 51369 Leverkusen, Germany, +4922188853768, christopher.tysoe@lanxess.com

Resumen

La curtición al cromo sigue siendo la tecnología disponible más conocida para estabilizar térmicamente el colágeno, la principal proteína estructural de cualquier piel bovina u ovina. Durante varios años, múltiples estudios de investigación de todos los procesos de curtición mineral han demostrado que el sulfato de Cr (III) funciona mejor debido a dos razones clave:

1. El ion Cr III forma un complejo extremadamente estable con la estructura interna de triple hélice de la proteína, y 2. Se controlan fácilmente los procesos de penetración y fijación que intervienen en la curtición.

Tradicionalmente, los curtidores se han dedicado en primera instancia y de manera bastante lógica en la calidad de la piel wet-blue y crust resultante, diseñando el proceso productivo en consecuencia. Desafortunadamente, este hecho ha provocado, en general, que los procesos de curtido no se optimicen en términos de eficiencia y sostenibilidad. Aproximadamente, solo el 40% de la oferta inicial del material de curtición al cromo (CTM) acaba en el cuero final. El resto (es decir, hasta un 60%) del CTM se elimina con los baños de lavado o bien permanece en los residuos sólidos, principalmente en las rebajaduras. Es posible reciclar la mayor parte

de este "residuo". Los lodos que contienen cromo se pueden eliminar de manera segura, legal y generalmente económica, por lo que esta vía es aceptable desde una perspectiva ambiental. Sin embargo, desde el punto de vista de la sostenibilidad (y probablemente también desde una perspectiva económica a más largo plazo), este interminable "vertido" de recursos finitos necesita ser cuestionado, y cuanto antes mejor.

En el siguiente artículo, se discuten dos alternativas al proceso de curtición al cromo "estándar". La tecnología de alto agotamiento y/o la tecnología de curtición híbrida conducirían no solo a una mejora importante en el balance de masas para el material de curtición al cromo, sino que también conducirían a un beneficio inmediato en términos de la percepción pública del sector de la piel y probablemente también un hecho crítico para el futuro a largo plazo de toda la industria de la curtición.

Palabras clave: cromo, curtición, balance de masas, efluente, residuo, agotamiento.

1. Introducción

La principal etapa "operativa" en la fabricación del cuero es la curtición, ya que estabiliza el

colágeno y convierte químicamente esta proteína en cuero. Debido a las características químicas ideales del cromo en el estado de valencia III, este elemento puede entrar dentro de la estructura de triple hélice del colágeno, donde utiliza su comportamiento especial de formación de complejos y reticulación para estabilizar la matriz proteica. Las dimensiones geométricas del complejo de Cr (III) resultante encajan perfectamente con la estructura proteica 3-D circundante del colágeno. El resultado macroscópico es un aumento significativo del punto de desnaturalización (= temperatura de contracción) del cuero por encima de 100°C que solo se puede lograr con un material de curtición al cromo (CTM), y no se consigue con ningún otro agente curtiente por sí solo. Se necesitaron décadas de investigación para comprender científicamente la química ideal y compleja de la curtición al cromo y se han desarrollado varias teorías que explican los diferentes fenómenos de este paso del proceso. Una famosa teoría es el principio de curtición covalente de los materiales curtientes al cromo (CTM) en el mecanismo de bloqueo del enlace químico (1). Otro hallazgo importante y fundamental es el principio de olación/oxolación de los iones metálicos (2).

1.1. El principio de la olación

Con frecuencia se hace referencia a la reticulación de los CTM, y bastante menos frecuentemente se hace referencia a la olación; fenómeno que corresponde a un tipo de polimerización inorgánica "in situ" (3), pero este concepto sigue siendo fundamental y crítico para comprender el proceso de curtición. A un pH bajo (es decir, "píquel") existen muchos iones metálicos en solución, como complejos de bajo peso molecular que no son reactivos o más bien menos reactivos con el colágeno. A medida que el pH aumenta (es decir, "basificación"), estos complejos empiezan a reaccionar entre sí para formar moléculas más grandes (oligómeros de iones metálicos) con mayor reactividad hacia las subunidades de colágeno, hasta alcanzar un nivel donde éstos se convierten en insolubles. La tendencia consiste en formar moléculas más grandes en lugar de reticular con el colágeno, hasta cierto nivel donde ya no se produce ninguna reacción con la proteína, y la capacidad de conducir dicha situación con los ligandos adecuados depende de la naturaleza del metal. En este caso, solamente el cromo (III) cuenta con un balance correcto

dependiente del pH entre el aumento del peso molecular hasta el tamaño correcto y la reactividad hacia el colágeno, además de dirigir fácilmente este proceso con los ligandos adecuados, como el sulfato o el acetato.

1.2. Otras tecnologías de curtición mineral

Se conoce que otros metales pueden proporcionar un efecto de estabilización sobre la piel, como el aluminio, el zirconio o el hierro; por nombrar los más importantes en orden de poder de curtición. Los efectos de estabilización siguen un mecanismo diferente tal y como se describe en la referencia (1) e incluso el fenómeno de olación/oxolación dependiente del pH (3) tiene características diferentes (desfavorables para la curtición de la piel). Posteriormente, todos estos sistemas alternativos de curtición con metales dan como resultado un punto de desnaturalización más bajo del sustrato resultante. Hasta el momento, no existe ningún agente curtiente de la piel alternativo que cumpla con el perfil único propio de los CTM. Por lo tanto, los sistemas de curtición donde no se utiliza el cromo requieren generalmente de algún tipo de "compensación", especialmente en la fase de recurtición. Estos procesos suelen requerir cantidades adicionales de productos de recurtición convencionales, lo que modifica el perfil de sostenibilidad y el rendimiento técnico y háptico, aunque posibilitan una aplicación de carácter similar a la del cromo.

1.3. Ventajas y desafíos del proceso de curtición al cromo

El proceso de curtición al cromo es el sistema más aplicado, ya que es un proceso relativamente fácil, estable y robusto. Como resultado se obtiene un sustrato de piel seguro a nivel técnico y de alto rendimiento. La velocidad de penetración de los CTM se puede controlar fácilmente a través de simples mediciones e incluso se puede controlar de visualmente. El siguiente paso que implica la reacción de reticulación del cromo con la piel puede controlarse principalmente por el ajuste del pH con agentes de basificación inofensivos. Por lo tanto, alrededor del 85% de la producción mundial de piel manufactura cuero curtido al cromo, siendo ésta la situación durante más de 100 años, y se espera que ésta continúe en el futuro.

Para continuar con el futuro desarrollo de la curtición al cromo, tanto a nivel general y especialmente desde el punto de vista de la sostenibilidad, se requiere prestar atención a

dos aspectos importantes. En primer lugar: aplicar las reglas para evitar la formación de Cr VI en la piel. Segundo: aplicar conceptos que aumenten el grado de utilización de los CTS a fin de mantener la liberación de cromo en los efluentes en un mínimo absoluto.

En lo que refiere al primer aspecto, se han establecido unas reglas claras de proceso que son conocidas como una mejor técnica disponible (3). Prestando mayor atención al segundo tema, es necesario realizar un simple balance de masas para comparar las diferentes alternativas del proceso de curtición al cromo.

2. Balance de masas de diferentes procesos de curtición al cromo

A continuación, se comparan los balances de masas de tres alternativas de proceso distintas de las que se espera obtener, aplicando los menores ajustes en la formulación de recurtición en artículos de piel en crust similares:

1. Curtición al cromo estándar
2. Curtición de alto agotamiento
3. Curtición híbrida: precurtido wet-white con recurtición al cromo de alto agotamiento

2.1. Proceso de curtición al cromo estándar

En una operación de curtición al cromo estándar, la oferta inicial puede llegar hasta 8% de CTM (en relación con el peso de la piel en tripa- Tabla 1), lo que corresponde a una cantidad absoluta de 17-20 kg de Cr₂O₃ sobre 1000 kg de piel tripa. Alrededor del 60% del cromo se fijará químicamente (a través de enlaces covalentes) a la proteína, mientras que aproximadamente el 40% permanece sin fijar (ya sea en el baño o bien en el líquido que

contiene la matriz de piel después de la operación de curtición). Durante los lavados posteriores y las siguientes etapas del proceso (escurrido, recurtición), aproximadamente el 40% del CTM inicialmente ofertado pasará a formar parte del efluente y deberá separarse mediante un tratamiento posterior. En una operación actual de curtición, dicha descarga podría separarse y ser sometida a un reciclado. Sin embargo, se necesitan equipos precisos y controles de calidad adecuados del cromo reciclado para garantizar que la calidad del wet-blue procesado con dicho cromo recuperado es comparable al uso de CTM comercial del proveedor habitual. Si no se recicla el cromo, éste debe depositarse de forma segura y legal en las instalaciones adecuadas, generalmente municipales y acreditadas.

Además, por encima del 20% de la oferta inicial de CTM formará parte de los residuos sólidos como las rebajaduras. La mayoría del cromo en las rebajaduras acabará sin un requisito funcional específico como materia prima básica (por ejemplo, para la construcción o la generación de energía) o terminará de nuevo como residuo en un vertedero.

Teniendo en cuenta estas dos "pérdidas" en un proceso de recurtición convencional, sin recromado adicional; solo alrededor del 40% de la cantidad inicialmente ofertada de CTM terminará finalmente en la piel. De dicho cromo restante en la matriz final de piel, solo una pequeña fracción (en ppm) que no está fuertemente unida a la piel puede extraerse con sudor artificial de la piel crust seca. Esto es lo que generalmente se conoce como la parte de cromo "lixiviable".

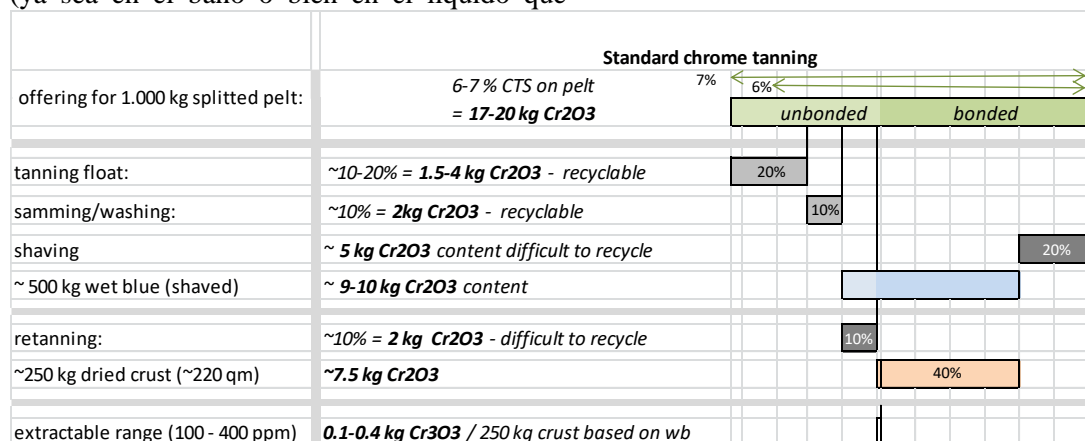


Tabla 1: Balance de masas de un proceso de curtición al cromo estándar

2.2 Procesos de curtición al cromo de alto agotamiento

Como alternativa a los procesos de curtición al cromo estándar, en la Tabla 2 se ilustra el balance de masas de una curtición típica de cromo de alto agotamiento. La sostenibilidad se mejora considerablemente, porque la mayoría del cromo ofertado termina formando parte de la piel. Además, este proceso se puede llevar a cabo con el mismo equipamiento necesario que para una curtición al cromo estándar; sin necesidad de realizar ninguna inversión especial y, en principio, todas las tenerías a nivel mundial deberían poder cambiar su proceso hacia una curtición de alto agotamiento.

Al disminuir la cantidad de cromo en el efluente de la curtición de alto agotamiento, la oferta inicial se puede reducir hasta 4.5-5% (sobre el peso de piel tripa). Este cambio solo representa una reducción de casi una cuarta

parte en el uso de CTM en comparación con el proceso estándar. Mediante la adición de agentes especiales de fijación y agentes de curtición al cromo de alto agotamiento, dicho agotamiento puede mejorar significativamente no solo en la curtición, sino también en el proceso de recurtición. Posteriormente, la cantidad resultante de cromo en el efluente del proceso de curtición es tan baja que la mayoría de los requisitos legales en relación al contenido de cromo en la descarga se pueden cumplir sin ningún problema. Este proceso también da como resultado una puntuación alta en la auditoría del Leather Working Group (LWG), que requiere un consumo mínimo del 97% de dicho producto. La cantidad total de cromo en el cuero final es comparable a la del proceso de curtición estándar. La diferencia clave es que la proporción de cromo no fijado que normalmente se lixivia durante el lavado y termina en el efluente durante el proceso estándar es eliminado de forma efectiva.

	Cr3O3 balance	High Exhaustion Tanning
offering for 1.000 kg splitted pelt:	4 - 5% CTS on pelt = 14 - 16 kg Cr2O3	4.8% ← → bonded
plus High Exhausting Chrome agent incl. samming	<3% = < 0,4kg Cr2O3 - recyclable	
shaving	~ 5 kg Cr2O3 content difficult to recycle	
~ 500 kg wet blue (shaved)	~ 9 kg Cr2O3 content	
plus High Exhausting Rechroming agent	~5% = 0,5-1 kg Cr2O3 - difficult to recycle	
~250 kg dried crust (~220 qm)	~8 kg Cr2O3	
extractable range (100 - 400 ppm)	0,1-0,4 kg Cr3O3 / 250 kg crust based on wb	

Tabla 2: Balance de masas de un proceso de curtición al cromo de alto agotamiento

2.3 Tecnología de curtición híbrida – precurtición wet-white seguida de un re-cromado de alto agotamiento

Con el término "tecnología de curtición híbrida" nos referimos a la combinación de precurtición en húmedo con un agente curtiente sintético. En las tecnologías de curtición wet-white más sostenibles (por ejemplo, en la ref. 3), incluso no hay necesidad de realizar el proceso de piqué. Obviamente, no puede haber cromo en el efluente ni en otros subproductos, como en las rebajaduras; ya que los procesos a llevar a cabo hasta la etapa intermedia de piel wet-white son completamente libres de cromo.

Para obtener un producto intermedio similar a la piel wet-blue, el proceso de recurtición tiene que empezar con una etapa de re-cromado. Se añade un agente de re-cromado de alto

agotamiento, aprox. 5-7% sobre el peso wet-

white rebajado, que se correlaciona con solamente alrededor de 2-2.5 kg de Cr2O3 absoluto sobre 1,000 kg de piel dividida en tripa. (El peso húmedo rebajado contiene aproximadamente el 30-50% del peso inicial de una piel tripa, dependiendo del contenido en agua y del espesor final en el rebajado).

Con un agente de re-cromado de fijación especial, el agotamiento en esta etapa del proceso es extremadamente alto. Cerca del 100% del Cr2O3 de la oferta inicial termina en la piel en crust, con solo una pequeña cantidad de Cr2O3 presente en los baños finales de recurtición. Siendo visible su falta de color, dichos baños son prácticamente incoloros y transparentes. Después del re-cromado, el proceso típico de recurtición orgánica completa el proceso, por lo general con solo

ligeros ajustes en la formulación que son necesarios para lograr una piel crust similar a la conseguida a través de una piel wet-blue convencional.

	High-exhaustion rechroming	
offering for 1.000 kg splitted pelt:	5-7% RC on ca. 2-2,5 kg Cr2O3	
tanning float:		
samming/washing:		
shaving	~1%	
~ 500 kg wet blue (shaved)		
retanning:	< 0.5 kg Cr2O3	
~250 kg dried crust (~220 qm)	ca. 2 kg Cr2O3	

Tabla 3: Balance de masas de un proceso de curtición híbrida – precurtición wet-white seguida de un re-cromado al cromo de alto agotamiento

2.4 Discusión de los tres procesos de curtición al cromo

La comparación de los balances de masa de los tres procesos de curtición muestra que, desde el punto de vista de la sostenibilidad, los dos procesos alternativos sugeridos son más favorables en comparación con el proceso de curtición al cromo estándar. Debido a que hay tantos parámetros que pueden influir en los resultados, como las condiciones locales, las formulaciones, la calidad de la materia prima, las operaciones previas de ribera, etc.; se han utilizado solo cifras aproximadas en los valores del contenido en cromo en los efluentes. Sin embargo, muchos ejemplos llevados a cabo a escala de producción han demostrado que ejecutar un proceso de alto agotamiento ya reduce el contenido en cromo del efluente de tal manera que, en la mayoría de los casos, el efluente puede descargarse directamente a una planta de tratamiento de aguas residuales sin requerir un pretratamiento o separación de cromo previa. En el caso de

los lodos, éstos tienen un contenido de cromo tan bajo que no son considerados como un residuo químico peligroso (de acuerdo con la mayoría de los requisitos legales). Este hecho ya es un logro considerable del proceso.

En nuestra industria de hoy en día todavía existe el problema de las rebajaduras que contienen cromo, lo que concierne a volúmenes masivos de dicho residuo. El único proceso sostenible disponible y más comprometido donde todavía se cuenta con todas las ventajas de un artículo curtido al cromo sin dicho problema es el "proceso de curtición híbrida". Se garantiza un contenido cero de cromo en el efluente y en el subproducto del rebajado durante la operación de precurtición wet-white. Con el uso de un agente especial de re-cromado de alto agotamiento, la piel fijará todos los iones de cromo activos de la oferta añadida de forma virtual; por lo tanto, casi toda la oferta de cromo aplicada terminará en el cuero finalmente vendido, sin generar residuos.

3. Conclusiones

El acero inoxidable se fabrica solamente con cromo, es decir, no hay otro elemento en el sistema periódico que proporcione una estabilización similar del hierro. De forma parecida, en la fabricación de cuero no hay otra posibilidad técnica conocida de estabilizar la proteína tal y como tiene lugar en una piel curtida al cromo. Hay diferentes formas de curtir una piel. Con el fin de luchar por un mejor rendimiento sostenible, se ha demostrado que las dos alternativas propuestas de la curtición al cromo estándar proporcionarían una oportunidad sostenible e interesante: un proceso de curtición al cromo de alto agotamiento que incluye un uso posterior de las rebajaduras, o aún mejor: un proceso de precurtición de piel wet-white un posterior rebajado y un re-cromado de la piel rebajada. En ambos casos, se mejoraría el balance de masas global de todos los materiales. En función de los ajustes en el proceso de re-curción, incluso la piel crust resultante sería comparable en los tres artículos.

Referencias:

1. A.D. Covington *et al.*, World Leather, October/November 2010.
2. Helm, L. and Merbach, A. E., "Inorganic and Bioinorganic Solvent Exchange Mechanisms", Chem. Rev., 2005, 105, 1923-1959. [doi:10.1021/cr030726o](https://doi.org/10.1021/cr030726o).
3. Holleman, A. F.; Wiberg, E. "Inorganic Chemistry" Academic Press: San Diego, 2001. [ISBN](https://www.isbn-international.org/product/9780123746641)

- [0-12-352651-5](#).
4. CADS – Der Leitfaden für Lederhersteller / Guiding principles for leather manufacturer;
www.cads-shoe.com
 5. N. Brinkmann, J. Reiners, D. Tegtmeier, C. Tysoe,, IULTCS Congress 2011, Istanbul