

agosto 1981

recirculación de baños en la cur- tición de cueros ovinos con lana

ing. quím. m. bello

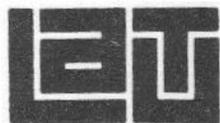
ing. quím. j. fontana

ing. quím. r. l. boccone

monografías tecnológicas

serie cueros

11



Laboratorio Tecnológico del Uruguay

RESUMEN

Se ensayó un método de reutilización directa de los baños de piquelado y curtido en la fabricación de cueros ovinos con lana. Ambas operaciones se llevaron a cabo por separado utilizando batanes, estando el baño de piquelado compuesto por una mezcla de ácidos sulfúrico y fórmico, y el de curtido por sulfato básico de cromo, un curtiente de aluminio y un agente sintético de engrase. Este sistema fue operado durante 12 ciclos, comprobándose que las concentraciones residuales de los distintos componentes del baño de curtido eran aproximadamente constantes en todos los ciclos. La calidad de los cueros obtenidos fue similar a la correspondiente al proceso normal. Este método permite un importante ahorro de productos químicos (70 o/o en el caso del sulfato de cromo) y reduce además el volumen y la contaminación de las aguas residuales.

SUMMARY

A method was tested involving direct re-use of pickling and tanning liquors during woolly sheepskin processing. Both re-cycling operations were carried out separately using paddle vats, the pickling bath being composed of a mixture of sulfuric and formic acids, and the tanning bath of basic chromium sulfate, a synthetic fatliquor and an aluminium tanning agent. This system was operated for 12 cycles, showing that residual concentrations of the different components in the bath remained approximately constant along successive runs. Leather quality was similar to that obtained by the standard process. This procedure allows for important savings in chemicals (70 o/o in the case of chromium) and reduces volume and pollutive charge of tannery effluents.

1.0 INTRODUCCION

La recuperación de los baños de curtido usados ha despertado desde hace tiempo el interés de los investigadores y técnicos vinculados a la industria del cuero. En efecto, buena parte del sulfato de cromo y otros productos químicos permanece aún en el baño una vez terminada la curtición, y es eliminada junto con los efluentes de la curtiembre. Esto trae aparejado una pérdida de recursos y además provee de una fuente de contaminación que se agrega a la generada por el resto de los procesos. El problema se agrava a medida que se eleva el precio de los productos químicos, y que se hacen más estrictas las disposiciones relativas a la descarga de aguas residuales en los colectores o en el medio natural, haciendo cada día más necesaria la búsqueda de soluciones.

La reutilización directa del baño usado, luego de ajustados los distintos parámetros (volúmen, pH, concentración) a sus valores originales, aparece como la alternativa más sencilla desde el punto de vista tecnológico, y también como la más económica.

Sin embargo, no es evidente a priori que un procedimiento de este tipo sea viable. En efecto, es bien conocido el hecho de que los complejos de cromo sufren modificaciones químicas durante la basificación, debidas al aumento de pH del baño. Los complejos más básicos así formados tienen tendencia a reaccionar entre si formando moléculas más grandes, de acuerdo con el fenómeno conocido como "envejecimiento" de los baños de cromo. Es necesario conocer, por lo tanto, si estos compuestos presentes en el licor residual tienen las mismas aptitudes curtientes que las sales de cromo nuevas.

Una serie de investigaciones llevadas a cabo en Australia proporciona importantes conclusiones en este sentido. (1) Mediante técnicas especiales se estudió la evolución de la distribución de pesos moleculares de los complejos de cromo a lo largo del curtido, comprobándose que dicha distribución en los baños residuales era similar a la correspondiente a los licores iniciales, de manera que la piel era capaz de fijar complejos provenientes de toda la gama de pesos moleculares y repartición de cargas presentes durante el curtido. Posteriormente los mismos investigadores realizaron ensayos de recirculación de baños de cromo aplicados a la curtición de vacunos, constatando que no se producía un aumento progresivo en la concentración de cromo residual a lo largo de los ciclos, lo cual sería de esperar en caso de aparición de complejos inactivos. Durante estas experiencias se estudió también el problema de las sales disueltas en el baño recirculado. La propiedad que controla el grado de hinchamiento de la piel es la actividad iónica del baño, que a su vez depende de la concentración total de iones presentes en el mismo. A medida que progresa la recirculación se produce un aumento en la concentración de sulfatos, provenientes de la sal de cromo de reposición y del ácido sulfúrico eventualmente agregado para corregir el pH. Correspondientemente disminuye la concentración de cloruros debido a la absorción por parte de la piel y a la inevitable pérdida de volumen de baño en cada ciclo. Se comprobó que por coincidencia, las densidades de soluciones de cloruro y sulfato de sodio son casi idénticas a actividad iónica equivalente, por lo cual basta con controlar la densidad del baño recirculado para obtener el mismo control del hinchamiento que en el proceso normal.

2.0 LA CURTICION DE LANARES

Los resultados de las investigaciones mencionadas son aplicables, en principio, a la curtición de cualquier tipo de piel. Sin embargo, para lograr un eficaz proceso de recirculación será necesario estudiar cada caso por separado. El que nos ocupa en este trabajo, es decir el caso de la fabricación de cueros ovinos con lana, presenta características únicas que merecen un tratamiento particular.

En primer lugar, el curtido de pieles lanares se realiza en la mayor parte de los casos en batán, a los efectos de preservar la lana contra un excesivo trabajo mecánico que podría conducir al afieltramiento de la misma. Como es sabido, la eficiencia de dicho equipo es muy inferior a la del fulón, debido precisamente a una acción mecánica más débil y al uso de relaciones de baño mucho mayores (15 - 30 l de agua por kg de cuero contra 0.5 a 1 l por kg de cuero en el caso de curtición de vacunos en fulón). Como consecuencia, la penetración del licor curtiente en la piel es más lenta (agravado por otra parte por la presencia de la lana que impide la penetración por el lado de la flor), y además el agotamiento del baño es sensiblemente menor. Mientras que en el fulón se consume el 70 a 80 o/o del sulfato de cromo puesto en juego, en el batán la cifra se reduce al 10 a 20 o/o. Por lo tanto, en un sistema recirculatorio, la reposición de curtiente será muy pequeña y el baño se irá concentrando rápidamente en sales de cromo envejecidas. En esas circunstancias existiría la posibilidad de aparición de complejos inactivos que no hubieran tenido ocasión de formarse con una renovación mayor del baño, como sucede en el caso de la recirculación en fulón.

Otra característica propia de la curtición de lanares consiste en que se realiza un engrase en el propio baño de cromo, generalmente con aceites sintéticos resistentes a los electrolitos, ya que se practica inmediatamente después un secado intermediario. Frecuentemente se agregan también otros curtientes además del cromo, fundamentalmente sales de aluminio, con el propósito de mejorar el afelpado. Por lo tanto, si se desea reutilizar un baño de este tipo, será necesario determinar la evolución de estos componentes adicionales en los licores residuales correspondientes a los diferentes ciclos, y también si los mismos son absorbidos en la misma medida por la piel en los respectivos baños reconstituidos.

Con el propósito de esclarecer estas interrogantes se llevó a cabo una serie de ensayos de recirculación de baños correspondientes a la fabricación de cueros ovinos con lana, comparando las características químicas y físicas de los cueros resultantes con las correspondientes a los obtenidos mediante el proceso normal. Se detallan a continuación las experiencias realizadas así como los resultados de las mismas.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES

Los cueros utilizados fueron capones secos de procedencia nacional (zona nordeste) con una altura de lana de 25 a 30 mm y un peso promedio de 1,8 kg, provenientes de animales de razas Corriedale e Ideal.

El baño de curtido se constituyó con sulfato de cromo básico en polvo

(25 o/o Cr_2O_3 , 33° Sch.) y triformiato de aluminio (23 o/o Al_2O_3). Como engrasante se utilizó una parafina parcialmente sulfoclorada (80 o/o de materia activa) resistente a los electrolitos.

3. 2 METODO

Se trabajó con lotes de 20 cueros cada uno, utilizando batanes de 1400 l de capacidad en todos los casos. Por lo tanto, la relación de baño empleada (1:40 aproximadamente) fue algo mayor que la usual. Dado que en cualquier caso el exceso de curtientes es muy grande, este factor no afecta los resultados de la experiencia dentro de los márgenes citados, salvo en lo que respecta al agotamiento porcentual del baño, que disminuye correspondientemente con el aumento de la flota. En ensayos de curtido realizados en las mismas condiciones pero con una flota 1:20, se observaron agotamientos dobles exactamente de los obtenidos con la relación 1:40, para todos los componentes del baño, lo cual confirma que la velocidad de absorción y fijación de los mismos no es afectada dentro de dichos límites.

El procedimiento de fabricación empleado fue el siguiente:

3. 2. 1 REMOJO

Las pieles fueron remojadas durante 72 horas con 1 g/l de un agente de remojo no iónico y 0,2 g/l de un producto antiséptico, renovando el baño cada 24 horas. Se efectuó un lavado mecánico de la lana a las 24 horas, y 2 descarnados a las 48 y 72 horas respectivamente. Previo al piquelado, las pieles fueron centrifugadas con el propósito de incorporar la menor cantidad de grasa natural posible a dicho baño.

3. 2. 2 PIQUELADO

Un método de recirculación que ha sido empleado con éxito en la curtición de cueros vacunos consiste en el uso del baño de cromo agotado como base de preparación del baño de piquelado. Antes de ponerlo en contacto con las pieles, el baño es reforzado mediante la adición de la cantidad de ácido empleado normalmente para el piquelado. El pH muy bajo así obtenido evita una excesiva fijación del cromo residual (que en ese caso constituye un 25 o/o aproximadamente de la cantidad inicial) en las capas externas de la piel. Luego de proceder al piquelado durante el tiempo deseado, se agrega directamente la cantidad de reactivo de cromo calculado para llevar la concentración total a la requerida para el comienzo del curtido.

Este método no parece ser aconsejable en nuestro caso, dado el alto contenido en cromo del licor residual. Por lo tanto, dado el interés en recuperar el baño de piquelado, se optó por recircularlo separadamente. Este se compuso inicialmente por 60 g/l de NaCl, 1 g/l de ácido fórmico y 0,75 g/l de H_2SO_4 (pH 2.5). Las pieles permanecían en el baño durante la noche y luego descansaban 72 horas en el caballete. En el baño residual se determinaba densidad, y formiatos. Antes de introducir un nuevo lote, se ajustaba la densidad mediante el agregado de sal. Una hora después se agregaba la cantidad necesaria de ácido fórmico (0,2 g/l aproximadamente) y se ajustaba el pH con ácido sulfúrico al valor inicial de 2.5 (alrededor de 0,7 g/l).

3. 2. 3 CURTIDO

El baño de curtido se compuso inicialmente de 60 g/l de NaCl, 10 g/l de la sal de cromo, 5 g/l de la sal de aluminio y 5 g/l del aceite sintético, con una temperatura del líquido de 35°C. Los cueros permanecían durante la noche en el baño y se basificaban al día siguiente con 1 g/l de NaHCO₃ hasta pH 3.8 – 4.0, durante 4 horas. Luego de permanecer nuevamente durante la noche en el baño basificado, se extraían descansando en caballete 48 horas, para ser luego centrifugados y secados.

En el baño residual se determinó cada vez densidad, Cr₂O₃, Al₂O₃ y materia grasa. Previo a la introducción de una nueva partida, se corregía el volumen total y la densidad del baño y se ajustaba la temperatura con vapor vivo. Seguidamente se ajustaba el pH a 2.5 agregando H₂SO₄ (aproximadamente 1 g/l). Una hora después de sumergir los cueros en el baño, se agregaba el faltante de sales de cromo y aluminio, y dos horas más tarde el engrase.

3. 2. 4 TRATAMIENTOS POSTERIORES

A los efectos de observar posibles diferencias debidas a la recirculación, se procesaron conjuntamente cueros provenientes de todos los ciclos de la siguiente manera:

Los cueros curtidos, secos y palizonados fueron desengrasados con percloroetileno en una máquina desengrasadora Böwe P 360. Luego de ser sometidos a las operaciones mecánicas corrientes sobre lana y carne, fueron recurtidos con 5 g/l de un curtiente mixto cromo-sintético (12o/o Cr₂O₃), y teñidos, la lana con colorantes complejo-metálicos 1:2, y el cuero con colorantes ácidos.

3. 2. 5 ANALISIS

Ya fueron enumeradas las determinaciones realizadas en los baños residuales. Previo a la extracción de las muestras para análisis en el baño de curtido, se eliminó mediante un filtro de tela el aceite desemulsionado que flotaba en la superficie del batán luego de un reposo de 24 horas.

De cada lote de cueros palizonado y sin desengrasar se extrajeron muestras de las zonas de la cabeza, flancos y cola, en las cuales se determinó Cr₂O₃, Al₂O₃ y materia grasa. Sobre muestras extraídas de la región de la cola, estadísticamente representativa del total del cuero en cuanto a sus propiedades físico-mecánicas, (2) se determinó resistencia a la tracción y elongación a la rotura (IUP/6), resistencia al desgarramiento (IUP/8) y resistencia a la rotura de flor (IUP/9).

4. 0 RESULTADOS

En base al método anteriormente descrito, se realizó una serie de 12 ciclos en total (o sea 11 recirculaciones) lo cual abarcó un período de 3 meses. Posteriormente se llevó a cabo un ciclo adicional con baños nuevos, en las mismas condiciones que los anteriores, a los efectos de obtener un mayor número de datos sobre el proceso normal con fines comparativos.

El sistema fue operado sin mayores contratiempos, recuperándose al fin de cada ciclo aproximadamente el 90 o/o del volúmen total inicial de cada baño. La densidad del baño de piquelado debió ser corregida en los ciclos 4, 7 y 10, mediante el agregado de 4g/l de sal. En el caso del baño de curtido, la densidad se corrigió automáticamente con la reposición de productos, por lo cual no hubo necesidad de agregados extra de sal.

La composición de los baños residuales de curtición se muestra en la Tabla I.

T A B L A I

Composición de los baños residuales de curtición

Ciclo	Densidad	pH	Cr ₂ O ₃ g/l	Al ₂ O ₃ g/l	Materia grasa g/l
1	1,050	3,90	2,12	0,90	2,51
2	1,050	3,90	2,28	0,94	2,12
3	1,051	3,90	2,26	0,92	2,87
4	1,049	3,85	2,28	0,95	2,49
5	1,049	3,85	2,10	0,85	2,02
6	1,049	3,80	2,21	0,91	2,08
7	1,051	3,90	2,25	0,86	2,69
8	1,052	3,90	2,25	0,94	2,46
9	1,053	3,90	2,30	0,89	3,03
10	1,052	3,90	2,24	0,95	2,99
11	1,052	3,90	2,21	0,94	2,84
12	1,051	3,80	2,32	0,86	2,67

La composición final es aproximadamente constante en todos los ciclos. La mayor dispersión observada en el contenido de materia grasa se debe a que la cantidad de aceite separado en la superficie del batán luego de cada ciclo no era constante, dependiendo de factores externos.

Como puede apreciarse en esta tabla, el contenido final en Cr₂O₃ es sensiblemente constante en todos los ciclos. No se aprecia por otra parte un aumento significativo en el porcentaje de materia grasa en los sucesivos baños residuales. La dispersión relativamente grande de los datos se debe a que la proporción de aceite desmenuado en cada ciclo no fue la misma, dependiendo de factores externos poco controlables (temperatura ambiente, tiempo de reposo del baño entre ciclos, etc.). El contenido final de Al₂O₃ permaneció también aproximadamente constante, como surge de la tabla.

Todos estos datos apoyan la conclusión de que los baños recirculados se comportaron en forma similar al baño inicial en cuanto a la absorción por parte de la piel de los distintos componentes del mismo.

En la Figura I aparecen representados graficamente los datos correspondientes a la Tabla I.

FIGURA I

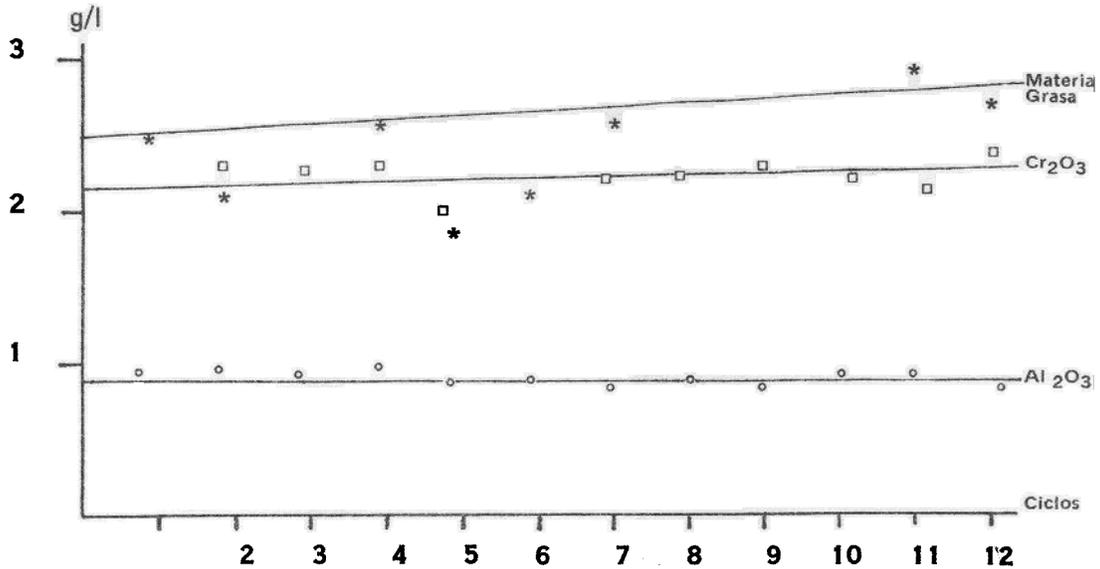


Figura I: Concentraciones de Cr₂O₃, Al₂O₃ y materia grasa en los baños residuales de curtido.

En la Tabla II se muestran los resultados de los análisis químicos efectuados a los cueros provenientes de los ciclos 1 al 12.

TABLA II

Datos Analíticos de los cueros obtenidos por recirculación

Cic.	CENIZAS (o/o)			Cr ₂ O ₃ (o/o)			Al ₂ O ₃ (o/o)		Materia Grasa (o/o)		
	Cabeza	Flanco	Cola	Cabeza	Flanco	Cola	Cabeza	Flanco	Cabeza	Flanco	Cola
1	5,44	7,61	6,36	2,35	2,65	2,82	1,01	0,76	16,8	16,3	20,6
2	7,89	6,97	7,21	2,98	3,34	3,40	0,84	0,84	17,2	16,3	22,6
3	6,41	7,40	9,97	2,70	3,12	3,87	1,42	0,86	17,1	10,9	26,4
4	8,47	10,36	7,74	3,15	4,49	3,42	0,95	1,10	22,4	12,8	21,9
5	4,52	4,80	5,84	2,54	3,15	2,92	0,74	1,10	17,3	16,2	23,1
6	4,10	5,36	5,75	2,45	2,99	2,99	0,62	0,58	16,2	15,2	21,7
7	5,62	7,39	7,08	1,99	2,24	2,94	1,11	0,91	19,9	15,4	17,1
8	5,10	5,97	6,11	2,51	2,78	2,73	0,70	0,93	20,2	15,9	22,7
9	5,62	6,08	6,94	2,15	2,86	2,66	1,11	1,12	19,2	18,5	21,5
10	7,93	5,17	7,63	2,33	2,53	2,95	1,63	0,88	23,6	22,1	26,5
11	5,99	6,99	7,41	2,09	2,13	2,65	0,97	0,92	23,8	16,4	22,5
12	6,89	6,52	5,92	2,12	2,34	1,89	0,74	0,60	15,6	24,3	21,3

NOTA: Los porcentajes de cenizas, Cr₂O₃ y Al₂O₃ están calculados en base seca y desengrasada a los efectos de una mejor comparación. El porcentaje de materia grasa es en base seca.

Del exámen de la referida tabla, no surgen variaciones sustanciales en la composición química de los distintos lotes, lo cual tiende a confirmar las apreciaciones enunciadas en cuanto al similar comportamiento de los baños.

Los mismos comentarios son aplicables a los resultados de los ensayos físico - mecánicos, que se ilustran en la Tabla III. Los datos correspondientes al ciclo No.1 se obtuvieron promediando los resultados provenientes de los dos ensayos realizados con baño nuevo. En la comparación de los valores correspondientes a los cueros "recirculados" con los obtenidos a partir de los cueros curtidos en baño nuevo, no aparecen diferencias estadísticamente significativas en ninguno de los lotes. En consecuencia, las propiedades físico - mecánicas no parecen ser afectadas por el proceso de recirculación.

T A B L A III**Propiedades físico - mecánicas**

Ciclo	Resistencia a la Tracción (kg/cm ²)	Elongación a la Rotura (o/o)	Resistencia al Desgarro (kg/cm)	Lastómetro		
				Espesor (mm)	D LRF (mm)	CLRF (kg)
1	146	55	46	1,17	9,6	20
2	138	69	37	1,21	10,8	20
3	113	71	31	1,08	10,3	16
4	159	68	41	1,23	12,0	26
5	146	68	42	1,24	9,6	16
6	141	70	45	1,06	9,7	18
7	138	62	40	1,25	10,4	22
8	157	66	47	1,26	12,1	25
9	149	59	40	1,33	10,2	17
10	138	68	36	1,33	10,8	18
11	132	61	41	1,12	10,6	21
12	135	66	38	1,15	9,1	15

D LRF: Distensión del lastómetro a la rotura de flor.

CLRF: Carga del lastómetro a la rotura de flor.

Los datos de los ciclos 2 al 12 corresponden a muestras extraídas de 5 cueros de cada lote. Los valores del ciclo No.1 fueron obtenidos a partir de 15 cueros tomados de las dos corridas realizadas con baño nuevo.

Los cueros que fueron procesados y terminados de acuerdo con lo indicado en el apartado "Tratamientos Posteriores", fueron examinados por técnicos pertenecientes a distintas curtiembres lanares. No se observaron diferencias de orden cualitativo entre los cueros provenientes de los distintos lotes. Tampoco se apreciaron diferencias de tono (tanto en la lana como en cuero) ni manchas atribuibles al proceso de recirculación.

5.0 CONCLUSIONES

El presente trabajo muestra que es posible reutilizar directamente el baño de curtido en la fabricación de cueros ovinos con lana. La calidad de los cueros obtenidos durante los ensayos puede considerarse pareja en todos los aspectos, y similar a la del proceso normal.

Los controles a efectuar durante la operación de un sistema de este tipo se reducen al análisis de densidad, y concentraciones de Cr₂O₃, materia grasa y AL₂O₃ (en caso de ser utilizado) en los baños residuales de curtido, y al control de la densidad y la concentración de formiatos en los baños residuales de piquelado. Por otra parte no es imprescindible que estas determinaciones sean realizadas todos los ciclos. En efecto, ya que los porcentajes de agotamiento son aproximadamente constantes, bastará con realizar los análisis correspondientes cada 2 o 3 ciclos, agregando en los restantes las cantidades de reposición calculadas teóricamente.

El monto de las inversiones a realizar no es elevado y se ve rápidamente amortizado por el consiguiente ahorro de productos químicos. Como ejemplo, si suponemos una recuperación del 85 o/o del volumen total del baño en cada ciclo, el ahorro de sal de cromo se sitúa en un 70 o/o aproximadamente. Dicho de otro modo, el proceso de recirculación insumirá solamente el 30o/o del cromo empleado en el proceso normal. En las mismas condiciones el consumo de sal de aluminio bajará al 25 o/o y el de aceite engrasante al 75 o/o

Como ventaja adicional debe mencionarse la eliminación de un importante volumen de baños residuales en la descarga, gracias a lo cual el tratamiento de los efluentes de la curtiembre se verá sumamente simplificado.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Davis and Scroggie, J. Soc. Leath. Technol. Chem., 57, 1973, 13.
Davis and Scroggie, id., 57, 1973, 35.
Davis and Scroggie, id., 57, 1973, 53.
Davis and Scroggie, id., 57, 1973, 81.
- 2 Boccone, Fontana and Kamp, J. Soc. Leath. Technol. Chem.,
62, 1978, 128.

MONOGRAFIAS PUBLICADAS

SERIE CUEROS

- 1.- *Estudio de la relación existente entre las cargas de rotura del cuero medidas con el dinamómetro y el lastómetro. R. L. Boccone, J. A. Fontana, G. Kamp. Enero 1977.*
- 2.- *Distribución de propiedades medibles con el lastómetro en cueros softy para calzados. R. L. Boccone, J. A. Fontana, G. Kamp. Febero 1977.*
- 3.- *Modificaciones en el curtido de cueros bovinos para **vestimenta que mejoran la resistencia al desgarro.** - R. L. Boccone, J. Fontana. Febrero 1979.*
- 4.- *Factores que influyen en la resistencia al desgarro de cueros bovinos para vestimenta. R. L. Boccone, J. Fontana. Marzo 1979.*
- 5.- *Terminación de cueros ovinos con lana. - R. L. Boccone, J. Fontana. Agosto 1979.*
- 6.- *Estudio de la influencia de la relación resina-pigmentos sobre propiedades de la terminación. R. L. Boccone, J. Fontana. Setiembre 1979.*
- 7.- *El desengrase de cueros ovinos. - R. L. Boccone, J. Fontana, M. Bello. Mayo 1980.*
- 8.- *Influencia de ciertas variables de fabricación en el proceso de pegado de fondos en la fabricación de calzados. J. Fontana, M. Bello, R. L. Boccone. Diciembre 1980.*
- 9.- *Estudios de adherencia de terminaciones: efecto del uso de profundos. - R. L. Boccone, J. Fontana, M. Bello. Mayo 1981.*
- 10.- *Estudio de adherencia de terminaciones: efecto de la fijación nitrocelulósica. - R. L. Boccone, J. Fontana, M. Bello. Junio 1981.*

IMPRESORA HAEDO

DEP. LEGAL 164.123/81

LABORATORIO TECNOLOGICO DEL URUGUAY (LATU)

DIRECCION: GALICIA 1133

TELEFONOS: 98 44 32 y 90 63 86

MONTEVIDEO — URUGUAY
