

Recuperación de Sales de Cromo a partir de la Raspa y su Aplicación en el Curtido de Pieles

Investigación

Dra. Anayansi Estrada Monje*, Dr. Juan Roberto Herrera Reséndiz¹, Ing. Raúl Hernández Moreno² y M. C. Alfredo Rosas Barajas³.

*CIATEC, A. C. Omega 201, Fracc. Industrial Delta, CP 37545, León, Guanajuato, México. E-mail: aestrada@ciatec.mx, Tel: (477) 7 10 00 11, Fax (477) 7610913. ¹AP Resinas, S.A. de C. V. Calle norte 4 No. 3 nuevo Parque industrial, C.P. 76809, San Juan del Río, Querétaro. E-mail: jrherrera@hotmail.com, ²CIATEC, Omega 201, Fracc. Industrial Delta, CP 37545, León, Guanajuato, México. E-mail: rhernand@ciatec.mx ³CIATEC, Omega 201, Fracc. Industrial Delta, CP 37545, León, Guanajuato, México. E-mail: arosas@ciatec.mx

Resumen

En el presente proyecto se investigaron las condiciones experimentales para recuperar sales de cromo a partir de raspa (residuos sólidos de la piel curtida) mediante el tratamiento ácido de la torta cromada y una posterior neutralización con una base fuerte. Se determinaron las condiciones óptimas del proceso para obtener la sal de cromo y una vez obtenida se probó su eficiencia a nivel piloto como sal curtiente en un proceso de curtido de piel. Los resultados muestran que la sal recuperada tiene potencial para utilizarse como agente curtiente.

Palabras clave: Recuperación de cromo, agente curtiente, raspa, curtido.

Abstract

Experimental conditions to recover chromium salts from the leather shavings were investigated in this project. The salt was recovered by an acid treatment of the chromium cake and its later neutralization with a strong base. Process optimal conditions for the salt recovery was determinate, once the salt was recovered its efficiency as a re tannery agent on a pilot level was tested.

Key words: Chromium recovery, tanned agent, chromium shavings, leather wastes, tannery.

Introducción

El curtido es el proceso principal mediante el cual la piel es protegida contra algunos efectos ambientales como la degradación microbiológica, el calor y la humedad. En dicho proceso se estabiliza el colágeno utilizando un agente tanino adecuado, algún mineral o una sustancia vegetal y un aldehído.

El proceso de estabilización del cuero mencionado, genera una cantidad mayor de sub-productos y desperdicios que la cantidad de piel curtida que se obtiene; por ejemplo, una tonelada de piel salada produce solo 200 Kg de piel curtida pero más de

600 Kg de sub-productos y desechos sólidos. Se ha establecido que aproximadamente un 40 o 50% de las pieles y cueros se pierde en la operación de raspado, por lo que cantidades considerables de los químicos utilizados en el proceso de curtido se quedan en los desperdicios sólidos y líquidos junto con los desperdicios de las pieles procesadas. A los residuos sólidos generados en el proceso de raspado de cuero se les llama raspa y en el caso de cueros curtidos al cromo, raspa cromada. En éste sentido se sabe que del total de sales de cromo utilizadas en el proceso de curtido solo el 60 % reacciona con la piel y el otro 40% permanece en los residuos sólidos y se desecha en las soluciones de curtido, lo que provoca una gran contaminación ambiental.

El objetivo del presente proyecto es obtener una sal de cromo a partir de la raspa de piel curtida con cromo (raspa cromada), caracterizar la sal obtenida y utilizarla como sal curtiente en un proceso de curtido de piel a nivel piloto. En el presente documento se encuentran los resultados obtenidos del desarrollo del proyecto realizado en el CIATEC, A. C apoyado por el Fondo Mixto de Fomento a la Investigación Científica y Tecnológica del estado de Guanajuato con número de convenio 07-01-A-011.

Fundamentos teóricos

En años anteriores se ha demostrado que es posible aislar productos proteínicos de la raspa cromada utilizando una proteasa alcalina. Este proceso se ha utilizado con algunas modificaciones, aunque la mayoría de las investigaciones se han llevado a cabo a nivel laboratorio y sólo en algunos casos a nivel piloto o industrial. En estas investigaciones se ha evaluado la calidad del material proteico obtenido pero no se ha descrito con suficiente detalle el tratamiento que se hace al subproducto de estos procesos que contiene sales de cromo llamada torta de cromo o torta cromada. Cabe mencionar que una proteasa alcalina es una enzima que acelera la degradación de las proteínas en

fragmentos más simples. Así, una enzima proteolítica o proteasa contribuye a la degradación de las proteínas en fragmentos menores.

En este sentido se debe poner especial atención en los beneficios económicos que se pueden obtener al reutilizar los residuos del proceso de descomposición hidrolítica de la raspa. Para este propósito se han realizado estudios enfocados a las diversas formas de recuperar o reciclar el cromo contenido en los desechos sólidos [1-5].

En algunos de estos estudios se ha establecido que la concentración de cromo de las tortas obtenidas como subproducto, es adecuada para su reutilización en la industria curtidora, pero no se han realizado pruebas utilizando las sales recuperadas en el curtido de pieles.

Durante el procesado de la piel, aparte de los compuestos contaminantes que se vierten en el desagüe, también se generan desechos como proteínas no curtidas y desechos sólidos; mientras las proteínas no curtidas se utilizan para la producción de gelatinas y adhesivos, los otros desechos generalmente se disponen en los rellenos sanitarios o se eliminan mediante incineración. Sin embargo, en el caso de la incineración se generan sustancias tóxicas solubles que causan serios problemas ambientales en el aire, el suelo y el agua al convertirse el cromo (III) en una sal más soluble de cromo (VI). Algunos autores han verificado esta conversión durante el tratamiento térmico de los residuos municipales [6-7].

La raspa constituye el 75% de los desechos sólidos que contienen cromo. La mayoría de estos desechos son depositados en tiraderos, pero no en todos los países aceptan esta disposición debido al contenido de cromo. La recuperación del cromo de estos desechos es necesaria no sólo por el aspecto ambiental, sino también por el aspecto económico. En el contexto anterior, es de suma importancia encontrar metodologías que permitan la recuperación del cromo de los desechos sólidos de la curtiduría, de tal manera que permitan la disposición de los mismos en los tiraderos, sin efectos adversos en el medio ambiente o la reutilización de dicho cromo en el mismo proceso de curtido.

Materiales y métodos

La raspa utilizada en este estudio fue cortesía de la curtiduría CONCURMEX (León, Guanajuato, México) y se utilizó tal y como llegó. A continuación se enlistan los reactivos utilizados para realizar la hidrólisis alcalina de la raspa cromada y el procedimiento para llevarla a cabo.

Ácido sulfúrico 98% de pureza (Aldrich)
Hidróxido de sodio en hojuelas (Aldrich)

Enzima proteolítica concentrada (Biotecsa)
Hidróxido de sodio en hojuelas (Aldrich)
Carbonato de calcio (Aldrich)
Óxido de magnesio (Aldrich)
Ciclohexilamina (Aldrich)
Agua destilada

Se colocaron 250 g de raspa en un vaso de precipitados de 1 L. Se realizó la hidrólisis de la raspa en condiciones alcalinas utilizando hidróxido de sodio, carbonato de calcio y ciclohexilamina por un periodo de 4 horas a 70 °C. Posteriormente se adicionó una enzima proteolítica concentrada y la reacción procedió por 4 horas más a 50 °C. Este procedimiento permitió la obtención de un material proteico libre de cromo y como subproducto una torta de cromo obtenida mediante la filtración del producto hidrolizado. Posteriormente, se colocaron 250 g de torta de cromo en un vaso de precipitados de 4 L, se agregó agua y 23 % de ácido sulfúrico al 98 %; posteriormente se agregó 6.6 % de hidróxido de sodio al 50% y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación mecánica a 60 °C por 30 min. Se agregaron de 0.3 a 0.6% de hidróxido de sodio y la reacción se mantuvo con agitación mecánica durante 30 min. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente por 12 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla se filtra y se separan los residuos orgánicos. La solución se calienta después lentamente hasta 35 °C con agitación mecánica. Posteriormente se realizó la basificación mediante el procedimiento que se describe más adelante.

Para realizar el estudio cinético se colocó una masa conocida de raspa en un reactor y 1.5 L de agua. La temperatura se mantuvo constante a 70 °C con agitación de 250 rpm. Una vez estabilizada la temperatura se alcalinizó el medio agregando NaOH, MgO y una amina de bajo peso molecular. Esta etapa de reacción es de aproximadamente 4 horas. Posteriormente se ajustó la temperatura a 50 °C y se agregó una enzima con actividad proteolítica, la reacción se mantuvo bajo estas condiciones por 3 horas. Se tomaron muestras para determinar el grado de hidrólisis cada 20 min de reacción durante todo el proceso. Cada muestra se filtró al vacío y el filtrado se recuperó para determinar nitrógeno amínico y nitrógeno total.

Resultados y discusión

Caracterización de la materia prima

En la Tabla I se presentan los resultados de la caracterización de la materia prima que se utilizó para

la obtención del hidrolizado proteico y la sal de cromo recuperada (Salrec). Se analizaron cuatro muestras de raspa de la misma tenería.

Tabla I. Caracterización de la raspa

Análisis	Resultado			
	I	II	III	IV
Humedad (%)	47.3	44.9	50.1	46.7
Nitrógeno (%)	15.3	14.4	15.3	14.7
Proteínas (%)	85.9	80.9	85.9	82.6
Oxido de cromo (%)	4.0	3.8	3.6	3.7
Cenizas totales (%)	9.5	9.4	9.4	8.2
Grasas extraíbles (%)	1.2	1.6	1.0	5.3

Los resultados obtenidos de óxido de cromo, grasas y otros materiales extractables con cloroformo, cenizas, nitrógeno y proteínas se encuentran expresados en base seca (libre de humedad). De acuerdo con los resultados el contenido de humedad del residuo es prácticamente la mitad (aprox. 50%). Esto nos indica que el contenido de proteínas puede ser del 44 % y el Nitrógeno del 7.8%

Se llevó a cabo la descomposición hidrolítica de la raspa utilizando un medio alcalino y enzimas proteolíticas concentradas. De este procedimiento se obtuvo un material proteico libre de cromo que es una mezcla de aminoácidos disueltos en agua, la solución puede concentrarse (evaporar una cantidad determinada de agua) y/o secarlo y obtener un polvo con un contenido máximo de humedad del 5%. Como subproducto del proceso de degradación hidrolítica se obtiene una torta de cromo (sales de cromo concentradas); éste fue el material de partida que se utilizó para obtener la sal recuperada.

Recuperación de la sal de cromo

Se realizó el procedimiento descrito en la metodología para recuperar la sal de cromo y se llevó a cabo la caracterización de la misma, obteniéndose los resultados de la Tabla II.

Tabla II. Características de la sal recuperada

Prueba	Subproducto cromado	Unidades
Oxido de Cromo	2.5	Kg/m ³
pH	1.2	-----

En la Figura 1 se muestra un cristal de la sal recuperada. Una vez que se caracterizó la sal recuperada se realizaron dos tipos de pruebas de curtido de piel a

nivel piloto, la primera utilizando una mezcla de la sal recuperada (Salrec) y una sal comercial (Quicecrom) y la segunda utilizando solamente la sal comercial. Lo anterior se llevó a cabo para comparar las propiedades de los cueros curtidos con las diferentes sales. Para el curtido de la piel se partió de pieles piqueladas con un peso de 12.5 kg y se siguió el proceso tradicional de curtido en planta piloto, utilizando la mezcla Salrec/quicecrom y Quicecrom durante el proceso y las condiciones indicadas en la Tabla III.

Tabla III. Condiciones de curtido con la mezcla de sales en los cueros estudiados

Proceso	% uso	Producto	Tiempo (hrs)	pH (baño)
Curtido	6.00	Salrec/ Quicecrom	1	
Basificado	0.45	Oxido de magnesio	8	3.8-3.9
Drenado/ Lavado	Operaciones mecánicas			
Embancado				
Ecurrido				
Raspado				

Se caracterizaron y evaluaron las propiedades mecánicas de los cueros curtidos utilizando la mezcla de sales y la sal comercial, los resultados se presentan en la Tabla IV.

De acuerdo con los resultados obtenidos la muestra de cuero curtido con Salrec/Quicecrom presentó resultados satisfactorios, al igual que la muestra de cuero en donde se utilizó únicamente la sal de cromo comercial.

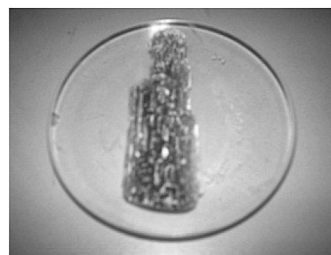


Figura 1. Cristal de la sal de cromo recuperada

Por otro lado, el cuero curtido con Salrec/Quicecrom presenta determinadas zonas con un ligero hinchamiento, probablemente debido a la formación de cristales de sal de cromo que quedarán incrustados dentro del cuero a diferencia del cuero curtido con la sal comercial en donde el cuero presenta características físicas normales.

Tabla IV. Resultados de la caracterización de los cueros curtidados con la sal comercial y la sal recuperada

Análisis	Resultado		Estándar
	Quicecrom	Salrec/ Quicecrom	
pH	3.8	3.8	3.8-4.0
Oxido de Cromo (%)	4.1	3.5	2.5 Mínimo
Encogimiento(%)	0	0.1	0-3 % Máx.
Grasas y otros materiales solubles extractables con cloroformo (%)	10.8	3.6	
Humedad(%)	12.2	12.7	
Sustancias lavables (materia soluble) (%)	2.3	2.1	
Oxido de Cromo (%)	4.5	4.0	

Cabe mencionar que la formación de dichos cristales se elimina realizando un lavado del cuero con un poco de agua. De acuerdo con los resultados obtenidos se encontró que el cuero que fue curtido con Salrec/Quicecrom presenta bloqueo en la distribución de la grasa, por lo que el contenido es mucho menor comparado con el cuero que se curtió con la sal comercial, lo cual es indicativo de que los cueros resultarían muy armados y menos flexibles. Sin embargo, al realizar la comparación de las demás propiedades los cueros presentan valores muy similares, incluso en la cantidad de cromo. Los resultados de la evaluación de propiedades fueron satisfactorios de acuerdo a los estándares internacionales de calidad. Lo anterior pudiera indicar que la Salrec tiene un buen potencial para ser empleada en el proceso de curtido y dar como resultado, cueros de buena calidad. Los resultados se muestran en la Tabla V.

Conclusiones

Se realizó un proceso de descomposición hidrolítica modificada de la raspa utilizando condiciones alcalinas y una enzima específica para obtener un material proteico libre de cromo y un concentrado de sales de cromo (torta cromada). A partir de la torta cromada se obtuvo una sal de cromo recuperada (Salrec) que se utilizó en pruebas de curtido de piel como una sal recurtiente enriquecida con sal comercial.

Las pieles curtidadas con la combinación de sal recuperada/sal comercial presentan características satisfactorias bajo los estándares internacionales por lo que se puede concluir que la sal recuperada puede utilizarse en los procesos de curtido refozándola con

un poco de sal comercial como se realizó en la presente investigación. La flexibilidad de los cueros curtidados utilizando Salrec puede mejorarse en el proceso de engrasado del cuero de tal manera que se obtengan cueros con propiedades muy similares a los curtidados con sales de cromo nuevas.

Tabla V. Propiedades de los cueros curtidados con a) Mezcla Salrec/Quicecrom y b) Quicecrom

PRUEBA	Quicecrom	Salrec/Quicecrom
Resistencia de la flor		
Ruptura de flor:		
Distensión (mm)	12.49	12.48
Carga (N) (Kg)	547 (57.9)	737.8 (75.2)
Ruptura de Cuero:		
Distensión (mm)	15.07	13.41
Carga N (Kg)	817.53 (83.3)	883.6 (90.1)
Resistencia al desgarre N, (Kg)	189.4 (19.3)	305.1 (31.1)
Espesor (mm)	2.07	2.80
Resistencia a la tensión N/cm ² (kg/cm ²)	3 348.0 (241.4)	2 755.1 (280.9)
Elongación (%)	62.5	55.8
Encogimiento (%)	0	0

Referencias

- [1] Cabeza, L. F., Taylor, M.M., DiMario, E.M. Brown, Marmer, R., Carrio, P.J. y Celma, J., Cot., (1998) Processing leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium, *Waste Manage*, 18 211-218.
- [2] C. Fabiani, C., Ruscio, F., Sapdoni, M. y Pizzichini, M., (1996). Cr (III) salts recovery process from tannery wastewaters, *Desalination* 108, 183-191. Annual Meeting of the European Desalination Society of Desalination and the Environment
- [3] Pandey, B. D., Cote, G. y Bauer, D. (1996) Extraction of chromium (III) from spent tanning baths. *Hydrometallurgy* 40, 3, 343-357.
- [4] Sreeram, K. J. y Ramasami, T., (2003) Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. *Resour. Conserv. Recycle*, 38, 3, 185-212.

[5] Aravindhan, R., Madhan, B., Rao, J.R., Nair, B.U. y Ramasami, T. (2004) Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: an approach form chrome recovery and reuse. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1, 300-306.

[6] Wang, K.S., Sun, C.J., y Liu, C. Y. (2002) Effects of the type of sintering atmosphere on the chromium

leachability of thermal-treated municipal solid waste incinerator fly ash. *Waste Manag.* 21, 85-91.

[7] D. W. Kirk, D.W., Chan, C.C. y March, H. (2002), Chromium behavior during thermal treatment of MSW fly ash. *J. Hazard Mater.* B90 39-49.

Recibido: 19 de octubre de 2012

Aceptado: 30 de agosto de 2013