



Universitat de Lleida

Estudio de viabilidad del uso de residuos procedentes de la explotación forestal del pino como una fuente sostenible y renovable de taninos

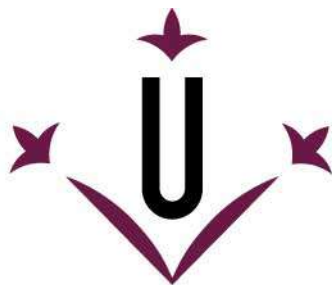
Mireia Conde Mateos

<http://hdl.handle.net/10803/673912>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Universitat de Lleida

TESI DOCTORAL

**Estudio de viabilidad del uso de residuos
procedentes de la explotación forestal del pino
como una fuente sostenible y renovable de
taninos**

Mireia Conde Mateos

Memòria presentada per optar al grau de Doctor per la Universitat de
Lleida

Enginyeria i Tecnologies de la Informació (RD99/2011)

Director/a

Anna Bacardit i Dalmases

Lluís Ollé Otero

Tutor/a

Anna Bacardit i Dalmases

2021

Agradecimientos

Son muchas las personas que han participado de manera directa o indirecta en el planteamiento, desarrollo de mi Tesis y en mi propio crecimiento personal. En primer lugar, agradezco el soporte técnico recibido por parte de la empresa Combalia S.A. y el soporte económico del Centro de Desarrollo Tecnológico Industrial en el proyecto Tan π (IDI-20160184). De forma particular agradezco a los doctores Anna Bacardit Dalmases y Lluís Ollé Otero por transferirme su conocimiento y a los miembros del grupo de investigación A3 Leather Innovation Center quienes me han dado soporte en el laboratorio y han seguido la evolución de mi Tesis desde los inicios.

Por último, quiero dar las gracias a aquellas personas que amo, las cuales me han ayudado y motivado para cada día continuar avanzando a pesar de los posibles tropiezos en el camino. En especial, estaré eternamente agradecida a una persona, la cual me enseñó el verdadero significado de la vida.

Resumen

En la actualidad, la industria del cuero está centrada en la reducción del impacto ambiental y, por ende, en la búsqueda de alternativas a la curtición con cromo y desarrollo de nuevas tecnologías más sostenibles con las que poder reducir los residuos de cromo generados. Las alternativas serían nuevos procesos de curtición libres de cromo como son las curticiones orgánicas consistentes en curticiones libres de metales pesados y sales de aluminio (metal-free). En este tipo de curticiones se emplean sintanes, curtientes vegetales, polímeros y aldehídos. Las directrices europeas especifican que los cueros metal-free deben contener una concentración de cromo (III), aluminio, titanio, circonio y hierro inferior a 0,1% [1]. Los cueros resultantes de dichos procesos no presentan las mismas prestaciones que los cueros curtidos con cromo, pero a pesar de esto, se han adaptado a un determinado artículo de fabricación.

La recuperación de los residuos procedentes de la explotación forestal del pino, corteza, piña y restos de poda como una fuente sostenible y renovable de taninos podría promover su disposición como un nuevo material curtiente completamente biodegradable, procedente del residuo de la explotación forestal del pino, un producto km 0 (de proximidad) que permite reducir la huella de carbono considerablemente. El aspecto innovador de la Tesis gira en torno al concepto de economía circular, un concepto económico ligado a la sostenibilidad cuyo objetivo es preservar el valor de los productos, materiales y recursos (agua, energía, etc.) por un período de tiempo más extenso y al mismo tiempo, la minimización en la generación de residuos.

Abstract

Nowadays, the leather industry is focused on the environmental impact decrease and so on, the research of alternatives to chromium tanning and new technologies development more sustainable which allow to reduce generated chromium residues. These alternatives would be new chromium-free processes such as consistent organic tannings without applying heavy metals and aluminium salts. These kinds of tannings use syntans, vegetable extracts, polymers and aldehydes.

European standards specify that metal-free leather have to contain a concentration of chromium (III), aluminium, titanium, zirconium and iron lower than 0,1% [1]. The resulting leathers from these processes don't show the same benefits than chromium tanned leathers, although they are being adapted for manufacturing determined articles.

The recovery of residues from pine forest exploitation, bark, pinecone and needles as a sustainable and renewable source of tannins would promote their disposition as new tanning material completely biodegradable, zero-mile product which allows to diminish meaningfully the carbon footprint. The innovative aspect of this Thesis turns around circular economy concept, an economic concept linked to sustainability whose objective is to preserve the value of products, materials and resources (water, energy, etc.) for a long-term period and at same time, the reduction of generated residues.

Glosario

Astringencia: capacidad de fijación de un producto determinado a un tejido.

Compacto: Se le aplica al cuerpo que tiene una textura apretada y poco porosa.

Crispación en la piel: contracción repentina del tejido piel, pudiendo permanecer visible en la superficie de la piel con un marcado del poro y/o grano en forma de protuberancia.

Crust: Piel curtida y mecanizada sin ningún acabado.

Curtición muerta: estado de la piel provocado por una penetración insuficiente, la cual puede estar producida por el empleo de curtientes muy astringentes, muy cortos tiempos de curtición y un rápido aumento de la concentración de los curtientes en el desarrollo de la curtición. La piel resultante presenta crispación de flor, zonas crudas, dura y quebradiza.

Grados Baumé (°Be): es una unidad de medida del aerómetro Baumé, un densímetro de líquidos. Existe una relación matemática entre esta unidad y la densidad. Dependiendo de la densidad del líquido a analizar, la relación matemática varía. Para densidades superiores a la correspondiente al agua, la fórmula es: $\rho = 145 / (145 - n^{\circ}\text{Be})$. Para densidades inferiores a la del agua, la fórmula es: $\rho = 145 / (130 + n^{\circ}\text{Be})$.

Piel en piquel: se denomina a la piel tratada con sal común y ácido (pH de la piel < 3,8). Estas pieles bajo correctas condiciones de almacenamiento, son resistentes durante meses.

Piel en tripa: término que se emplea para referirse a las pieles apelambradas, descarnadas y/o divididas

Cuero rebajado: piel curtida a la cual se le ajusta el grosor al artículo que se va a fabricar.

Plenitud: Estado de la piel llena y completa, que no le permite absorber más producto.

Soltura de flor: defecto presente en la superficie de la piel (o flor) cuando ésta carece de cohesión con la capa interna de la piel, provocando arrugas y pliegues sobre la superficie al doblarla.

Wet-blue: Piel curtida en su mayoría con sal de cromo, dicha piel presenta una tonalidad azulada.

Wet-white: Piel curtida sin sales de cromo, curtida con taninos, aldehídos y/ sales de aluminio o zirconio.

Estado del arte

En 2020, Ferreira-Santos et al. recopilaron información sobre la composición química del pino y sus constituyentes (madera, corteza, hojas, piñas, piñones y resina) las diferentes aplicaciones del pino, los solventes para la extracción de taninos (metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, diclorometano, hexano, isopropanol, acetonitrilo y sus soluciones acuosas), las tecnologías de extracción, los constituyentes de los extractos y la separación cromatográfica de los mismos [2].

Yesil-Celiktas et al. señalaron que la cantidad de constituyentes activos varía en función de la especie del pino y la situación geográfica de crecimiento de la misma [3]. Este hecho se corrobora en los estudios realizados por Venugopal et al. en 2015 y Ferreira-Santos en 2019, quienes estudiaron diferentes especies de pino, *P. sylvestris* y *P. pinaster* respectivamente, obteniendo como constituyentes mayoritarios, estilbenos y flavonoides respectivamente. [4][5]

Da Silva et al. (2016) observaron que el rendimiento de extracción no dependía exclusivamente del solvente empleado, sino que también era una variable dependiente de la relación de muestra: solvente, temperatura, tiempo de extracción, agitación y la composición de la materia prima. [6]

Fradinho et al. (2002) realizaron un estudio con el objetivo de caracterizar químicamente la corteza del pino marítimo (*Pinus pinaster*) y sus extractos alcalinos. En el estudio se determinó el contenido en sustancias extraíbles en solventes orgánicos para después someter la muestra a hidrólisis alcalina y sustraer los taninos y otros polifenoles insolubles en agua o alcohol. El residuo está constituido mayormente por lignina y polisacáridos y fueron determinados por el procedimiento Zeissel modificado y método Klason respectivamente. En dicho estudio se constató que el extracto de corteza es catequínico, siendo su composición basada en unidades de catequina. [7]

Seabra et al. (2018), estudiaron la influencia de los aditivos solventes en la extracción de taninos de la corteza de pino. Realizaron estudios variando el tipo y cantidad de aditivo solvente: hidróxido sódico (0,5, 1,0 y 1,5 % p/v), ácido fórmico (0,5, 1,0 y 1,5% v/v) y etanol (5, 10 y 15% v/v). Se constató que los aditivos ácidos y alcalinos no son selectivos para los taninos condensados y promueven la extracción otras sustancias, posiblemente incluyan ligninas y carbohidratos. La extracción con solución hidroalcohólica, es selectiva para productos fitoquímicos, pero presenta bajo rendimiento. No obstante, el pH y viscosidad de los extractos orgánicos resultantes son aptos para su aplicación en procesos de fabricación del cuero. [8]

Cadiz et al. (2014) llevaron a cabo la caracterización de los compuestos fenólicos en extractos concentrados de corteza de pino y té verde mediante cromatografía líquida

de alta resolución acoplada a una espectrometría de masas de tipo electrospray (HPLC-ESI-QTOF-MS), así como, la cuantificación de los polifenoles totales mediante el método Folin-Ciocalteu y flavan-3-oles mediante el método de la vanilina. Los grupos de compuestos identificados más representativos fueron los flavan-3-oles. Cabe destacar diversos isómeros identificados por vez primera en la corteza de pino: (epi)fisetinidol-(epi)catequina y chalca-flavan-3-ol. [9]

Bianchi et al. (2015) llevaron a cabo la caracterización de los taninos y carbohidratos extraídos en agua caliente (60°C) de las cortezas de diversas especies arbóreas europeas: *Abies alba* Miller, *Larix decidua* Miller, *Picea abies* (Noruega), *Pseudotsuga menziesii* y *Pinus sylvestris* (Escocia). Los autores estudiaron las estructuras moleculares de los taninos mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector UV-Vis (HPLC-DAD) aplicando un proceso combinado con una tiolisis, espectrometría de masas (MALDI-TOF) y cromatografía de intercambio aniónico. La composición de los extractos y las estructuras tánicas son diferentes para cada uno de los ejemplares estudiados. Existe un predominio claro de las unidades de procianidinas en las que predomina la configuración *cis* (epicatequina, epigalocatequina) en la mayoría de especies exceptuando *Abies alba* en que las unidades predominantes son prodefinidinas en las que predomina la configuración *trans* (catequina, galocatequina). El *Larix decidua* Miller contiene ambos compuestos, aunque los segundos en menor cantidad. En cuanto a los polisacáridos destaca la presencia mayoritaria de arabinos, arabinogalactanos y glucanos. [10]

Chupin et al. (2015) estudiaron el efecto del tamaño de la partícula en la extracción de los taninos procedentes de la corteza de pino marítimo mediante una extracción asistida por microondas (MAE). Constataron que, a menor tamaño de partículas, mayor rendimiento tánico. Esta metodología de extracción reduce los tiempos de extracción a 3 minutos. Asimismo, extrae mayor cantidad de taninos condensados, flavonoides y azúcares. [11]

Entre los métodos de extracción más innovadores se encuentra la extracción por calefacción óhmica que se trata de electrotecnología no pulsada, es decir, la conversión de energía eléctrica en energía térmica que supone una reducción del consumo energético en la recuperación de bio-componentes [12]. Dicha técnica en combinación con una solución hidroetanólica fue aplicada en corteza de pino, resultando en un elevado rendimiento de compuestos fenólicos entre ellos, taxifolina, quercitina, narigenina, apigenina, resveratrol y otros ácidos fenólicos [5].

Soo et al. (2011) analizaron la actividad antioxidante de los extractos preparados a partir de las ramas de pino (*pinus densiflora*) y diferentes solventes (agua caliente, etanol, hexano, solución acuosa de hexano caliente y solución acuosa de etanol caliente) por el método de barrido del radical 1,1-difenil-2-picrilhidracil (DDPH). Se detectó una

mayor actividad antioxidante en la extracción con agua caliente y en el análisis cromatográfico de alta resolución se señaló como componentes mayoritarios, los monómeros de catequina y proantocianidina. [13]

Salem et al. (2015) llevaron a cabo la evaluación de los compuestos ácidos grasos metilados presentes en el duramen y la corteza de varias especies crecidas en República Checa como son: *Pinus sylvestris*, *Abies alba*, *Picea abies* y *Larix decidua*. La metilación de los lípidos con ácido sulfúrico concentrado. En el estudio de la madera, el *Pinus sylvestris* presentaba altos porcentajes de ácido araquídico y ácido oleico mientras que para la corteza eran, el ácido esteárico, ácido palmítico y el ácido oleico. Las otras especies no son de interés para este estudio, sin embargo, cabe tener en cuenta que el hecho que haya déficit de los ácidos grasos insaturados en comparación con los valores de la literatura puede deberse a la aplicación de ácidos fuertes en la hidrólisis. [14]

Zywicki et al. (2002) estudiaron agentes curtientes comerciales de origen vegetal con el fin de identificar los constituyentes principales y la disociación de los mismos por colisión inducida. La identificación se realizó mediante ionización por electroespray en tándem con un espectrómetro de masas (ESI-MS/MS). Las especies estudiadas fueron la acacia y el castaño, una especie de tipo condensado y otra de tipo hidrolizable. Los autores desarrollaron métodos que combinaban la cromatografía líquida en fase reversa con la ionización por electroespray y la espectrometría de masas, cuya finalidad consistía en la detección de taninos condensados y/o hidrolizables en las aguas residuales de las tenerías por monitorización de reacción múltiple. Los autores sugieren que la estructura de los taninos condensados varía con rapidez durante el proceso de curtición dando como resultado productos desconocidos. [15]

La información respecto a la caracterización de taninos en las piñas de las especies arbóreas de la familia de las *Pinaceas* es escasa o inexistente. Se han realizado análisis de caracterización de polisacáridos y estudios de bioactividad de las piñas de la especie *Pinus koraiensis*. Este estudio fue desarrollado por Zou et al. (2013), los cuales aislaron el crudo de polisacáridos de los extractos acuosos de la piña para posteriormente eliminar la proteína empleando ácido tricloroacético. La precipitación gradual creciente con etanol provoca una disminución del peso molecular de los polisacáridos. La determinación cuantitativa y cualitativa de los monosacáridos se realizó mediante el uso del cromatógrafo de gases conectado a un detector de masas (CG-MS). Se detectaron los polisacáridos compuestos por 7 monosacáridos, incluyendo: D-ribosa, L-rhamnosa, L-arabinosa, D-xilosa, D-manosa, D-glucosa y D-galactosa. Los componentes mayoritarios son en orden decreciente: D-galactosa, D-manosa y D-glucosa. También midieron las propiedades antioxidantes de los materiales mediante el método ABTS (complejo 2,2'-azino-bis(6-ácido sulfónico 3-etilbenzotiazolina) con el fin de mostrar el potencial de estos en cuanto a efectos protectores en la salud humana. [16]

Índice

Agradecimientos.....	
Resumen	
Abstract.....	i
Glosario.....	ii
Estado del arte.....	iii
Índice	vi
Objetivos.....	1
Capítulo 1 Introducción	2
1.1. Situación actual del pino blanco	2
1.1.1. Descripción de la especie <i>pinus halepensis</i>	2
1.1.2. Atributos del pino blanco	3
1.2. Taninos.....	4
1.2.1. Taninos hidrolizables (o pirogálicos)	5
1.2.2. Taninos condensados (o proantocianidinas).....	6
1.2.3. Reactividad de los taninos.....	7
1.3. Proceso de fabricación de cuero.....	8
1.4. Situación actual de la industria del cuero.....	13
1.4.1. Socio-economía del sector	13
1.4.2. Introducción a la curtición vegetal. Nuevo impulso a la curtición con los polifenoles ofrecidos por los subproductos del pino.....	14
Capítulo 2 Caracterización físico-química de los subproductos.....	17
2.1. Descripción de las muestras	17
2.2. Desarrollo experimental.....	17
2.2.1. Cuantificación de las materia orgánica e inorgánica de las muestras	17
2.2.2. Caracterización de los ácidos grasos	18
2.2.2.1. Descripción de los materiales y preparación de las muestras	19
2.2.2.2. Rotura de la emulsión y esterificación	20
2.2.2.3. Proceso de metilación de ácidos grasos.....	21
2.2.2.4. Condiciones cromatográficas	21
2.2.3. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en el rendimiento tánico. Caracterización física por la norma UNE-EN ISO 14088	22

2.2.4. Caracterización de los polifenoles por cromatografía líquida de alta presión (HPLC-DAD)	23
2.2.4.1 Preparación de las muestras	23
2.2.4.2 Condiciones cromatográficas	24
2.2.4.3. Modo interpretativo de los datos obtenidos por HPLC-DAD	24
2.3. Resultados	26
2.3.1. Cuantificación de las materias orgánica e inorgánica de las muestras.....	26
2.3.2. Caracterización de los ácidos grasos	27
2.3.2.1. Determinación de ácidos grasos de la corteza.....	27
2.3.2.2. Determinación de ácidos grasos de la piña.....	30
2.3.2.3. Determinación de ácidos grasos de los restos de poda.....	32
2.3.2.4. Determinación los compuestos de la resina de pino	35
2.3.3. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en el rendimiento tánico. Caracterización física por la norma UNE-EN ISO 14088	37
2.3.3.1. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en la concentración de taninos	39
2.3.3.2. Caracterización física de la corteza	41
2.3.4. Caracterización de los polifenoles por cromatografía líquida de alta presión (HPLC-DAD).....	42
2.3.4.1. Caracterización de las muestras trituradas y tamizadas.....	42
2.3.4.2. Caracterización química de los productos presentes en las muestras piña y restos de poda en un intervalo de tamaño de partícula determinado ...	45
Capítulo 3 Estudio del proceso de curtición.....	51
3.1. Desarrollo experimental.....	51
3.1.1. Estudio preliminar	51
3.1.2. Curtición vegetal con corteza de pino.....	54
3.1.3. Estudio de curtición vegetal con polvo de corteza de pino y otros extractos vegetales comerciales.....	57
3.2. Resultados	61
3.2.1. Curtición vegetal con corteza de pino.....	61
3.2.2. Estudio de curtición vegetal con extracto de pino juntamente con otros extractos vegetales.....	62
3.2.2.1 Resistencia a la tracción	63
3.2.2.2. Elongación	65
3.2.2.3. Temperatura de contracción.....	67
3.2.2.4. Blandura.....	69

3.2.2.5. Solidez a la luz.....	71
3.2.2.6. Evaluación del color mediante Datacolor	71
3.3. Conclusiones parciales.....	73
Capítulo 4 Estudio del proceso de re-curtición	75
4.1. Desarrollo experimental.....	75
4.1.1. Re-curtición vegetal sobre sustrato wet-white	76
4.1.2. Re-curtición vegetal sobre sustrato piel curtido con polvo de corteza de pino	79
4.1.3. Re-curtición vegetal sobre sustrato piel cromada	82
4.2. Resultados	83
4.2.1. Re-curtición vegetal sobre sustrato wet-white	83
4.2.1.1. Evaluación física de las pieles en crust ww-vegetal	83
4.2.1.2. Evaluación de los baños residuales	84
4.2.2. Re-curtición vegetal sobre sustrato vegetalizado	85
4.2.2.1. Evaluación física de las pieles en crust vegetal-vegetal	85
4.2.2.2. Evaluación de los baños residuales	86
4.2.3. Re-curtición vegetal sobre sustrato piel cromado	88
4.2.3.1. Evaluación física de las pieles en crust mixtas	88
4.2.3.2. Evaluación de los baños residuales	88
4.3. Conclusiones parciales.....	89
Capítulo 5 Desarrollo de prototipos de cueros en crust a escala planta piloto	91
5.1. Desarrollo experimental.....	91
5.1.1. Fórmula de curtiembre vegetal convencional	91
5.1.2. Fórmula de curtiembre combinada con extracto de mimosa atomizada y polvo de corteza de pino	93
5.1.3. Post-curtición del sustrato piel curtida con extractos vegetales comerciales	95
5.1.4. Fórmula 100% polvo de corteza de pino.....	97
5.2. Resultados	101
5.2.1. Piel curtida con extractos vegetales convencional	101
5.2.2. Piel curtida con extracto de mimosa atomizada y polvo de corteza de pino	102
5.2.3. Cuero en crust convencional	102
5.2.3.1. Evaluación física del cuero	102
5.2.3.2. Evaluación de los baños residuales	103



5.2.4. Cuero 100% polvo de corteza de pino.....	104
5.2.4.1. Evaluación física del cuero en crust	104
5.2.4.2. Recomendaciones ONUDI	106
5.2.4.3. Evaluación de los baños residuales	108
5.3. Conclusiones parciales.....	109
Capítulo 6 Estudio del análisis de ciclo de vida	111
6.1. Introducción del ACV	112
6.1.1. Definición y tipología de ACV	112
6.1.2. Metodología	114
6.2. Desarrollo experimental.....	117
6.2.1. Definición de los parámetros del LCA del proceso de obtención de la materia primera de curtición.....	117
6.2.2. Definición de los parámetros del LCA del proceso para obtener un cuero curtido con polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado.....	124
6.3. Resultados	130
6.3.1. Resultados LCA del proceso de fabricación del polvo de corteza de pino versus el extracto de mimosa.....	130
6.3.2. Resultados LCA del proceso con polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado versus proceso convencional.....	133
6.4. Conclusiones parciales.....	135
Capítulo 7 Estudio de la modificación química de extractos.....	137
7.1. Metodica de extracción de taninos	137
7.1.1. Modificación química de los taninos condensados.....	137
7.2. Desarrollo experimental.....	142
7.2.1. Barrido inicial.....	142
7.2.2. Proceso de optimización de la extracción de taninos a nivel laboratorio .	146
7.2.2.1. Resultados del ensayo ISO 14088:2012.....	147
7.2.2.2. Conclusiones parciales de los resultados obtenidos en el ensayo ISO 14088:2012	148
7.2.2.3. Estudio cualitativo de los taninos por HPLC-DAD	148
7.2.2.4. Conclusiones parciales de los resultados obtenidos en el estudio cualitativo de los taninos por HPLC-DAD.....	151
7.2.3. Escalado piloto del proceso de extracción de taninos	151
7.2.4. Proceso de atomización del extracto CP	152
7.2.4.1. Introducción directa	155

7.2.4.2. Ensayo por HPLC-DAD/MS.....	158
Conclusiones.....	163
Recomendaciones.....	165
Bibliografía.....	166
Índice de Tablas.....	172
Índice de Figuras.....	177
Índice de Gráficas.....	181
Anexo 1.....	183
Determinación de los compuestos presentes en los extractos vegetales [64].....	183
Método de ensayo.....	183
Material necesario.....	183
Reactivos.....	184
Método operativo.....	184
Preparación de la solución analítica.....	184
Sólidos totales.....	184
Sustancias solubles.....	184
No taninos.....	185
Taninos.....	186
Humedad (método directo).....	186
Cenizas.....	186
pH.....	187
Cálculos.....	187
Sólidos totales.....	187
Humedad indirecta.....	187
Sustancias solubles.....	187
Sustancias insolubles.....	187
No taninos.....	187
Taninos.....	188
Humedad (método directo).....	188
Cenizas.....	188
Observaciones.....	188
Cantidades aproximadas de materiales que deben tomarse para el análisis tánico.....	189
Maderas, cortezas, frutos, hojas, etc.....	189



Extractos curtientes sólidos.....	189
Extractos líquidos.....	189
Anexo 2	191
Caracterización de los polifenoles comerciales por HPLC-DAD	191
Ácido vanílico.....	191
Ácido trans-ferúlico	193
Ácido protocatecuico.....	194
Ácido p-cumárico.....	196
(+)-catequina	197
Procianidina B2	199
(+)-Taxifolina.....	200
Anexo 3	208
Caracterización de los extractos comerciales de Quebracho y Mimosa.....	208
Quebracho ATO	208
Mimosa ME.....	210
Mimosa Clarotan	211
Anexo 4	214
Detalles de los productos comerciales de curtición.....	214
Anexo 5	215
Determinación de polifenoles de los extractos por HPLC-DAD.....	215
Anexo 6	216
Estudio de la influencia de la temperatura en la extracción mediante el ensayo de determinación semi-cuantitativa de los polifenoles por HPLC-DAD.....	216
Anexo 7	217
Estudio de la influencia de la concentración de Na ₂ S ₂ O ₅ en la extracción mediante el ensayo de determinación semi-cuantitativa de los polifenoles por HPLC-DAD	217
Anexo 8	218
Curtición con extracto de corteza de pino diluido	218
Anexo 9	222
Funcionamiento básico del atomizador Mini Spray Dryer B-290 de Büchi.....	222
Anexo 10	226
Caracterización por HPLC-DAD-MSD	226

Objetivos

Esta tesis se centra en la recuperación de subproductos procedentes de la explotación forestal del pino (corteza, piñas y restos de poda) y validación de los mismos como productos de curtición. Asimismo, se evaluarán los cueros curtidos con estos nuevos productos de curtición. Una ventaja añadida de utilizar estos subproductos es que se encuentran en la naturaleza y su gestión y aprovechamiento permiten conservar el medio ambiente y reducir el riesgo de incendios.

La Tesis se focalizará en la modificación física de los subproductos que permita el aumento de su poder curtiente, la caracterización química de los mismos y la validación del producto mediante aplicaciones a nivel planta piloto y semi-industrial. En el estudio de curtido, se diseñará una fórmula y posteriormente se realizará la optimización de la fórmula que combine los subproductos con extractos comerciales. Además, se estudiará el re-curtido con los subproductos con la finalidad de analizar las propiedades físicas en una combinación mineral/vegetal, wet-white/vegetal y vegetal/vegetal. La validación del producto a escala semi-industrial consistirá en los estudios de curtido y re-curtido, cuyas fórmulas se adaptarán y ajustarán al sistema de proceso de una empresa del sector. La Tesis se desarrolla en el marco del proyecto Tan π (IDI-20160184) con la colaboración de la industria curtidora Combalia S.A, especializada en la producción de cueros vegetales y el soporte económico del Centro de Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI).

Con objeto de evaluar la sostenibilidad del producto se llevará a cabo un análisis de ciclo de vida que permita comparar el proceso de obtención de un subproducto con poder curtiente, procedente de la explotación forestal del pino con el proceso de obtención de extracto de mimosa atomizado. Para evaluar la sostenibilidad del cuero curtido al vegetal utilizando los nuevos subproductos se realizará un análisis del ciclo de vida comparativo del cuero obtenido con una curtición convencional respecto el cuero obtenido con los nuevos productos curtientes desarrollados en esta tesis.

Por último, se realizará un estudio de extracción de taninos y aplicación de los mismos en el proceso productivo de cuero con la finalidad de analizar la capacidad de difusión de los taninos hacia el interior de la piel.

Capítol 1 Introducció

1.1. Situació actual del pino blanc

El *Pinus halepensis* es una espècie que forma part de la família *pinaceae* i comunament conegut com a pino carrasco o pino blanc. El pino carrasco es distribueix per tot el territori espanyol a conseqüència de les repoblacions forestals deguda a la seva facilitat d'adaptació al medi sent capaç de resistir períodes de sequia i viure de 250 a 300 anys en condicions normals [17]. Esta espècie de pino es localitza en zones costeres de la regió del Mediterrani Occidental, Sur de França i Itàlia i Àfrica del Nord. [18]

1.1.1. Descripció de la espècie *pinus halepensis*



Figura 1. Pino Carrasco (*Pinus halepensis*) [19]

El pino carrasco és un arbre perennifoli que arriba als 20 metres podent superarlos. Esta espècie presenta certes diferències físiques respecte a l'edat de l'arbre. Els pins joves presenten una copa cònica poc densa que es fa irregular amb el pas del temps i una cortça llisa de coloració variable entre gris platejat i marró rojiz que amb el transcurs del temps va adquirint una tonalitat marró grisàcia a la vegada que es fa més gruixuda constituïda per plaques separades per surcos profunds. [19]

Les fulles són perennes i acidulades i mesuren entre 6 i 12 centímetres de longitud. Aquestes són flexibles, delgades i de color verd clar, disposades de dues en dues sobre els talls milimètrics de creixement limitat (braquiblastos).

Les flors són unisexuals. Les flors femenines es troben en estructures ovoides (estròbils) de color rosa violeta que mesuren al voltant de 5-8 mil·límetres. Les flors masculines presenten forma d'estròbil allargat de color amarillent que mesura entre 10 i 12 mil·límetres de llarg. Al obrir-se els estròbils lliberen el pol·len, que gràcies a la intervenció del vent viatja i dona lloc a la pol·linització. [19]

Les llavors (o piñons) estan recobertes per una capa externa lleuosa. Es troben dins de les piñas, les quals presenten una forma cònica i mesuren entre 6 i 12 centímetres. Les piñas són marrons i romanen en l'arbre durant anys a pesar de haver lliberat les llavors. Les piñas estan formades per escames unides per un

pedúnculo a las ramas. De forma habitual, las piñas finalizan su formación el otoño del segundo año después de comenzar a emerger.

1.1.2. Atributos del pino blanco

El pino ofrece diferentes subproductos como son: la madera, resina, corteza, piña, piñones y agujas. En la actualidad, la mayoría de residuos agroforestales se emplean en la combustión de materias primas para la producción de biocombustibles. La industria maderera, las actividades forestales, los residuos de las granjas y agroindustrias generan biomasa con fines energéticos. La revalorización de los materiales permite recuperar bio-componentes para la producción de nuevos productos de valor añadido.

Los subproductos del pino han sido ampliamente estudiados para establecer su composición química y nutricional. En la Tabla 1 se detalla la composición de los subproductos:

Pino			
	Madera	Corteza	Resina
Composición	32 – 60% Celulosa 20 – 40% Hemicelulosa 24 – 30% Lignina 4 – 16% Extraíbles 0,7 – 2% Cenizas	30 – 50% Celulosa + Hemicelulosa 40 – 50% Lignina 17 – 30% Extraíbles 1 – 3% Suberina 1 – 3% Cenizas Minerales (K, Mg, Ca, Fe)	70% Resina 15% Trementina 15% Agua y otros
		Agujas	Piñas
	68% Celulosa + Hemicelulosa 33% Lignina 20 – 22% Extraíbles 7 – 9% Proteínas 1,5 – 3% Cenizas 11% Pentosano Minerales (P, Ca, Fe)	57 – 64% Celulosa + Hemicelulosa 28 – 43% Lignina 35 – 37% Extraíbles 1% Cenizas	2,5 – 54% Celulosa + Hemicelulosa 23 – 67% Grasa/Aceite 10 – 34% Proteína 1 – 9% Fibra 3 – 10% Ceniza Minerales (K, Mg, Ca, P)

Tabla 1. Composición química/nutricional de los subproductos del pino [2]

Las plantas destinan grandes cantidades de carbono asimilado y energía a la síntesis de una amplia variedad de moléculas orgánicas que no parecen tener una función directa en procesos fotosintéticos, respiratorios, asimilación de nutrientes, transporte de solutos o síntesis de proteínas, carbohidratos o lípidos. Se denominan metabolitos secundarios (o productos naturales).

No todos los metabolitos secundarios se encuentran en todos los grupos de plantas. Se sintetizan en pequeñas cantidades, estando su producción restringida a un determinado género de plantas, a una familia, o incluso a algunas especies.

Algunos productos del metabolismo secundario desempeñan funciones ecológicas específicas como atrayentes o repelentes de animales. Por un lado, muchos pigmentos aportan coloración a las flores y frutos, constituyendo una fuente de atracción de insectos polinizadores para su reproducción y fuente de alimento de animales contribuyendo a la dispersión de semillas. Por otro lado, se encuentran los compuestos cuya función es de carácter protectora frente a predadores, actuando como repelentes, proporcionando a la planta sabores amargos, haciéndolas indigestas o venenosas, incluso constituyendo un mecanismo de defensa frente a diferentes patógenos como pueden ser los pesticidas naturales.

Los terpenos (hormonas, pigmentos o aceites esenciales), compuestos fenólicos (cumarinas, flavonoides, ligninas y taninos), glicósidos (saponinas, glicósidos cardiacos, glicósidos cianogénicos y glucosinolatos) y alcanoides son productos naturales resultantes de los metabolitos secundarios. [20]

1.2. Taninos

Los taninos son compuestos orgánicos polifuncionales, de tipo polifenólico que presentan un peso molecular medio/alto (entre 500 y 3000) y un tamaño molecular o micelar elevado. La catequina, la galatocatequina, el pirogalol y el ácido gálico son moléculas fenólicas presentes en los extractos vegetales.

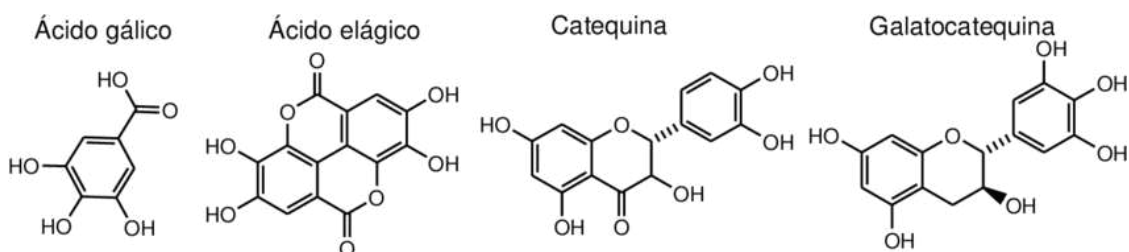


Figura 2. Taninos hidrolizables (ácido gálico y ácido elágico) y monómeros de taninos condensados (catequina y galatocatequina) [21]

Los taninos vegetales tienen la capacidad de formar complejos con los carbohidratos y proteínas, de ahí que sean capaces de reaccionar con más de una cadena lateral del colágeno fijándose mediante puentes de hidrógeno, enlaces salinos con los grupos peptídicos y básicos de la proteína.

Los taninos se producen durante la reacción de condensación de sustancias que contienen grupos fenólicos y carboxílicos y están ampliamente distribuidos en el reino

vegetal en pequeñas cantidades. El ácido gálico ($C_7H_6O_5$) participa en muchas de estas reacciones de condensación.

Los taninos se clasifican en dos grandes grupos en función de su naturaleza química y características estructurales: taninos hidrolizables o pirogálicos y taninos condensados o catequínicos.

1.2.1. Taninos hidrolizables (o pirogálicos)

Los taninos hidrolizables están constituidos por un núcleo compuesto por un glúcido, cuyos grupos hidroxilos se encuentran esterificados con ácidos fenólicos. Tras someter estos taninos a ebullición con agua acidulada con ácido clorhídrico, estos continúan siendo solubles en agua y dan como productos resultantes glucosa, ácido gálico o ácido elágico y, por consiguiente, galotaninos o elagitaninos. [22] [23]

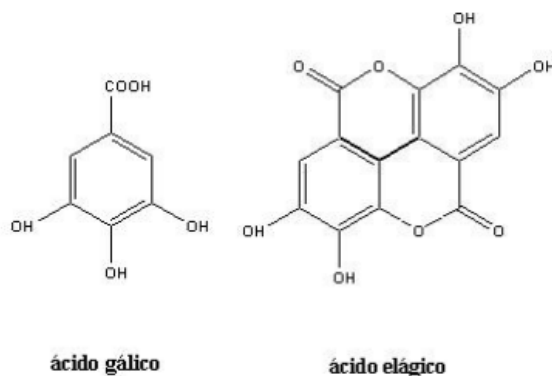


Figura 3. Estructuras de los componentes principales de las dos familias de taninos hidrolizables [22]

Entre los taninos hidrolizables o pirogálicos se encuentran los extractos de zumaque, tara, madera de roble, castaño y mirabolano.

a) Taninos gálicos

Una molécula típica de tanino gálico consiste en una molécula de glucosa esterificada con cinco moléculas de ácido gálico (p.m. aproximado 940) o ácido metadigálico (p.m. aproximado 1600). La estructura típica de este grupo de taninos es la de la pentagalolil glucosa.

Entre los extractos vegetales que compuestos de taninos gálicos se encuentran el zumaque, la tara y las agallas.

b) Taninos elágicos

La hidrólisis de un éster de tanino elágico libera el ácido hexahidroxidifenico (ácido derivado del ácido gálico), el cual adquiere su forma de lactona, es insoluble en agua y se llama ácido elágico. [22] [23]

Existen los dihidroelagitaninos y los taninos C-glucosídicos. Los dihidroelagitaninos presentan el grupo dihidrohexahidroxidifenoilo (DHHDP) en su molécula. Los C-glucosídicos se forman por la apertura del anillo de la glucosa y posterior C-glucosilación. [22]

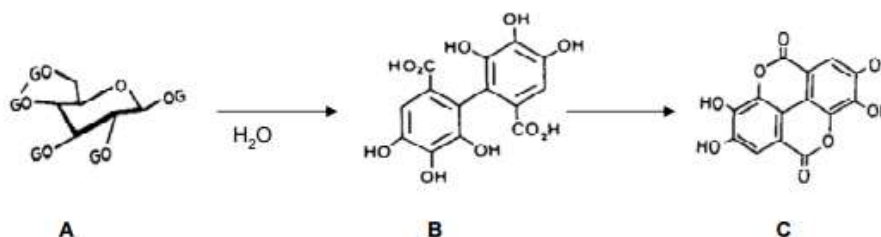


Figura 4. Ésteres de ácido hexahidroxidifénico (A); Ácido hexahidroxidifénico (B); Ácido elágico (C) [22]

Entre los extractos vegetales que contienen compuestos de taninos elágicos se encuentran la corteza de encina, la valonea, el castaño y el mirabolano.

Entre las propiedades de los taninos pirogálicos o hidrolizables cabe destacar su baja estabilidad a la hidrólisis y a los microorganismos o su elevada concentración de ácidos (procedentes de los grupos ácidos del tanino, grupos carboxílicos libres, ácidos resultantes de la fermentación y ácidos presentes en forma natural formados a partir de una o más moléculas de azúcar). Además, presenta penetración lenta, coloración pardo-amarillenta pudiendo llegar a pardo-oscuro y sales tamponantes contenidas en el extracto vegetal que protegen al cuero frente al envejecimiento y la hidrólisis ácida.

1.2.2. Taninos condensados (o proantocianidinas)

Los taninos condensados son polímeros no ramificados de hidroxiflavonoles y carecen del núcleo glúcido que caracteriza a los taninos hidrolizables. Bajo la sumisión a las mismas condiciones, se forman precipitados. Se caracterizan por la capacidad gradual de formar polimerizados insolubles llamados flovácenos.

En un principio fueron denominadas leucoantocianinas. Existen como oligómeros solubles, de 2 a 6 núcleos fenólicos flavan-3-ol (catequina, epicatequina, epigalocatequina o epigalocatequina 2-O-galato) o bien como polímeros insolubles.

Las unidades flavan-3-ol se polimerizan por enlaces C-C entre las posiciones 4→8 o 4→6, vía sustitución aromática electrofílica de carbocationes flavan-4-il (o sus equivalentes), derivados de flavan-4-oles y/o flavan-3,4-dioles, y los centros nucleofílicos de los anillos A m-oxigenados de nucleófilos flavan-3-oles. [22] [23]

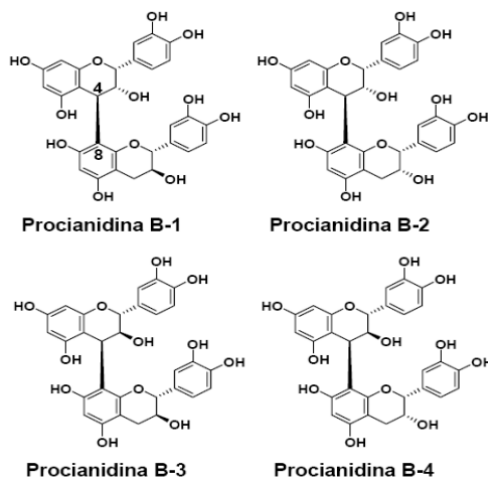


Figura 5. Estructuras de los cuatro dímeros principales de las procianidinas [22]

Se diferencian entre proantocianínicos, como los taninos presentes en la pepita de uva y profistenídicos, los cuales están presentes en las extracciones de las maderas del quebracho, de mimosa y de las hojas de gambier. El quebracho natural sin sulfitar se caracteriza por presentar un elevado grado de polimerización además de que el 50% de las partículas del tanino tienen un peso molecular menor de 1100 y el resto comprendido entre 1100 y 15000 convirtiéndolo en un producto altamente astringente. Por el contrario, el gambier presenta un bajo grado de polimerización y, por consiguiente, una acción curtiente ligera.

Entre las propiedades de los taninos catequínicos o condensados cabe destacar su elevada estabilidad a la hidrólisis y a los microorganismos, su baja concentración de ácidos o la deposición de flováfenos (insolubles). Además, presenta una rápida penetración, coloración parda-rosácea pudiendo llegar a pardo-rojizo y los taninos condensados no contienen sales tamponantes.

Las fuentes bibliográficas sitúan a la corteza de pino dentro del grupo de taninos condensados (catequínicos) a la vez que reparan en que la piel curtida con dicho material da lugar a un cuero pesado con una cierta tonalidad rojiza.

1.2.3. Reactividad de los taninos

Los taninos vegetales se fijan sobre el colágeno mediante puentes de hidrogeno en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 8.

Los grupos –OH de las moléculas polifenólicas forman enlaces transversales mediante puentes de hidrógeno con grupos peptídicos (C=O) del colágeno. El número de enlaces transversales variará en función del tamaño de la molécula polifenólica y el número de –OH presentes en la misma.

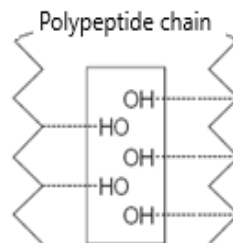


Figura 6. Enlace entre el colágeno y el tanino [24]

La fijación del tanino al colágeno varía con el pH final. En el intervalo de pH 5,5 a 2,0, al aumentar la acidez, se aumenta la fijación de taninos. El hinchamiento ácido provoca la ruptura de enlaces cortos facilitando la accesibilidad de los grupos peptídicos a los taninos.

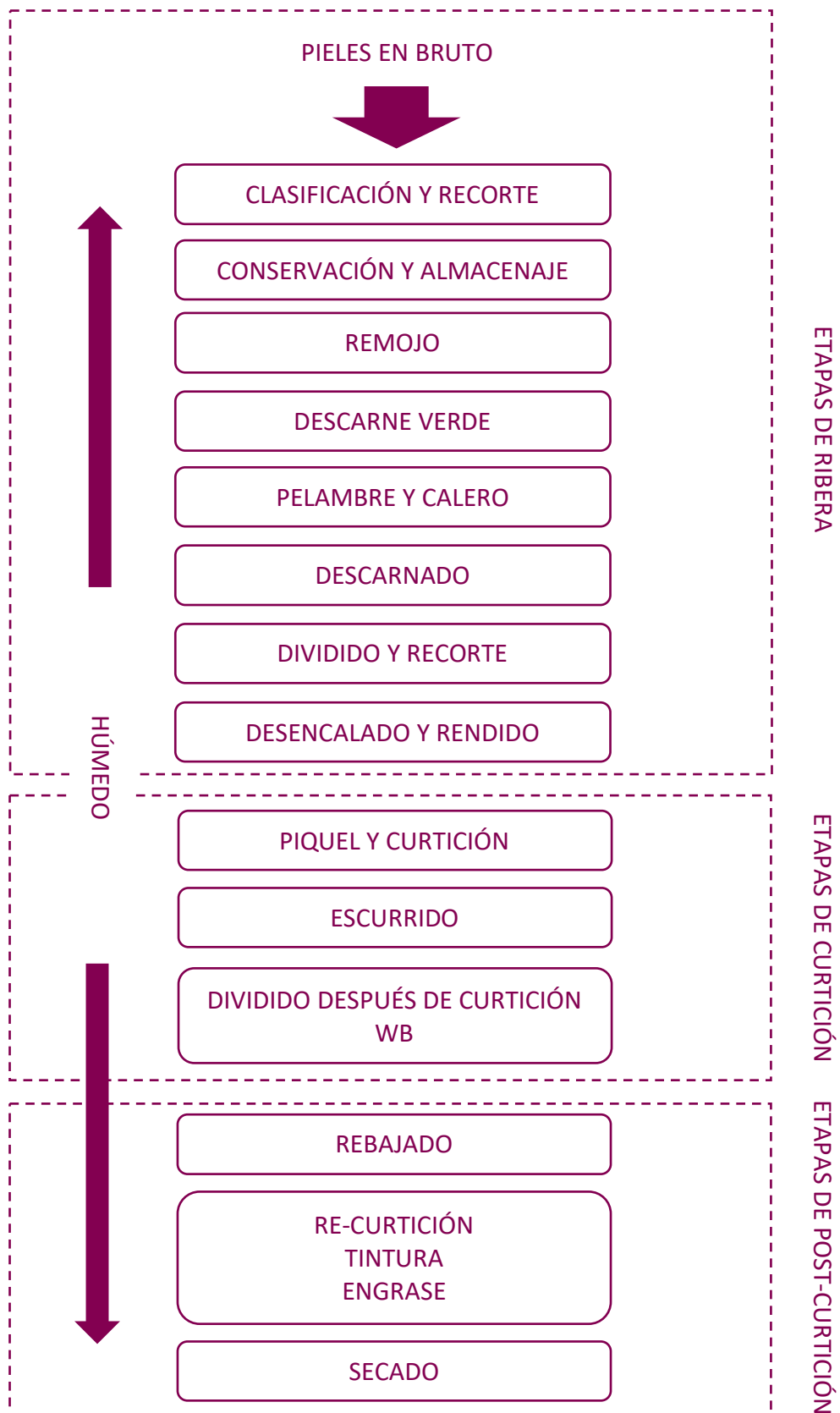
Habitualmente, la curtición se lleva a cabo en el intervalo de pH comprendido entre 3,2 y 5,0. En el caso de trabajar a pH inferiores a los valores habituales de curtición, la elevada acidez provoca: una reducción de la solubilidad de los taninos (precipitación de lodos), necesidad de un aumento en el contenido de sales neutras para controlar el hinchamiento y riesgo de hidrólisis ácida en el cuero terminado.

Para obtener buena fijación se finaliza a un pH de 3,5, aunque si se trata de un cuero más firme como es el caso de la suela, se puede llegar a un pH de 3,2.

A pH superior a 6 se inicia el proceso de oxidación de los taninos, es decir, la disociación de los grupos fenólicos $-OH$, los cuales pierden sus iones hidrógeno y la posibilidad de formar enlaces por puentes de hidrógeno. Los grupos básicos $-NH_3^+$ de las cadenas laterales pueden actuar como grupos de fijación de los taninos vegetales, pero presentan ciertos inconvenientes al no poder participar en la fijación a pH superior al punto isoeléctrico (pH 5,5) y que, en presencia de suficiente cantidad de sal, la fijación se vuelve independiente del pH.

1.3. Proceso de fabricación de cuero

La piel es un subproducto, un residuo del proceso de desuello del matadero, que es susceptible a putrefacción y que puede convertirse en cuero mediante una secuencia de procesos que aseguren su estabilidad química y biológica y, asimismo, mejoren su apariencia y propiedades físicas. El proceso de fabricación del cuero se constituye por diferentes etapas y se encuentran esquematizadas en la Figura 7. Existen variaciones en el proceso productivo del cuero, dependiendo del tipo de cuero que va a ser fabricado. [25]



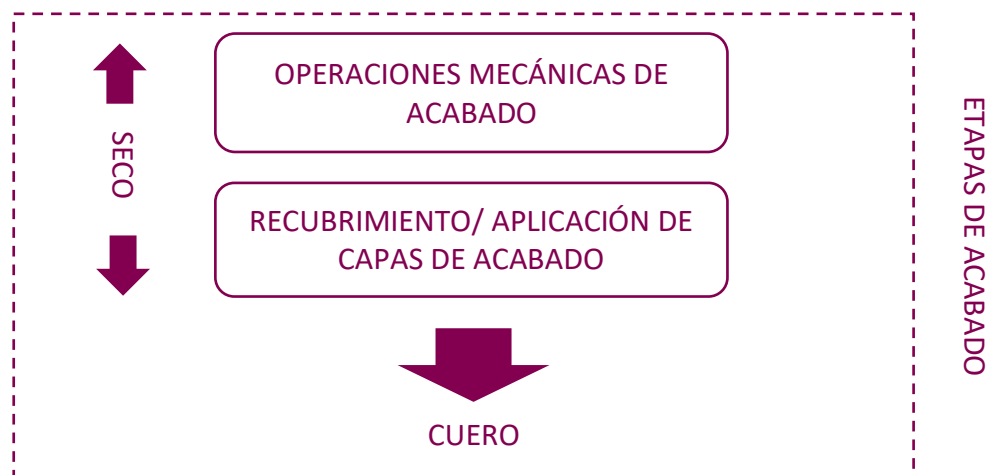


Figura 7. Etapas del proceso productivo del cuero (curtición con cromo)

Las primeras etapas previas a las etapas de ribera, consisten en:

- Clasificación de las pieles dependiendo de su tamaño, sexo, peso o calidad. Esta clasificación puede realizarse en el matadero, por parte del distribuidor y/o en la tenería.
- Recorte durante el proceso de clasificación. Algunos extremos del animal (patas, cola, morro, etc.) pueden recortarse de las pieles en bruto. Estos recortes constituyen un residuo, el cual está sujeto a control en virtud del Reglamento sobre subproductos animales.
- Conservación. Este proceso previene la degradación de la piel desde el desuelle hasta el inicio de los procesos de ribera. Los métodos de curación varían en función de la duración del proceso de conservación. Mientras que para periodos cortos de conservación (2 – 5 días) se suele optar por el enfriamiento en cámaras frigoríficas y/o el tratamiento con biocidas, para periodos largos se opta por el salado, el salmuerado, el secado con sal o simplemente secado.[25] Las operaciones de ribera son: el remojo, pelambre y calero, descarnado, dividido, descalcado, y rendido.
- Remojo: sirve para hidratar las pieles al mismo tiempo que son limpiadas, eliminando las heces, sangre, suciedad, etc., además de material interfibrilar. Se suele llevar a cabo en dos etapas: un primer remojo para la eliminación de sal, suciedad y un segundo remojo para la hidratación.

- Pelambre y calero: tienen como objetivo la eliminación de pelo, dermis y proteínas interfibrilares, además de preparar la piel para la eliminación de carne y grasa adherida mediante el proceso de descarne.
- Descarnado: es una operación mecánica de raspado de tejido conjuntivo, grasa, etc. El descarnado puede realizarse en diferentes momentos de fabricación del cuero: antes del remojo, después de éste, después del calero o después del piquel. El descarnado previo remojo o inmediatamente después del remojo se conoce como descarne en verde, y el objetivo de éste es la reducción de la oferta de productos químicos en las etapas posteriores. El más habitual se lleva a cabo tras la operación de calero, momento en el cual la piel está hinchada y al no tener el pelo, facilita el corte homogéneo.
- Dividido: es una operación mecánica para producir pieles de un determinado espesor. Se obtiene la piel con la flor intacta y el serraje, el cual puede acabarse como de una piel plena flor se tratase. Mientras la piel con la flor suele emplearse para artículos de mayor calidad, el serraje se emplea para otros artículos que no requieren la flor vista. Se puede realizar tras la operación de descarnado o bien tras el proceso de curtición.
- Desencalado: es un proceso de disminución del pH mediante la intervención de ácidos orgánicos, sales amoniacales con efecto tamponante, entre otros, y un incremento de temperatura. De este modo, se eliminan los productos álcalis de los procesos de pelambre y calero, así como, componentes de la piel degradada. En este estadio podría darse inicio al proceso de curtición vegetal, pero otros procesos de curtición precisan de una operación de rendido y piquelado.
- Rendido: Limpia la superficie de la piel, pudiendo eliminar las raíces del pelo que no se han expulsado durante el proceso de pelambre. También puede suprimir parte de la pigmentación de la piel del animal. [25]

Las operaciones de curtición son: piquel y curtición, escurrido y de tratarse de fabricación de cuero wet-blue, dividido después de la curtición.

- Piquel: detiene la actividad enzimática del proceso de rendido y reduce el pH de la piel a los pH de penetración de los agentes de curtición (sales minerales, aldehídos y curtición vegetal). Se emplean ácidos y sal común con la finalidad de evitar el posible hinchamiento ácido. Existe el piquel de conservación (pH 2-3), que permite almacenar las pieles durante periodos prolongados de tiempo sin estar curtidas.
- Curtición: es el proceso de estabilización del colágeno, por lo que éste no es susceptible a degradación y/o putrefacción. Las fibras de colágeno forman

enlaces con los agentes de curtición. Cada agente de curtición confiere unas propiedades organolépticas y resistencias físicas-químicas diferentes.

Los agentes de curtición se pueden clasificar en alguno de los siguientes grupos:

- Curtientes minerales
 - Taninos vegetales
 - Sintanes
 - Aldehídos
 - Aceites
- Ecurrido y otras operaciones mecánicas: tras la curtición, las pieles se escurren, enjuagan y se disponen en un caballete para permitir la fijación del curtiente con las fibras de colágeno. Después pasan por la máquina de escurrir, con la que se reduce la humedad de las pieles. Tras el escurrido, las pieles se dividen y rebajan para obtener el grueso definitivo de la piel. Después, se realiza un estirado de la piel para aumentar la superficie de piel mediante la máquina de repasar.
- Rebajado: es el proceso de ajuste del grueso, para alcanzar el grosor definitivo para la fabricación del artículo de cuero en cuestión. Se puede realizar en las pieles curtidas o bien en crust.

Las etapas de post-curtición (o wet-end) son: neutralización, recurtición, tintura, engrase y secado.

- Neutralización: etapa de ajuste de pH, preparación de la piel para la recurtición.
- Recurtición: es una etapa focalizada en la mejora de las características del cuero, ya sea para rellenar las partes más vacías del cuero (faldas), mejorar la resistencia a los álcalis y transpiración, etc. Existe una amplia gama de agentes de recurtición que incluye: extractos tánicos vegetales, sintanes, aldehídos, sales minerales y resinas.
- Tintura: se emplea para dar coloración a la piel, se puede buscar el atravesado de los colorantes del corte transversal de la piel o bien, la superficialidad.
- Engrase: sirve para lubricar las pieles, aportando movilidad a las fibras. Existen engrases de tipo animal, vegetal y sintéticos. El engrase migra de la superficie hacia el interior una vez dispuestas en el caballete.
- Secado: como su propio nombre indica, sirve para secar las pieles y optimizar la calidad y el rendimiento en términos de superficie. Existen diferentes técnicas de secado, entre las que se incluye el túnel de secado o la máquina de vacío. Tras esta operación, la piel se denomina crust (cuero semielaborado que se encuentra sin acabar). [25]

Las etapas de acabado incluyen los procesos de mecanizado en la etapa de acabado, así como la aplicación de capas de acabado en la superficie del cuero en crust.

- Procesos de mecanizado en la etapa de acabado: incluyen operaciones de acondicionado, ablandado, esmerilado/desempolvado, abatanado, pulido, grabado y planchado. Estas operaciones se podrían aplicar antes o después de la aplicación de capas de acabado, o de forma intercalada a las capas de acabado. Existen otras máquinas para la fabricación de artículos específicos, como la suela de zapato o el cuero double face.
- Aplicación de capas en la superficie del cuero: el objetivo del acabado es mejorar determinados aspectos organolépticos, así como las resistencias superficiales del cuero. Para la aplicación de acabados, se pueden emplear máquinas de rodillo, cámaras de pulverización, máquina de cortina, entre otras. [25]

1.4. Situación actual de la industria del cuero

1.4.1. Socio-economía del sector

La industria del curtido a nivel mundial produce un total de 23-24 billones de pies cuadrados al año, estimándose su valor total de 50 billones de \$. En la actualidad, los países en desarrollo están produciendo alrededor del 60% de total de la producción mundial de piel, cifra que sigue en aumento. Durante los últimos años, una parte importante de esta producción se ha trasladado hacia los países asiáticos como China, Corea e India. [26]

En Europa, dicho sector industrial reporta ingresos en torno a 8 billones de €, más de 3.000 empresas y unas 50.000 personas directamente empleadas en el sector, demostrando su competitividad en el mercado global. Europa produce el 25% del cuero mundial y supone uno de los mercados de consumo de artículos de cuero. Los mercados más importantes en Europa son Italia, España y Alemania. En este sentido, el sector de la piel europeo se ha especializado en la producción de artículos de alta calidad, innovadores y especializados; además implantar en sus procesos la tendencia de producir piel sostenible a partir del uso de las últimas tecnologías disponibles responsables con el medio ambiente [27][28].



Figura 8. Industria de la piel europea 2020 [28]

La piel de alta calidad destinada a productos finales de cuero de marroquinería, calzado, confección y tapicería ha encontrado sus nichos de mercado en las grandes marcas de artículos de piel de lujo a nivel mundial. La tendencia actual de los productores de artículos de piel de alta gama es ofrecer a los usuarios finales productos más respetuosos con el medio ambiente. Este trabajo nace para promover de nuevo la curtición vegetal fundamentada en la recuperación de los taninos procedentes de los residuos de la explotación forestal del pino y su aplicación como alternativa al curtido con cromo.

1.4.2. Introducción a la curtición vegetal. Nuevo impulso a la curtición con los polifenoles ofrecidos por los subproductos del pino

El curtido vegetal nació de la observación, al vislumbrar que al poner en contacto una piel con la corteza, madera u hojas de ciertas plantas se manchaba y esas zonas quedaban indemnes a la putrefacción. Por tanto, la curtición provoca la estabilización del colágeno frente a la putrefacción y constituye la base para la obtención de cueros no apergaminados en el secado. Una característica importante derivada de la curtición es la adquisición de pieles con una temperatura de contracción superior a 40°C, por lo que el colágeno ya no se desnaturaliza con facilidad por acción del calor (gelatinización).

En las etapas previas a la curtición se debe trabajar con temperaturas en torno a 20°C. La precurtición reduce el contenido de agua de la piel, facilita la curtición principal y, por consiguiente, se reduce el volumen del licor residual del bombo.

El sistema de curtido vegetal se trabajó durante años hasta mediados del siglo XX en que se incorporó el cromo a la industria del curtido. Este hecho relegó al curtido vegetal a la fabricación de artículos determinados, como son la suela o la vaquetilla.

Cualquier tipo de curtición está marcada por dos etapas: la penetración y la fijación. La penetración preferiblemente se ajusta a un pH cercano al punto isoeléctrico de la piel

(5'5) con el fin de favorecer la introducción de los taninos en los huecos físicos del cuero y la cobertura de las fibras proteicas y aislamiento de los grupos reactivos. Tras la penetración se realiza la fijación o lo que es lo mismo, un aumento de ionización de los grupos amino de la proteína con lo que se proporcionan más grupos reactivos cargados positivamente favoreciendo así, su reacción con el material curtiente vegetal cargado negativamente. La fijación de los taninos con las moléculas del colágeno es producida mediante puentes de hidrógeno, enlaces salinos con los grupos peptídicos y básicos de las proteínas, pero no se descartan otras formas de fijación adicional.

La operación de curtición puede realizarse en tinas de suspensión con agitación de licores o de pieles, en molinetas o bien en diversos tipos de bombos. Lo más usual actualmente es el curtido en bombos.



Figura 9. Bombos de propileno [29]

La curtición en bombo, puede realizarse con baño o en seco, con lo que se reduce el tiempo operativo. En presencia de baño, deben renovarse constantemente los baños en frío en el mismo bombo y, por último, se añade un baño más concentrado y se aplica temperatura (40°C) con el fin de fijar el extracto a la piel.

La curtición combinando tina y bombo se inicia en la tina para conseguir la penetración del extracto para después llevar las pieles al bombo e incrementar la concentración de los licores y la temperatura para aumentar el contenido de tanino en la piel y fijarlo. De este modo se reduce el tiempo de curtido derivado de una curtición exclusivamente a tina. [30]

El cuero resultante de una curtición vegetal presenta una tonalidad parda clara, normalmente asociada al cuero natural, la cual tiende a oscurecerse tras ser expuesto a la luz solar. El cuero curtido al vegetal es duro y resistente a temperaturas elevadas en seco, pero se contrae en agua caliente en torno a 80°C. También, de forma genérica, presenta buena plenitud y flexibilidad y una flor atractiva y acepta tratamientos de grabado. [31]

Capítulo 2 Caracterización físico-química de los subproductos

La caracterización físico-química de los subproductos objeto de estudio se centra en los ensayos:

- Determinación de la humedad (ISO 4684/ IUC 5)
- Determinación de la materia orgánica e inorgánica (ISO 4047/ IUC7)
- Determinación de las sustancias extraíbles en cloruro de metileno (ISO 4048/ IUC4)
- Análisis semi-cuantitativo de los ácidos grasos presentes en los extractos producidos en el ensayo anterior por cromatografía de gases y detector de masas (CG-MSD)
- Análisis cualitativo de los compuestos polifenólicos mediante cromatografía líquida de alta resolución y detector de matriz de fotodiodos (HPLC-DAD)
- Análisis cuantitativo de los agentes curtientes por el método del filtro (ISO 14088).

2.1. Descripción de las muestras

Las muestras objeto de estudio corresponden a corteza, piña y restos de poda en estado pulverulento proveniente de los residuos de la explotación forestal del pino, con un tamaño de partícula que oscila entre 2mm y 50 µm. Para introducirlos de manera fácil y continuada en la Tesis, se ha establecido una nomenclatura que identifique a cada uno de los analitos.

Identificación de la muestra	Nomenclatura
Corteza de pino	CP
Piña de pino	PP
Restos de poda de pino	RPP

Tabla 2. Establecimiento de nomenclatura simple para los subproductos de la explotación forestal del pino

2.2. Desarrollo experimental

2.2.1. Cuantificación de las materia orgánica e inorgánica de las muestras

España constituye la décima potencia mundial y cuarta a nivel europeo en producción de ciencia forestal, es decir, en el desempeño de funciones socioeconómicas de los recursos forestales. Estos últimos años se ha producido una pérdida de empleo en la industria forestal, alcanzando valores de 39%, concentrando la actividad forestal en el aprovechamiento de fuentes maderables en especies de crecimiento rápido (*Pinus Pinaster* y *Eucalyptus spp*) en recintos de titularidad privada. Este hecho se constata con

la brecha tan grande que se ha abierto entre las zonas agrícolas y las ciudades. El abandono de las zonas agrícolas y forestales provoca la generación y exposición de grandes volúmenes de biomasa con riesgo de incendio. El volumen maderable de los montes españoles supera los mil millones de metros cúbicos, siendo las especies más extendidas por el territorio el *Pinus sylvestris* y el *Pinus pinaster*. [32]

En esta sección, se estima la cantidad de humedad de las muestras procedentes de los residuos de la explotación forestal del pino tras el acondicionado y triturado. Seguidamente, se determina la materia orgánica e inorgánica de cada uno de los residuos de la explotación forestal del pino. El método realizado consiste en la determinación de la materia orgánica por calcinación a temperatura de 500 ± 2 °C con mufla. Una vez determinada la materia orgánica, el material restante corresponde a la materia inorgánica, en forma de minerales oxidados (óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, etc.), cloruros entre otros aniones. Se han reproducido las normas aplicables a cuero: ISO 4684/ IUC 5 correspondiente a la determinación de materias volátiles y ISO 4047/ IUC7 correspondiente a la determinación de cenizas totales sulfatadas y cenizas insolubles en agua sulfatadas. Las cenizas a 500°C se realizan de acuerdo con un método interno validado del laboratorio para el cálculo de materia orgánica de la muestra a analizar.

2.2.2. Caracterización de los ácidos grasos

Para completar la caracterización de los subproductos de la explotación del pino, se ha efectuado la determinación de los ácidos grasos presentes en la materia extraíble de los residuos analizados con cloruro de metileno. Los aceites vegetales se obtienen de semillas y frutos. Éstos contienen principalmente ácidos grasos poliinsaturados, frecuentemente con 18 átomos de carbono como son el ácido linoleico con dos enlaces insaturados y el ácido linolénico con tres insaturaciones. El ácido linolénico es un ácido graso con dobles enlaces conjugados que en función de la posición de la insaturación puede tratarse de ácido cis-9,12,15-octadecatrienoico (*linolénico*) o bien, de ácido 5,9,12-octadecatrienoico (*pinoleico*) detectado en las semillas de alarce europeo (*Larix decidua*), abeto noruego (*Picea abies*) y pino. Resulta difícil distinguir ácidos grasos inusuales con la primera insaturación (doble enlace) en el quinto átomo de carbono y con configuración cis (Z), para ello es necesario un patrón del isómero en cuestión que permita asociar una región cromatográfica al isómero. [33]

En la presente investigación, se pretende determinar los ésteres metílicos de los ácidos grasos de los subproductos objeto de estudio por cromatografía de gases y detector de masas (CG-MSD) mediante un método semi-cuantitativo. Con esta finalidad, se ha seguido un método operativo para la preparación y tratamiento de muestras, el cual se explica brevemente a continuación.

2.2.2.1. Descripción de los materiales y preparación de las muestras

Para llevar a cabo este estudio se han empleado los reactivos listados en la Tabla 3.

Nombre del reactivo	CAS	Proveedor	Información adicional
Diclorometano, Essent Q [®]	75-09-2	Scharlau	Estabilizado con aprox. 50ppm de amileno
Metanol 205 Sps	67-56-1	Romil	Pureza Superior / Grado analítico
Hexano fracción Sps	73513-42-5	Romil	
Hidróxido potásico	1310-58-3	Scharlab	Lentejas para análisis, Expert Q [®] , ACS, ISO Reag. Ph Eur
Ácido clorhídrico 37%	7647-01-0	Scharlab	Phampur [®] , Ph Eur, BP, NF, JP
Éter dietílico	60-29-7	Panreac	Estabilizado con etanol para UV, IR, HPLC
Éter de petróleo	64742-49-0	Scharlab	Intervalo de ebullición 40 – 60°C para análisis, Expert Q [®] , ACS, ISO
Boro trifloruro-metanol	2802-68-8	Sigma-Aldrich	Solución al 20% en metanol para síntesis
Patron de ácidos grasos metilados F.A.M.E Mix RM3		Supelco	Material de referencia certificada

Tabla 3. Tabla resumen de los reactivos químicos empleados en el ensayo

En primer lugar, se lleva a cabo la extracción sólido-líquido de las muestras mediante un sistema de extracción Söxhlet. La extracción puede realizarse con disolventes orgánicos apolares tales como hexano, benceno o éter. Se seleccionada el diclorometano (CAS 75-09-2), un disolvente orgánico de baja polaridad para aprovechar la solubilidad de los lípidos en este. El diclorometano no tan solo extrae grasas, sino que es capaz de arrastrar otras sustancias que presentan afinidad a dicho disolvente.

Cada muestra es introducida en un cartucho de celulosa FILTER-LAB en una cantidad en torno a los 5,000 g. El cartucho de celulosa presenta unas medidas concretas que se ajustan al cuerpo del Söxhlet, sin sobrepasar en ningún caso la altura máxima del conducto de destilación. El cartucho se sitúa en el interior del extractor Söxhlet y se procede a realizar la extracción sólido-líquido, el cual mediante la aportación de temperatura arrastra las sustancias a analizar. [35]

Se aplica un proceso de extracción de 36 ciclos de acuerdo con la norma aplicable a cuero (ISO 4048:2008/ IUC4).



Componentes de un sistema de extracción sólido-líquido (söxhlet)

1. Muestra
2. Balón de recogida de sustancias extraíbles
3. Cartucho
4. Sifón
5. Sistema de refrigeración (condensador)
6. Entrada de agua fría
7. Salida de agua fría

Figura 10. Extracción sólido-líquido (söxhlet) de las muestras

Una vez finalizada la extracción, se separa el diclorometano del contenido liposo por medio de evaporación a presión reducida y suave mediante el uso de un rotavapor.

Los cálculos para la determinación de las materias extraíbles en cloruro de metileno son los siguientes:

$$\% \text{ materias extraíbles} = \frac{\text{Masa del extracto (g)}}{\text{Masa de la muestra a analizar (g)}} \times 100$$

Donde:

Masa del extracto (g) = Peso del balón final muestra – Peso del balón tarado

2.2.2.2. Rotura de la emulsión y esterificación

Las sustancias extraíbles que restan en el balón se resuspende con volumen 1:1 de n-hexano y metanol. Se mantiene el disolvente en contacto con el residuo durante un corto periodo de tiempo, antes de traspasar el contenido a un tubo pírrex de 18mm de diámetro interno.

Después, se procede a la toma de muestra. Se pesa 1,000 – 2,000 g de residuo resuspendido en un nuevo tubo pírrex de 18 mm. Se añaden 5 mL de solución metanólica de hidróxido de potasio 2N. Los tubos se tapan, se roscan y se someten a ebullición al “baño María” durante 3 horas. Una vez finalizada la digestión de la muestra, se deja enfriar las disoluciones y se procede a realizar las etapas de extracción líquido-líquido.

Se añaden 3mL de agua ultrapura y se agita durante 30 segundos. Una vez transcurrido el tiempo, se añaden 2'5mL de éter de petróleo. Se vuelve a agitar el tubo pírex durante 3 minutos y se centrifuga a 2500 rpm. Se elimina la capa etérea superior con la ayuda de una pipeta Pasteur.

Se añade a la fase alcohólica-acuosa 1 mL de ácido clorhídrico concentrado y se agita durante 15 segundos. Seguidamente se añaden 2'5mL de éter etílico, se agita 3 minutos y se centrifuga a 2500 rpm. Una vez centrifugada la muestra, se extrae la fase etérea y se recoge en un nuevo tubo pírex. Este proceso se realiza por triplicado.

Se secan los extractos etéreos con sulfato de sodio anhidro y se centrifugan a 2500 rpm para más tarde pasar el extracto a un balón de 50mL esmerilado. Se procede a evaporar la muestra en el rotavapor hasta alcanzar un volumen final de 1mL.

2.2.2.3. Proceso de metilación de ácidos grasos

En el balón esmerilado se introducen dos bolas de vidrio y 7 mL de trifluoro de boro-metanol.

Se acopla un refrigerante de reflujo con un tubo de cloruro de calcio en su extremo superior y se lleva a ebullición durante 5 minutos, tras los cuales se añaden 5 mL de hexano a través del refrigerante y se prolonga la ebullición durante dos minutos más.

Se deja enfriar, se sustrae el balón y se añade una solución acuosa saturada de cloruro de sodio hasta la mitad del balón y se agita. Se continúa añadiendo la solución saturada con el fin de conseguir la flotación de la solución de ésteres metílicos de ácidos grasos en hexano en el cuello del balón.

Se recoge la solución de hexano con una pipeta Pasteur y se introduce el contenido en un vial de 2 mL para proceder a la inyección de la muestra en el cromatógrafo de gases-masas (CG-MSD).

2.2.2.4. Condiciones cromatográficas

En las Tabla 4 y Tabla 5 se muestran las condiciones cromatográficas y la rampa gradual establecida en el método de adquisición cromatográfico que ha permitido una mayor distinción e identificación de cada uno de los picos representados en el cromatograma.

Condiciones del GC	
Inyector:	250°C, modo SP - <i>Split ratio 1:10</i> (patrón F.A.M.E Mix RM3; corteza, piña y restos de poda) - <i>Split ratio 1:50</i> (resina de pino)
Volumen inyección:	1 µL 19'1 psi

Presión en la cabeza de la columna:	Helio 5.0
Gas:	1'4mL/min
Flujo:	Columna capilar DB-5MS UI (Agilent J&W) 30 m x
Columna:	0'25 mm x 0'25 µm

Tabla 4. Condiciones cromatográficas

Rampa de trabajo			
Etapa	Rampa	T(°C) final	Tiempo final
0	-	160	1 min
1	10°C/min	180	4 min
2	10°C/min	230	4 min
3	10°C/min	250	4 min

** Duración del programa: 22 minutos

Tabla 5. Rampa gradual de trabajo

2.2.3. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en el rendimiento tánico. Caracterización física por la norma UNE-EN ISO 14088

El análisis cuantitativo de los agentes curtientes por el método del filtro (UNE-EN ISO 14088:2012) se basa en un análisis gravimétrico con el cual se determinan los porcentajes de sólidos totales, sustancias solubles, sustancias insolubles, no taninos, taninos, humedad y el pH del extracto en solución. Los compuestos denominados no taninos son solubles en agua; habitualmente son moléculas polifenólicas que no alcanzan el peso molecular necesario para curtir, además de compuestos como hidratos de carbono, ácidos grasos, sales, proteínas, ligninas, entre otros. Las sustancias insolubles tienden a precipitar con el tiempo. (Véase el Anexo 1). 2.2.3.1. Preparación de las muestras

De forma previa al ensayo, se debe llevar a cabo una preparación de las muestras. En este caso, consiste en una transformación en polvo mediante la trituración con un molino con láminas de corte y red metálica 2 mm de luz de la marca comercial Giuliani, modelo IG/MC, y un segundo molino de cuchillas marca WILEY-MILL, utilizando una malla con un tamaño de abertura de 1 mm.

Las muestras CP, PP y RPP trituradas son analizadas de acuerdo con la norma ISO 14088. Se pretende determinar el punto de partida de concentración de taninos en el estudio de rendimiento tánico en función del tamaño de partícula de la muestra.



Figura 11. Tamizadora analítica

Después de la trituración, se ha llevado a cabo un proceso de tamizaje para obtener diferentes fracciones de partículas comprendidas entre 2 milímetros a 50 micrómetros. Para ello, se utiliza una tamizadora analítica de laboratorio, modelo BA 300N de la marca comercial CISA. Este equipo admite más de un tamiz al mismo tiempo, consiguiendo mayor optimización en la separación de las partículas en diferentes fracciones dependiendo del tamaño de las mismas.

Los tamices de malla de acero inoxidable CISA cumplen con la norma ISO 3310-1 y ASTM E-11-95.

Se utilizaron diferentes tamices de malla de 20 cm de diámetro: 2mm, 1mm, 500 micras, 250 micras, 100 micras y 50 micras.

Las muestras CP, PP y RPP tamizadas son analizadas de acuerdo con la norma ISO 14088 con la finalidad de determinar si el tamaño de partícula influye en la concentración de taninos como así señalan Chupin et al. 2015 [11].

2.2.4. Caracterización de los polifenoles por cromatografía líquida de alta presión (HPLC-DAD)

El comportamiento de los extractos vegetales varía en función de su origen vegetal y del tratamiento de extracción al cual son sometidos. Por esto, resulta necesario llevar a cabo una caracterización completa del tipo de tanino obtenido a partir del extracto acuoso de los diferentes subproductos del pino. La caracterización de los extractos acuosos de las diferentes partes del pino (corteza, piña y restos de poda) se lleva a cabo a partir del estudio de la respuesta cromatográfica de los compuestos polifenólicos presentes en los extractos líquidos, a través de un cromatógrafo de líquidos (HPLC) con detector UV-Vis.

2.2.4.1 Preparación de las muestras

Se realiza una disolución acuosa de los diferentes subproductos en estado pulverulento. Se utiliza como referencia los resultados obtenidos durante el estudio de la influencia del tamaño de partículas en la extracción. El agua utilizada debe ser ultrapura de calidad Milli-Q. Las disoluciones de ensayo deben someterse a un proceso de filtración con distintos filtros de diferente tamaño de poro, hasta pasar por un filtro de nylon de 0,45 µm, obteniendo una disolución apta para la medida cromatográfica.

2.2.4.2 Condiciones cromatográficas

Para la caracterización de los polifenoles presentes en los tres tipos de muestras, se utiliza la técnica cromatográfica HPLC-DAD y metodología de separación en fase reversa, con una fase móvil polar y en gradiente. En la Tabla 6 se especifican las condiciones utilizadas:

Condiciones del análisis	
Equipo cromatográfico:	HPLC: Alliance Waters 2695 Separations Module Detector: Waters 2996 Photodiode Array Detector
Columna:	XBridge Phenyl (150 mm x 4,6 mm x 3,5 µm)
Fase móvil:	Fase móvil 1 (A): Agua con 0,1% de ácido fórmico Fase móvil 2 (B): Acetonitrilo 190 Sps lejano UV/calidad
Gradiente:	gradiente con 0,1% de ácido fórmico para LC-MS Lichropur, 97,5 – 98,5 % (T) 0-6 min: Cte. 95% A – 5% B
Flujo de la fase móvil:	6-30 min: Incremento lineal a 74% A – 26% B
Temperatura de la columna:	30-34 min: Incremento lineal a 0% A – 100% B
Captura del cromatograma:	1,0 mL/min 35°C 271,1 nm

Tabla 6. Condiciones del análisis por HPLC

Los reactivos empleados en el análisis son de la calidad óptima para los ensayos con HPLC. Respecto a la longitud de onda seleccionada es 271,1 nm para todos los ensayos, ya que la línea base es más estable, mostrando un equilibrio entre la señal y el ruido del equipo.

2.2.4.3. Modo interpretativo de los datos obtenidos por HPLC-DAD

La integración de los cromatogramas de las muestras se lleva a cabo mediante el Software Empower 2.0. Se utiliza la función Apex Track, que permite integrar cromatogramas con un amplio registro de picos. Empower 2.0 permite crear librerías propias de los compuestos a estudiar. En el caso que nos ocupa, se procedió a introducir diferentes compuestos polifenólicos (de tipo catequínico e hidrolizado) a partir de compuestos-patrones de calidad cromatográfica, que son susceptibles de estar presentes en los extractos analizados.

La clasificación del tipo de taninos se realiza a través la comparación mediante un algoritmo de los espectros UV de los picos del cromatograma con los de una librería digital. Los cromóforos de los polifenoles del tipo catequínico, galotanino o elagitanino son diferentes entre sí lo que permite la clasificación de cada polifenol determinado en la muestra en uno de estos grupos, aunque no se haya identificado completamente su estructura ni se conozca su peso molecular.

La identificación completa de un pico cromatográfico requiere la coincidencia entre el tiempo de retención y el espectro UV del compuesto con respecto a los diferentes compuestos patrón incorporados en la librería digital. Véase Figura 12 y Figura 13.

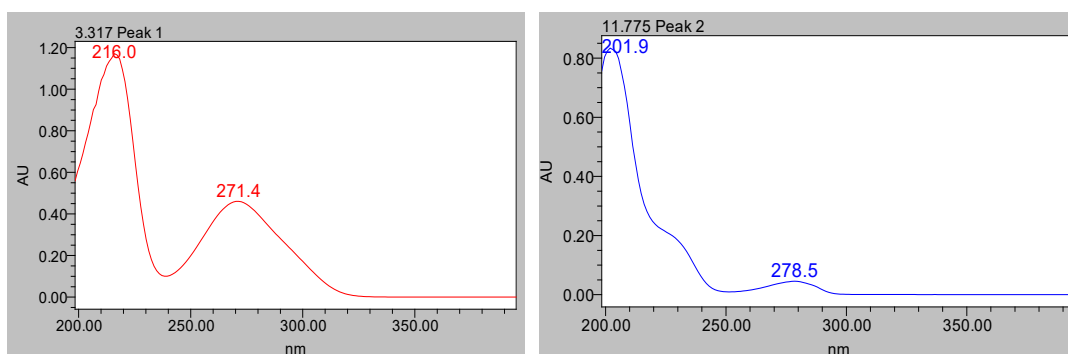


Figura 12. Espectro ultravioleta de dos patrones de polifenoles.
 Espectro ultravioleta del ácido gálico (izq.) y espectro ultravioleta de la (+)-catequina (der.)

En la librería *My library* generada en el curso 2018-2019 se han recopilado los espectros de los distintos componentes presentes en muestras de extractos vegetales comerciales de Mimosa, Quebracho, Tara y Castaño. También incluye los espectros de 18 patrones comerciales de polifenoles de distintas naturalezas químicas, tanto de tipo condensado o catequínico como los de tipo hidrolizable o galotaninos.

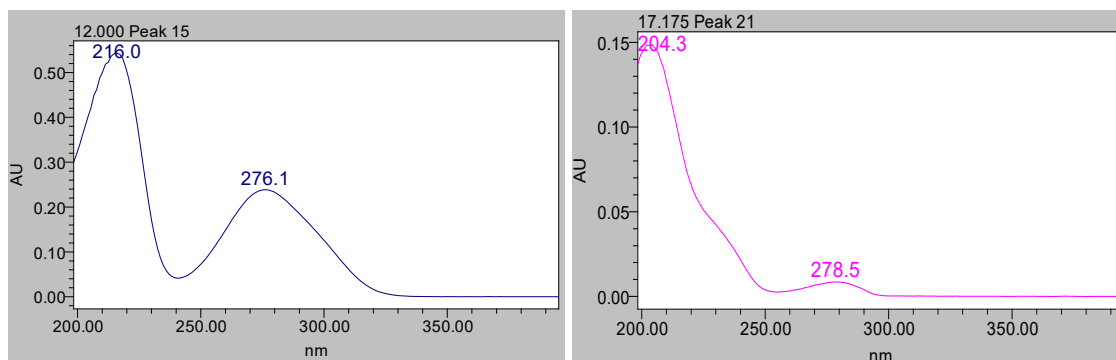


Figura 13. Espectro ultravioleta de dos muestras comerciales.
 Espectro ultravioleta de una tara (izq.) y espectro ultravioleta de una mimosa (der.)

El hecho que los taninos compartan cromóforos a pesar de las diferencias en el peso molecular se traduce en obtención de espectros UV/Vis similares, de ahí que fuera necesario establecer una tabla detallada con información de los patrones de los polifenoles comerciales analizados (Tabla 7).

Nombre del patrón	Nº CAS	Tipo	Peso molecular (g/mol)	Tiempo de retención (min)
(+) – Catequina	154-23-4	Flavan-3-ol	290,28	11,8
(-) – Epicatequina	496-46-0	Flavan-3-ol	209,28	16,1
(-) – Galocatequina	3371-27-5	Flavan-3-ol	306,27	5,0

(-) Epigallocatequina	970-74-1	Flavan-3-ol	306,28	10,3
Procianidina B1	20315-25-7	Dímero procianidina	578,53	10,9
Procianidina B2	29106-49-8	Dímero procianidina	578,53	15,7
Procianidina A2	41741-41-3	Catequina dimérica	576,52	23,7
Ácido gálico	14937-32-7	Ácido fenólico	188,14	3,0
Ácido protocatecuico	99-50-3	Ácido fenólico (Ác. dihidroxibenzoico)	154,12	5,2
Ácido vanílico	121-34-6	Derivado del ácido dihidroxibenzoico	168,15	12,0
Ácido trans-ferúlico	537-98-4	Ác. Hidroxicinámico	194,18	19,6
Ácido p-cumárico	501-98-4	Ác. Hidroxicinámico	164,16	17,1
(+) – Taxifolina	480-18-2	Flavanonol	304,25	21,9
Penta-O-galoil-B-D-glucosa	14937-32-7	Galotanino	940,68	25,1
(-) Epigallocatequina galato	989-51-5	Flavan-3-ol	458,37	17,3
(-) –Epicatequina galato	1257-08-5	Flavan-3-ol	442,37	22,7
(-) Catequina galato	130405-40-2	Flavan-3-ol	442,38	22,9
(-) Galocatequina galato	4233-96-9	Flavan-3-ol	458,38	18,1

Tabla 7. Resumen de los patrones analizados por HPLC en fase inversa con las condiciones descritas en el apartado 2.2.4.2 Condiciones cromatográficas

2.3. Resultados

2.3.1. Cuantificación de las materias orgánica e inorgánica de las muestras

En la Tabla 8 se detallan los diferentes parámetros analizados de los tres residuos forestales, es decir, contenido en materias volátiles, materia orgánica (M.O) e inorgánica (M.I) y el contenido en materia extraíble en cloruro de metileno determinados con la ejecución de las metodologías escritas en los apartados: 2.2.1. Cuantificación de las materias orgánica e inorgánica de las muestras y 2.2.2.1. Descripción de los materiales y preparación de las muestras.

Muestra	Humedad (%)	Residuo seco (%)	Cenizas 500°C (%)	M.O (%)	Cenizas 800°C (%)	M.I (%)	Contenido en mat. extr. en CH ₂ Cl ₂ (IUC4) (%)
CP	12,9	87,1	4,1	83,0	3,4	0,7	2,0
PP	11,0	89,0	2,0	87,0	1,9	0,1	7,8
RPP	8,4	91,6	4,6	87,0	4,3	0,3	16,1

Tabla 8. Resultados de los análisis de humedad, cenizas y sustancias extraíbles con diclorometano

Observaciones:

- A partir de la Tabla 8, se puede señalar que la muestra CP contiene mayor humedad y materia inorgánica que las muestras PP y RPP. En cambio, ésta

presenta menos cantidad de materia orgánica. En cualquier caso, el contenido en materia orgánica supera el 80% de ahí su facilidad de combustión en forma de biomasa.

- En cuanto al contenido en materias extraíbles en cloruro de metileno, se observa que la muestra RPP presenta un 16,1%, superando en mayor medida los valores determinados en las muestras CP y PP. Este hecho podría relacionarse con los lípidos insaponificables comúnmente hallados en las resinas de pino. Por ese motivo, se han caracterizado los ácidos grasos de las sustancias extraíbles de los restos de poda y la resina que emana de las incisiones en el pino.

2.3.2. Caracterización de los ácidos grasos

La cantidad y la naturaleza de los ácidos grasos dependen del método de extracción aplicado, el cual se ha llevado a cabo de acuerdo con la norma aplicable para el cuero ISO 4048:2008. Los picos de ácidos grasos eluidos en los cromatogramas de muestra se compararon con el patrón de ácidos grasos F.A.M.E. Mix RM-3 que incluía, entre otros: ácido mirístico (C14:0), ácido palmítico (C16:0), ácido linoleico (C18:2), ácido linolénico (C18:3), ácido oleico (C18:1), ácido esteárico (C18:0), ácido araquídico (C20:0), ácido behénico (C22:0), ácido erúxico (C22:1) y ácido lignocérico (C24:0).

2.3.2.1. Determinación de ácidos grasos de la corteza

El cromatograma correspondiente a la corteza presenta una buena separación de los picos eluidos, tal y como se puede observar en la Figura 14.

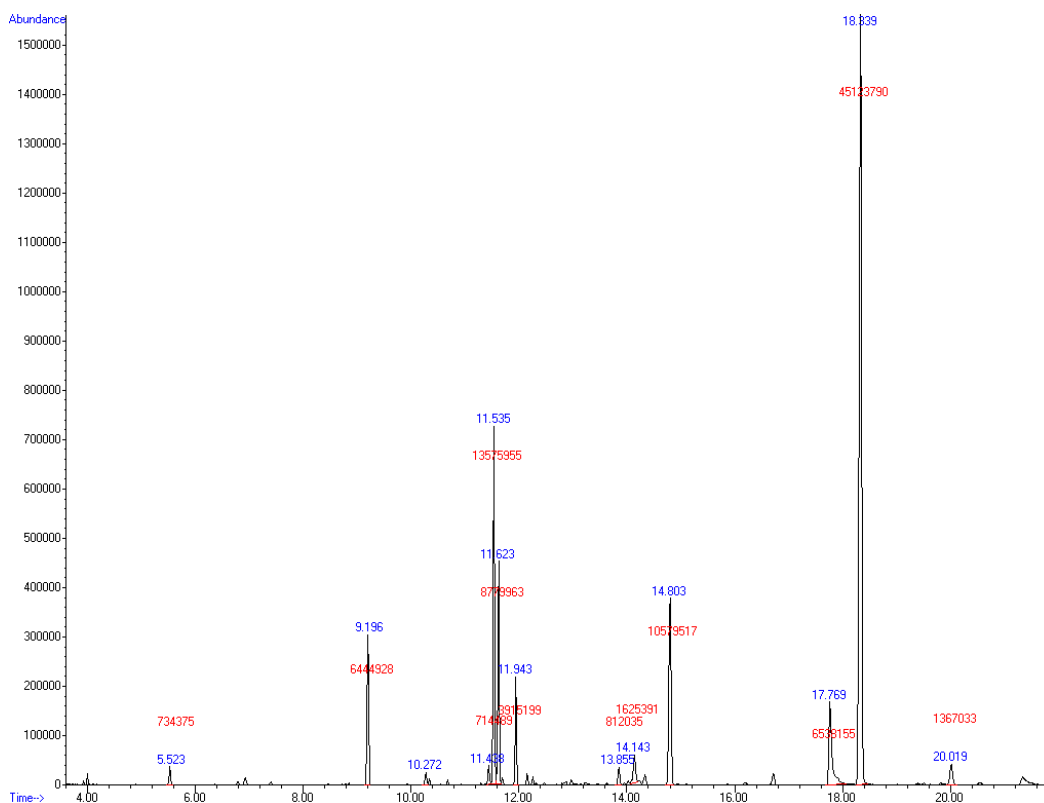


Figura 14. Cromatograma CG-MSD de los ácidos grasos de la muestra CP

Se llevó a cabo un estudio de los picos mayoritarios representados en el cromatograma empleando el software ChemStation 61701EA de Agilent y una identificación de compuestos a partir de la librería electrónica NIST MS Search 2.2.

En la Tabla 9, se muestran los picos mayoritarios identificados. La tabla incluye: tiempo de retención, identificación NIST considerada más probable, tipo de compuesto en la muestra, fórmula molecular y área del pico. También se incluye el porcentaje que representa el pico eluido respecto al total de área de los picos eluidos identificados en el cromatograma.

La fórmula molecular de los ácidos grasos se expresa en forma de ácido y no de éster metílico.

Pico	Tiempo retención (min)	Identificación NIST	Tipo compuesto	Fórmula	Área	% pico ($A_{\text{pico}}/A_{\text{tot}} \cdot 100$)
1	5,52	Ác. mirístico, éster metílico	Ácido graso	$C_{14}H_{28}O_2$ (insat. 0)	734.375	0,7
2	9,20	Ác. palmítico, éster metílico	Ácido graso	$C_{16}H_{32}O_2$ (insat. 0)	6.444.928	6,5
3	10,27	Ác. margárico, éster metílico	Ácido graso	$C_{17}H_{34}O_2$ (insat. 0)	588.184	0,6
4	11,44	1-Hexadecanol	Alcohol graso	$C_{16}H_{34}O$	714.489	0,7

5	11,54	Ác. linoleico, éster metílico	Ácido graso	$C_{18}H_{34}O$ (insat. 2)	13.575.955	13,8	
6	11,62	Ác. oleico, éster metílico	Ácido graso	$C_{18}H_{34}O_2$ (insat. 1)	8.779.963	8,9	
7	11,94	Ác. esteárico, éster metílico	Ácido graso	$C_{18}H_{36}O_2$ (insat. 0)	3.915.199	4,0	
8	14,14	1-Octadecanol	Alcohol graso	$C_{18}H_{38}O$	1.625.391	1,7	
9	14,80	Ác. araquídico, éster metílico	Ácido graso	$C_{20}H_{40}O_2$ (insat. 0)	10.579.517	10,7	
10	17,77	1-Heneicosanol	Alcohol graso	$C_{22}H_{44}O$	6.538.155	6,6	
11	18,34	Ác. behénico, éster metílico	Ácido graso	$C_{22}H_{44}O_2$ (insat. 0)	45.123.790	45,8	
					TOTAL	98.619.946	100,0

Tabla 9. Detalle de los compuestos identificados en la muestra CP

En la Gráfica 1 se representa la distribución en porcentaje de los diferentes tipos de compuesto eluidos e integrados en el cromatograma.



Gráfica 1. Distribución de los compuestos eluidos cromatográficamente de la muestra CP

Observaciones:

- El contenido en sustancias extraíbles con cloruro de metileno para el polvo de corteza (2,1%) incluye diferentes compuestos: ácidos grasos y alcoholes grasos.
- En la determinación semi-cuantitativa relativa de los ácidos grasos, se detecta una mayor cantidad de ácidos grasos saturados respecto a ácidos grasos insaturados, 68,3% y 22,7% respectivamente.

El equipo CG-MS presenta limitaciones en la separación de determinados compuestos, como, por ejemplo, el éster metílico del ácido linolénico. Este compuesto, presente en el patrón comercial F.A.M.E. Mix RM3, no se eluye en un solo pico en el cromatograma correspondiente, sino que aparece solapado con el pico del éster metílico del ácido linoleico, compartiendo el mismo tiempo de retención.

En resumen, se puede destacar como compuestos mayoritarios el ácido araquídico, el ácido behénico y la mezcla de ácido linoleico y ácido linolénico, los cuales suman el 70,3% de los ácidos grasos.

2.3.2.2. Determinación de ácidos grasos de la piña

El cromatograma correspondiente a la piña presenta una buena separación de los picos eluídos. A pesar de que la línea base no es lineal, mantiene una cierta tendencia a aumentar a medida que transcurre el tiempo, como se puede observar en la Figura 15 y Tabla 10.

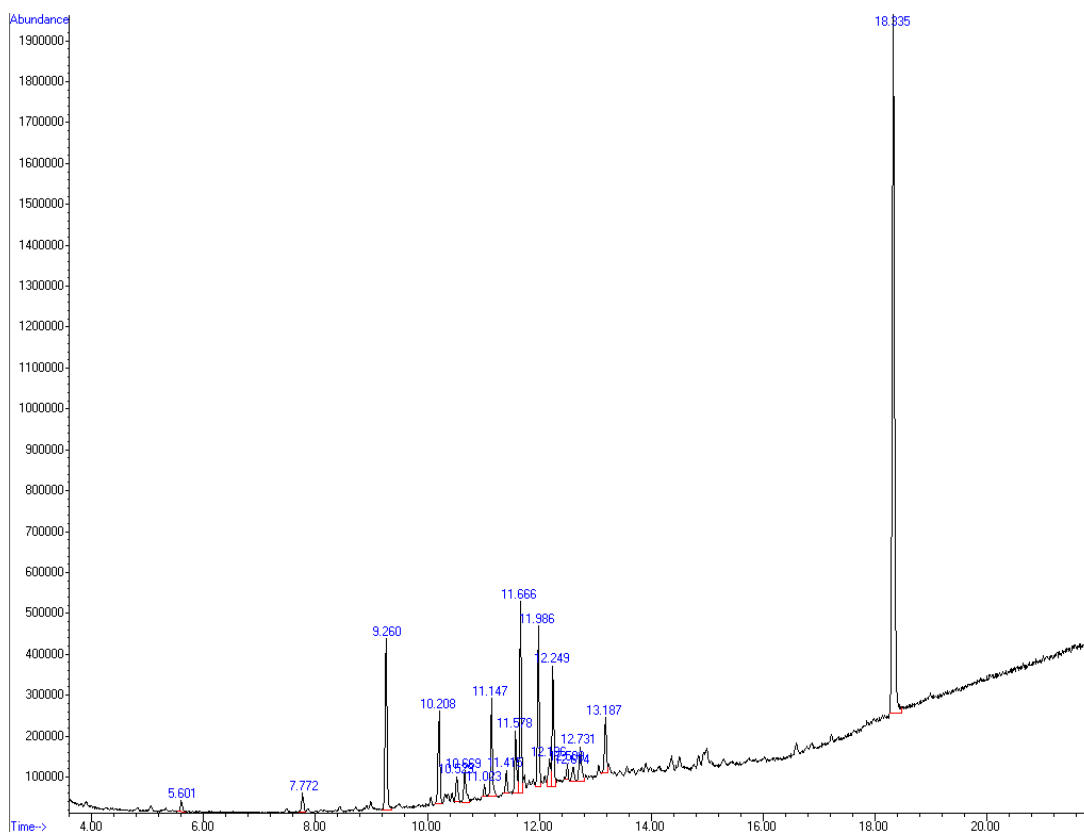


Figura 15. Cromatograma de ácidos grasos de la muestra PP

Pico	Tiempo retención (min)	Identificación NIST	Tipo compuesto	Fórmula	Área	% pico ($A_{\text{pico}}/A_{\text{tot}} \cdot 100$)
1	5,60	Ác. mirístico, éster metílico	Ácido graso	$C_{14}H_{28}O_2$ (insat. 0)	718.335	0,8
2	9,26	Ác. palmítico, éster metílico	Ácido graso	$C_{16}H_{32}O_2$ (insat. 0)	9.361.284	10,5
3	10,21	Heptametil-3-fenil-1,4-ciclohexadieno	Derivado compuesto aromático	$C_{19}H_{26}$	4.954.296	5,6
4	10,53	Metil 6-dehidroabietato	Derivado de un terpeno (abietano $C_{20}H_{36}$)	$C_{21}H_{28}O_2$	1.553.920	1,7

5	10,67	Ciclopropa[3,4]ciclohepta[1,2-a]naftaleno, 1,1a,1b,2,3,7b,8,9,10,10a-decahidro-5-metoxi-10-metilene-	---	C ₁₈ H ₂₂ O	2.452.793	2,7
6	11,02	Androst-5,7-dien-3-ol-17-ona, acetate	Derivado de androstano (esterol/esteroide)	C ₂₁ H ₂₈ O ₃	535.354	0,6
7	11,58	Ác. linoleico, éster metílico	Ácido graso	C ₁₆ H ₃₄ O (insat. 2)	3.116.516	3,5
8	11,67	Ácido oleico, éster metílico	Ácido graso	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (insat. 1)	9.378.222	10,5
9	11,99	Ácido esteárico, éster metílico	Ácido graso	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (insat. 0)	7.305.524	8,2
10	13,19	1H-Trindene, 2,3,4,5,6,7,8,9-octahidro-1,1,4,4,9,9-hexametil-	Derivado de terpeno	C ₂₁ H ₃₀	3.322.065	3,7
11	18,34	Ácido behénico, éster metílico	Ácido graso	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ (insat. 0)	46.537.524	52,2
TOTAL					89.235.833	100,0

Tabla 10. Detalles de cada pico identificado en la muestra PP

En la Gráfica 2 se representa la distribución en porcentaje de los diferentes tipos de compuesto eluidos e integrados en el cromatograma.



Gráfica 2. Distribución de los compuestos eluidos cromatográficamente de la muestra PP

Observaciones:

- El contenido en sustancias extraíbles con cloruro de metileno obtenido en la muestra PP presenta un valor de 7,8%. Esto no significa que dichas sustancias sean exclusivamente ácidos grasos, ya que la extracción con cloruro de metileno permite la solubilización y aislamiento de todo tipo de lípidos. Por lo tanto, se puede estimar a nivel cualitativo la presencia de terpenoides, esteroides y prostaglandinas; ya que estos lípidos son sintetizados por las plantas y desarrollan diferentes funciones primarias. Por ejemplo, los pigmentos

carotenoides (terpenos) forman parte de la clorofila. Además, los terpenos son capaces de aumentar la fijación de algunas proteínas a las membranas celulares en un proceso denominado isoprenilación. Los esteroides y esterolés son producidos a partir de terpenos precursores. [36]

- Los compuestos metil 6-dehidroabietato y 1H-Trindene, 2,3,4,5,6,7,8,9-octahidro-1,1,4,4,9,9-hexametil se han mencionado en el artículo de los autores Chamarro et al. publicado en 2012, referente a los compuestos evaluados e identificados en los efluentes antes y después de una planta de celulosa, la cual trabaja con pulpa de eucalipto y pino. Tampoco es de extrañar la presencia de un complejo metil dehidroabietato, ya que sea derivado del terpeno abietano o del ácido abiético, son característicos de las resinas del pino.
- Las piñas acaban teniendo contacto con la resina de forma habitual, de ahí, la aparición de terpenoides, esteroides y/o prostaglandinas.
- Los resultados semi-cuantitativos relativos de la composición de la muestra evidencian que ésta contiene un 85,7% de ácidos grasos (saturados e insaturados). Por otro lado, se determina la presencia de compuestos derivados de terpenos y de compuestos esteroides (14,3%).
- Cabe destacar que el ácido palmítico, ácido oleico y el ácido behénico componen el 73,2% de los ácidos grasos detectados en el cromatograma.

2.3.2.3. Determinación de ácidos grasos de los restos de poda

El cromatograma correspondiente al ensayo de la muestra RPP presenta una buena elución y separación de los diferentes picos integrados (Figura 16).

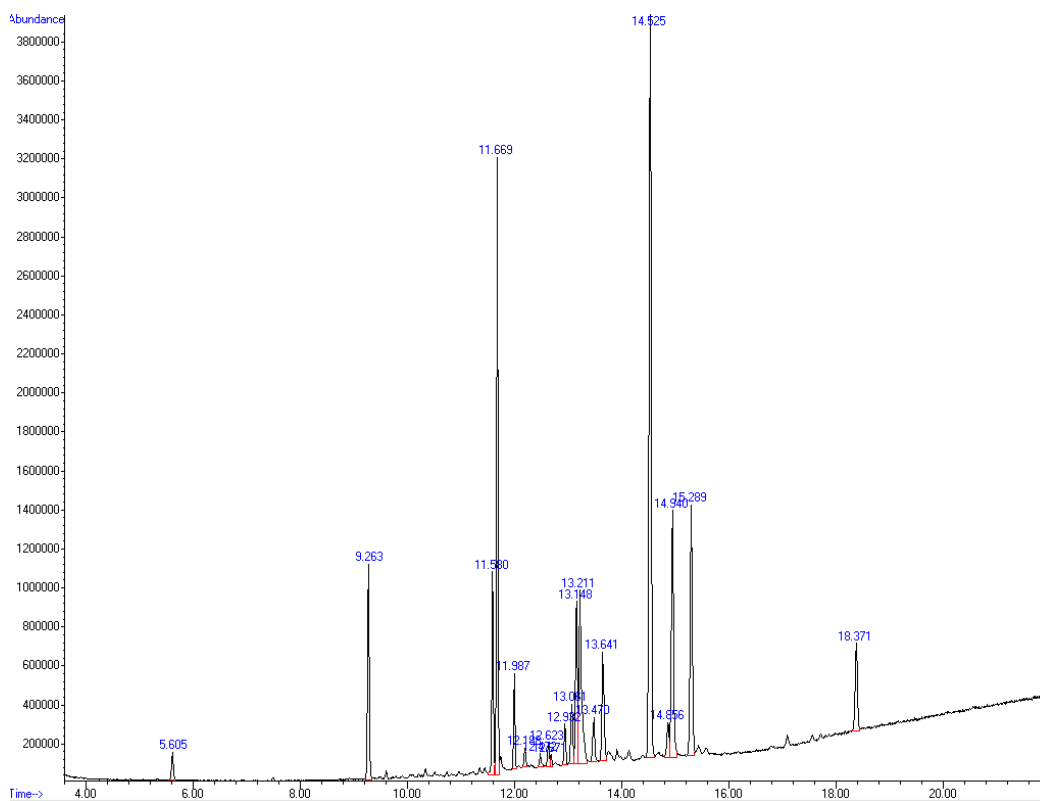


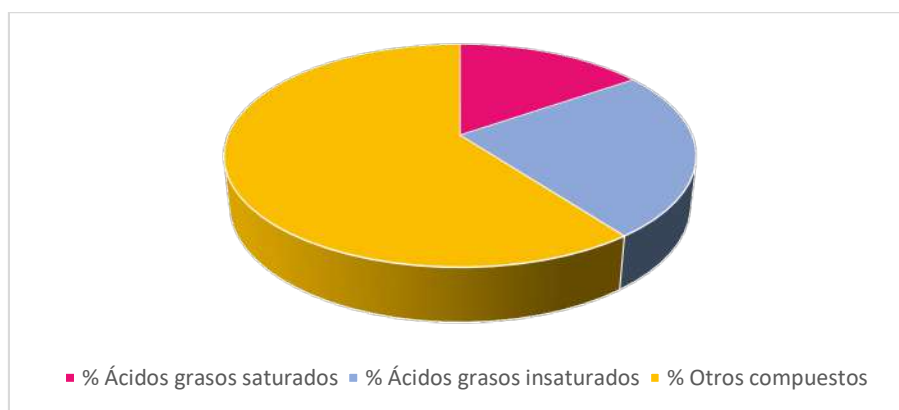
Figura 16. Cromatograma de ácidos grasos de la muestra RPP

Pico	Tiempo retención (min)	Identificación NIST	Tipo compuesto	Formula	Área	% pico ($A_{\text{pico}}/A_{\text{tot}} \cdot 100$)
1	5,61	Ác. mirístico, éster metílico	Ácido graso	$C_{14}H_{28}O_2$ (insat. 0)	3.599.969	1,1
2	9,26	Ác. palmítico, éster metílico	Ácido graso	$C_{16}H_{32}O_2$ (insat. 0)	24.130.199	7,6
3	11,58	Ác. linoleico, éster metílico	Ácido graso	$C_{16}H_{34}O$ (insat. 2)	18.428.000	5,8
4	11,67	Ác. oleico, éster metílico	Ácido graso	$C_{18}H_{34}O_2$ (insat. 1)	58.852.273	18,5
5	11,99	Ác. esteárico, éster metílico	Ácido graso	$C_{18}H_{36}O_2$ (insat. 0)	8.515.083	2,7
6	12,62	Labd-14-ene-8,13-diol, (13R)-	Derivado de terpeno (esqueleto labdano)	$C_{20}H_{36}O_2$	2.715.312	0,9
7	12,93	Betulin	Derivado de terpeno	$C_{30}H_{50}O_2$	4.476.792	1,4
8	13,21	14-Oxatriciclo[9..2.1.0(1,10)]tetradecano, 2,6,6,10,11-pentametil-	---	---	31.481.275	9,9
9	13,64	α -acorenol (Amri et al. 2012)	Terpenoide (terpeno modificado)	$C_{15}H_{26}O$	15.042.041	4,7
10	14,53	Ácido $5\beta,9\beta H,10\alpha$ -Labda-8(20),13-dien-15-oico, éster metílico (E)-	Derivado de terpeno	$C_{21}H_{34}O_2$	101.483.265	31,8

			(esqueleto labdano)			
11	15,29	Humulane-1,6-dien-3-ol	Terpenoide (terpeno modificado)	C ₁₅ H ₂₆ O	37.260.279	11,7
12	18,37	Ácido behénico, éster metílico	Ácido graso	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ (insat. 0)	12.790.577	4,0
				TOTAL	318.775.065	100,0

Tabla 11. Detalles de cada pico identificado en la muestra RPP

En la Gráfica 3 se representa la distribución en porcentaje de los diferentes tipos de compuesto eluidos e integrados en el cromatograma.



Gráfica 3. Distribución de los compuestos eluidos cromatográficamente de la muestra RPP

Observaciones:

- Se determina que las sustancias extraíbles en cloruro de metileno correspondiente a la muestra RPP (16,1%) incluyen ácidos grasos saturados e insaturados, así como otros compuestos.
- Se ha observado la presencia de α -acorenol en la muestra de restos de poda. Este compuesto fue identificado en aceite esencial de pino piñonero, en un estudio realizado por Amri et al. para determinar la composición química y analizar la actividad fitotóxica y antifúngica. [37]
- Un 39,7 % del área total de picos identificados está representado por ácidos grasos. En el caso de los restos de poda, a diferencia de la corteza y la piña, se caracteriza por presentar un porcentaje mayor de ácidos grasos insaturados respecto a los ácidos grasos saturados, 24,3% y 15,4% respectivamente. Los ácidos grasos presentes en mayor concentración son los siguientes: el ácido oleico, ácido palmítico y la mezcla formada por ácido linoleico y linolénico.

2.3.2.4. Determinación los compuestos de la resina de pino

La Figura 17 se corresponde con el cromatograma de los compuestos metilados de la resina de pino analizada. El cromatograma presenta una buena separación y elución de los picos representados.

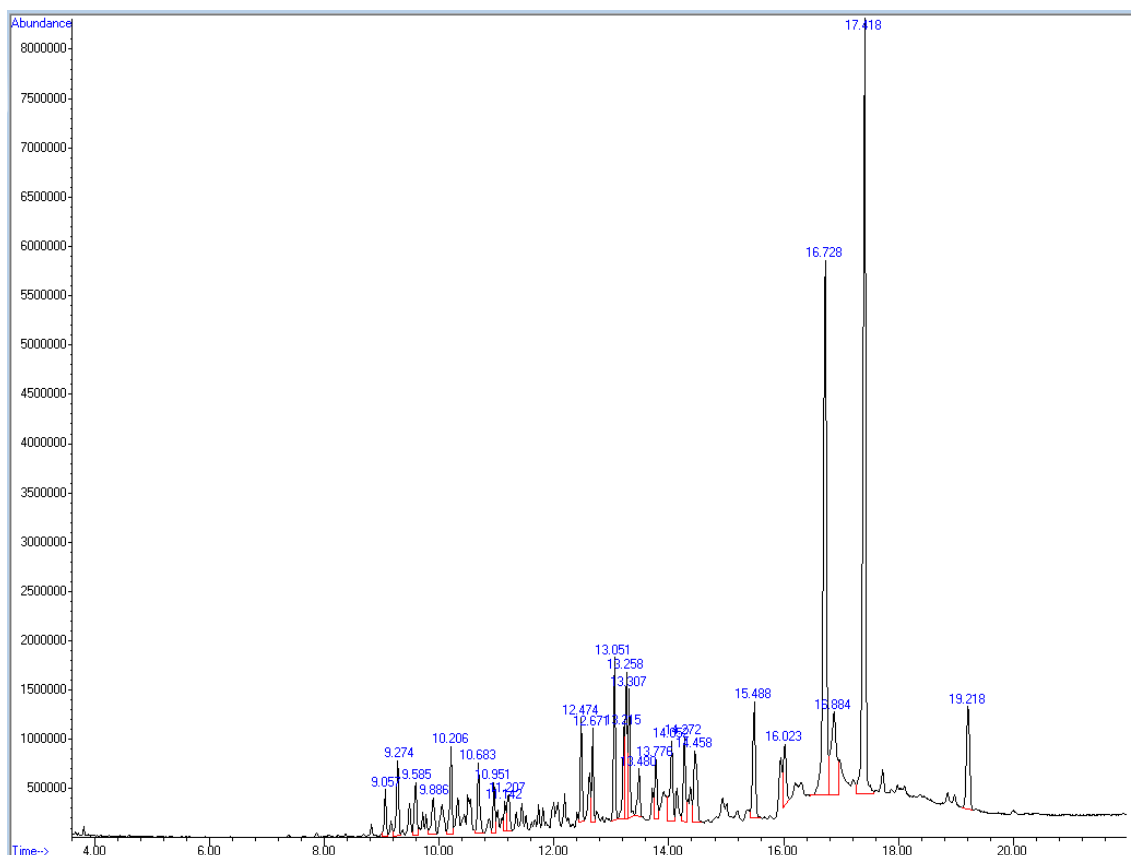


Figura 17. Cromatograma de ácidos grasos de resina de pino blanco

Pico	Tiempo retención (min)	Identificación NIST	Tipo componente	Formula	Área	% pico (A_{pico}/A_{tot})*100
1	9,06	Acetato dehidroisoandrosterona	Derivado de un esteroide (androsterona)	$C_{21}H_{30}O_3$	11.108.463	2,0
2	9,27	Isopimara-9(11),15-dieno	Terpenoide (terpeno modificado)	$C_{20}H_{32}$	20.186.294	3,7
3	9,59	Biformen	Terpenoide (terpeno modificado)	$C_{20}H_{32}$	15.424.611	2,8
4	9,89	Cembrene	Terpenoide (terpeno modificado)	$C_{20}H_{32}$	13.491.991	2,5
5	10,21	Heptametil-3-fenil-1,4-ciclohexadieno	Derivado de compuesto aromático	$C_{19}H_{26}$	22.272.170	4,1

6	10,68	18-Norabieta-8,11,13-trieno	---	C ₁₉ H ₂₈	20.223.026	3,7
7	12,47	Labd-14-ene-8,13-diol, (13R)-	Terpenoide (terpeno modificado)	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	21.837.300	4,0
8	13,31	Prasterona (DHEA)	Esteroide	C ₁₉ H ₂₈ O ₂	32.138.683	5,9
9	14,05	Androst-2-en-17-ona, 3-hidroxi-, (5β)-	---	C ₁₉ H ₂₈ O ₂	30.306.442	5,5
10	15,49	Labda-8(20),14-diene-6α, 13-diol, (13S)-	Terpenoide (terpeno modificado)	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	39.541.672	7,2
11	16,02	Retinol (Vitamina A1)	Terpenoide (terpeno modificado)	C ₂₀ H ₃₀ O	23.080.650	4,2
12	16,73	Pimara-7,15-dien-3-ol	Terpenoide (terpeno modificado)	C ₂₀ H ₃₂ O	203.421.070	37,2
13	16,88	Ácido pimárico	Derivado del ácido abiético	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	53.045.967	9,7
14	19,22	9-trans-Metiltrisorato C	Derivado de un trisporoide (carotenoide, posible precursor de la vitamina A)	C ₁₉ H ₂₈ O ₄	41.006.072	7,5
TOTAL					547.084.411	100,0

Tabla 12. Detalles de cada pico identificado en la muestra de resina de pino blanco

En la Gráfica 4 se representa la distribución en porcentaje de los diferentes tipos de compuesto eluidos e integrados en el cromatograma.



Gráfica 4. Distribución de los compuestos eluidos cromatográficamente de la muestra de resina de pino

Observaciones:

- Diversos compuestos identificados en la resina de pino coinciden con algunos de los picos identificados en las muestras PP y RPP, por ejemplo, el Labd-14-ene-8,13-diol, (13R)- o heptametil-3-fenil-1,4-ciclohexadieno. Estos son derivados de compuestos aromáticos, frecuentes en las resinas. Este hecho puede deberse a una contaminación involuntaria de las piñas y los restos de poda, ya sea por deposición de las piñas en el suelo o bien incisiones y cortes de ramas que provocan la liberación de resina.

2.3.3. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en el rendimiento tánico. Caracterización física por la norma UNE-EN ISO 14088

El estudio de cuantificación de los agentes curtientes presentes en las diferentes fracciones sólidas en polvo obtenidas tras la trituración, molienda y tamizaje de los subproductos de la explotación forestal del pino (corteza, piña y restos de poda) ha permitido determinar las cantidades de sólidos solubles (taninos y no taninos), los sólidos insolubles, el contenido en agua y el pH de las disoluciones analíticas; con la finalidad de determinar la capacidad curtiente de las muestras y la solubilidad en agua de manera que se recaba información necesaria para la puesta en marcha de procesos experimentales de curtición y/o recurtición de pieles.

Se realizaron los ensayos por duplicado de cada una de las muestras trituradas y tamizadas como puede verse en la Figura 18. Los resultados corresponden al porcentaje de cada parámetro analizado en las muestras de corteza, piña y restos de poda ensayadas.



Figura 18. Enrase de las soluciones acuosas de las muestras CP, PP y RPP



Figura 19. Pesaje de los sólidos remanentes del secado de 24 horas

Ensayo de las muestras CP, PP y RPP por el método definido en la norma ISO 14088:2012			
Compuesto	Resultados		
	CP	PP	RPP
NO TANINOS (%)	2,0	1,1	7,5
SÓLIDOS SOLUBLES (%)	15,3	2,0	9,2
SÓLIDOS TOTALES (%)	47,2	36,6	50,0
TANINOS (%)	13,2	1,0	1,8
SÓLIDOS INSOLUBLES (%)	32,0	34,6	40,8
AGUA (%)	52,8	63,4	50,1
pH	4,8	5,4	4,7

Tabla 13. Resultados de la composición de las muestras CP, PP y RPP trituradas según ISO 14088:2012

Observaciones:

- De acuerdo con la bibliografía más antigua hallada referente a una especie perteneciente a la familia *Pinaceae*, el *Pinus radiata*, señala que la corteza de esta especie presenta un contenido en taninos que oscila entre 12 y 15% en edad de explotación, siendo la corteza de edades sobre 20 años las que presentan un contenido en taninos del 14% o superior. [38]
- El estado del arte sobre la piña se centra en la determinación e identificación de carbohidratos y polisacáridos, que despiertan un mayor interés debido a su alto contenido. Los taninos son compuestos minoritarios tanto en la piña como en los restos de poda, de ahí que los trabajos relacionados con dichos materiales se focalicen en los compuestos ya mencionados anteriormente.
- El porcentaje de taninos obtenido en la corteza se corresponde con lo descrito en el estado del arte. Además, se puede apreciar que la corteza presenta mayor contenido de taninos, lo cual se traduce en un mayor poder curtiente.
- Los extractos comerciales, ya sean sólidos o líquidos, presentan concentraciones de tanino elevadas con valores superiores al 50%. Este hecho es debido a los

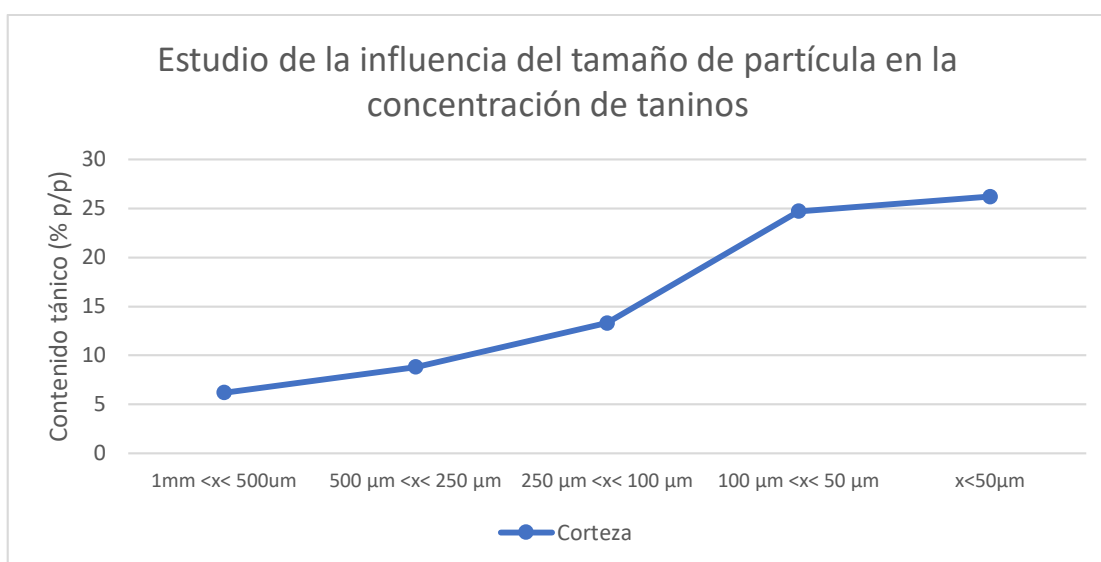
tratamientos químicos de la sustancia que modifican la reactividad del tanino. Ejemplos de dichas modificaciones son los procesos de dulcificación del extracto de castaño con sulfito sódico y la sulfitación del quebracho para la reducción de su reactividad (astringencia).

2.3.3.1. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en la concentración de taninos

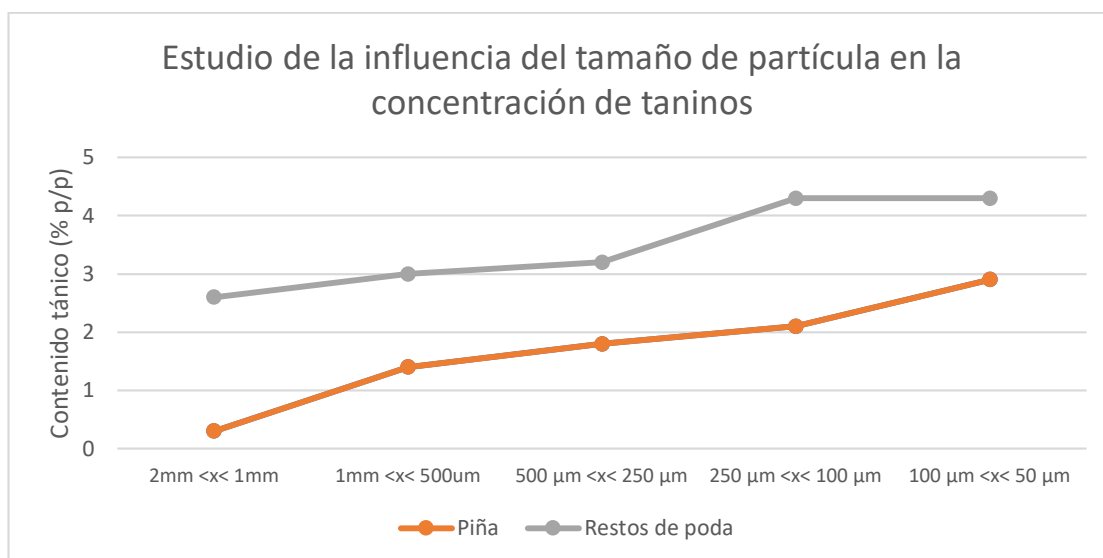
Los resultados del ensayo de concentración de taninos en las muestras CP, PP y RPP trituradas y tamizadas con tamices de diferentes tamaños de partículas, han sido tabulados relacionando el tamaño de partícula frente a la concentración de taninos en porcentaje en peso.

Intervalo de partículas	Concentración tánica (% p/p) (ISO 14088:2012)		
	CP	PP	RPP
2mm <x< 1mm	/	0,3	2,6
1mm <x< 500um	6,2	1,4	3
500 μm <x< 250 μm	8,8	1,8	3,2
250 μm <x< 100 μm	13,3	2,1	4,3
100 μm <x< 50 μm	24,7	2,9	4,3
x<50μm	26,2	/	/

Tabla 14. Resultados de los análisis por el método de campana para cada intervalo de tamaño de partículas



Gráfica 5. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en el contenido en taninos en el material CP



Gráfica 6. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en el contenido en taninos de los materiales PP y RPP

Observaciones:

- En la Gráfica 5 se evidencia una mejora sustancial del valor del contenido en taninos a medida que se reduce el tamaño de partícula de la corteza de pino; pudiendo alcanzar valores del 26,2% sin haber llevado a cabo ninguna modificación química.
- Los resultados correspondientes a las muestras PP y RPP representados en la Gráfica 6, muestran una mejora discreta en el valor del porcentaje de taninos al reducir el tamaño de partícula. Concretamente, al alcanzar las fracciones de partícula comprendidas entre 50 micras y 100 micras, se obtiene un porcentaje en taninos del 2,9 y 4,3% respectivamente.
- La disminución del tamaño de partícula favorece la superficie de contacto entre el solvente y las partículas de los materiales vegetales. La capacidad de transformación en polvo vegetal de cada subproducto (CP, PP y RPP) a partir de las operaciones de trituración y tamizaje difiere sustancialmente. Mientras que la corteza se convierte con facilidad en polvo de una amplia variedad de tamaño de partícula, la piña y los restos de poda son materiales, cuya naturaleza dificulta la obtención de fracciones inferiores a 250 micrómetros, siendo necesarios grandes volúmenes de materia prima y tiempo.

Se ha realizado una caracterización más extensa del polvo de corteza de pino cuyo rango de partículas en relación con la concentración tánica es más esperanzador sin tener que implementar una modificación química.

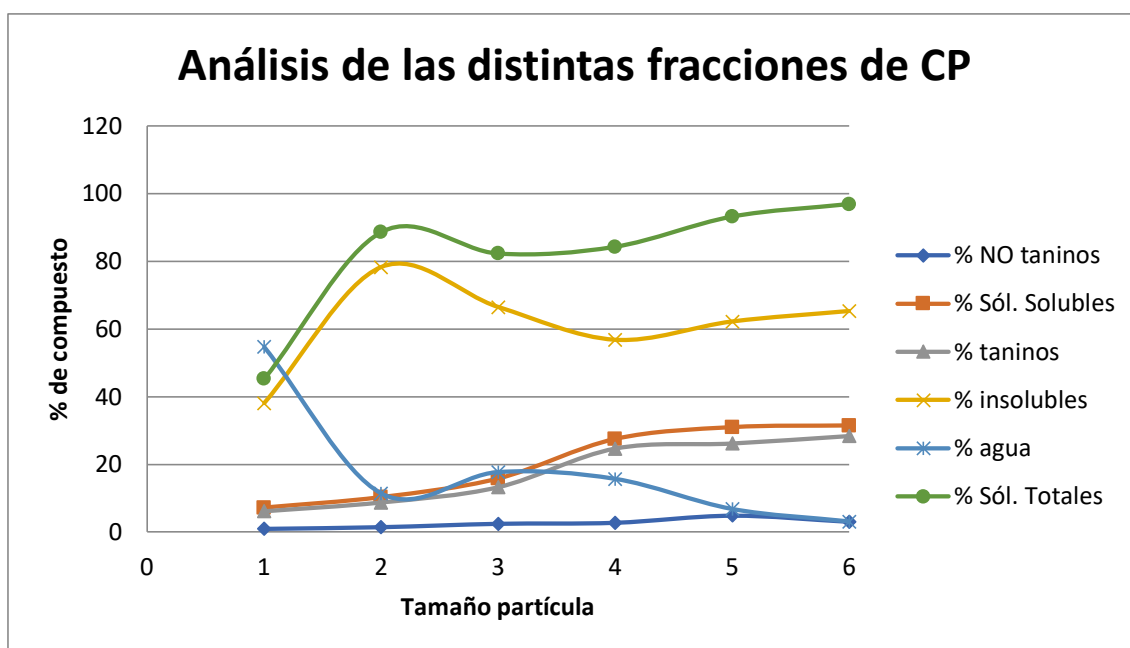
2.3.3.2. Caracterización física de la corteza

La corteza de pino constituye la fuente de taninos más elevada como se indica en las referencias bibliográficas citadas de polvo CP con capacidad curtiente. Este hecho, junto con la viabilidad económica del proceso de obtención han dado continuidad a un estudio más extenso centrado exclusivamente en CP.

A continuación, en la Tabla 15 se puede observar la variabilidad de los resultados de cada compuesto con respecto al intervalo de tamaño de partícula de la muestra ensayada. En esta Tabla se incluye también la muestra CP de tamaño de partícula inferior a 50 micrómetros, ensayada después de un desengrase de acuerdo con la norma aplicable a cuero, IUC 4/ISO 4048:2008. *Determinación de las materias solubles en diclorometano y del contenido de ácidos grasos [35]*

Tamaño partícula	Compuestos analizados						
	% NO Taninos	% Sól. Solubles	% Sól. Totales	% Taninos	% Insolubles	% Agua	pH
Original	2	15,3	47,2	13,2	32,0	52,8	4,8
1mm<x<500 μm (1)	1	7,2	45,3	6,2	38,1	54,7	4,6
500<x<250μm (2)	1,5	10,3	88,6	8,8	78,3	11,4	4,8
250<x<100μm (3)	2,5	15,8	82,3	13,3	66,5	17,7	4,6
100<x<50μm (4)	2,8	27,5	84,3	24,7	56,8	15,7	4,7
x<50μm (5)	4,9	31,0	93,2	26,2	62,2	6,8	6,0
x<50μm desengras. (6)	3,1	31,5	96,9	28,4	65,3	3,1	5,1

Tabla 15. Resultados de los diferentes productos que componen la muestra CP dependiendo del tamaño de partícula



Gráfica 7. Representación gráfica de la variancia de resultados de cada producto que compone la corteza de pino dependiendo del tamaño de partícula

Observaciones:

- En un análisis de la Tabla 15, se puede discernir que CP sin ningún tipo de modificación física; presenta un contenido en taninos del 13,2%. A medida que se disminuye el tamaño de partícula, aumenta la concentración en taninos. La fracción de partículas con mayor contenido tánico es la fracción con un tamaño de partícula inferior a 50 micras, con un valor del 26,2%. Por otro lado, a medida que se reduce el tamaño de las partículas [39], se observa cierta tendencia al aumento del contenido en sólidos totales y sólidos solubles. Se observa una disminución en el contenido en agua, y un aumento de las sustancias insolubles en tamaños de partícula inferiores a 500 micras. En cuanto a los no-taninos, no se supera en ningún caso el 10%.
- Al comparar los resultados de una muestra de CP inferior a 50 micras, sin desengrase y con desengrase, se observa que la muestra desengrasada presenta un mayor porcentaje tánico. Se debe a las sustancias extraídas en medio apolar (como son las grasas o los aceites esenciales), las cuales dificultan el contacto entre el solvente y el polvo de CP. Sin embargo, también hay que tener en cuenta que la grasa en pequeñas cantidades tiene efectos positivos sobre la curtición, ya que ejerce un efecto lubricante.
- Los resultados indican que el tamaño de partícula tiene un efecto directo en el aumento de la concentración de polifenoles y taninos condensados. Este hecho se respalda con la integración de los picos representados en los cromatogramas obtenidos por HPLC-DAD, el área de los cuales muestra una tendencia a incrementar a medida que se reduce el tamaño de partícula de la muestra analizada.

2.3.4. Caracterización de los polifenoles por cromatografía líquida de alta presión (HPLC-DAD)

2.3.4.1. Caracterización de las muestras trituradas y tamizadas

Se procede a llevar a cabo el estudio de la composición de los diferentes materiales objeto de estudio (CP, PP y RPP) a través del método semi-cuantitativo validado según referencia bibliográfica [40].

Los cromatogramas obtenidos en el ensayo de cada una de las muestras son los siguientes:

Se realiza la comparación de los algoritmos de los espectros UV-Vis (medida comprendida entre 200 y 400 nm) de los picos del cromatograma con los de una librería digital. Se procede a estudiar cada pico de manera individualizada, comprobando la coincidencia de su tiempo de retención y espectro UV-Vis con los polifenoles registrados en las muestras de extractos vegetales comerciales de mimosa, quebracho, tara y castaño. La librería espectral también incluye los espectros de 17 compuestos polifenólicos comerciales de distinta naturaleza química.

Se han detectado diferentes picos en los cromatogramas representados en las Figura 20, Figura 21 y Figura 22. Tan sólo han existido coincidencias espectrales y de tiempo de retención en la muestra CP. En la Tabla 16 se detallan los picos identificados con su tiempo de retención, el área y el porcentaje de área del pico respecto al área total de picos integrados. Se menosprecian los picos eluidos en un tiempo de retención inferior a 3 minutos, ya que el ácido gálico (P.M.=170,12 g/mol) se considera el primer compuesto detectable.

Pico	Compuesto identificado	Tiempo ret (min)	Área	% Área
1	Tanino catequínico (cromóforo de la Mimosa 13)	3,05	72.439	1,76
2	Tanino catequínico (cromóforo de la Mimosa 13)	3,42	34.746	0,85
3	Tanino catequínico (cromóforo de la Mimosa 6)	4,73	73.070	1,78
4	Cromóforo de (-)- Epicatequina galato	5,01	24.740	0,60
5	Tanino catequínico (cromóforo de la Mimosa 23)	5,92	68.080	1,66
6	Cromóforo de (+)-catequina	10,07	71.780	1,75
7	Cromóforo de procianidina B2	10,38	85.413	2,08
8	Cromóforo de procianidina B1	10,61	272.072	6,62
9	Cromóforo de procianidina B2	11,09	163.931	3,99
10	(+)-Catequina	12,16	202.203	4,92
11	Cromóforo procianidina B2	13,48	114.442	2,78
12	Tanino catequínico (cromóforo de la Mimosa 9)	13,69	213.987	5,20
13	(+)-Taxifolina	21,99	298.143	7,25
14	Tanino catequínico (cromóforo del Quebracho 35)	32,88	963.345	23,43

Tabla 16. Picos identificados del cromatograma obtenido por HPLC-UV de la corteza triturada

Observaciones:

- En la Figura 20 correspondiente al cromatograma obtenido por HPLC-DAD de la muestra CP triturada, se identifica la (+)-catequina y la (+)-taxifolina, así como los cromóforos de la (+)-catequina, la procianidina B1, la procianidina B2 o el (-)-epicatequin galato, cuyos peso molecular y estructura química son conocidos. Se han detectado otros cromóforos de polifenoles de tipo catequínico, de los cuales no se puede establecer una estructura química ni el peso molecular del compuesto. Es por este motivo que estos picos son identificados como taninos

de tipo catequínico que comparten cromóforos con alguno de los compuestos identificados en los extractos de quebracho o mimosa; porque coincide su espectro UV-Vis con los registrados previamente en los materiales de referencia o sustancia patrón.

- A la vista de los resultados obtenidos, se puede asegurar que la corteza es un extracto vegetal de tipo catequínico como así afirmaban las fuentes bibliográficas.
- No se ha identificado ningún compuesto en las muestras PP y RPP. La caracterización inicial de las muestras PP y RPP trituradas y tamizadas por HPLC-DAD en fase reversa constató que las respuestas de PP y RPP son pobres en cuanto al contenido en compuestos polifenólicos con capacidad curtierte. Por este motivo, se ha realizado un estudio de caracterización en un intervalo de partículas determinado con la finalidad de identificar algunos compuestos presentes en los materiales objeto de estudio.

2.3.4.2. Caracterización química de los productos presentes en las muestras piña y restos de poda en un intervalo de tamaño de partícula determinado

Para favorecer la caracterización de las muestras PP y RPP, se seleccionó el intervalo de tamaño de partículas correspondiente a $250 < x < 100 \mu\text{m}$ para piña y $500 < x < 250 \mu\text{m}$ para restos de poda, por el cual se incrementaba el valor de concentración tánica (véase el apartado 2.3.3.1. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en la concentración de taninos).

2.3.4.2.1. Caracterización de la Piña

A partir de concentraciones de polvo de piña superiores a 100 g en 1 L de agua, las respuestas son más sensibles y los espectros UV-Vis más nítidos, de manera que se consiguen similitudes espectrales e incluso coincidencias de tiempo de retención y espectros UV-Vis con algún polifenol comercial registrado en la librería digital. Véase el siguiente cromatograma resultante de la inyección de la elución de polvo de piña que ha sido filtrada con papel RESMA y filtro de jeringa de nylon de $45 \mu\text{m}$.

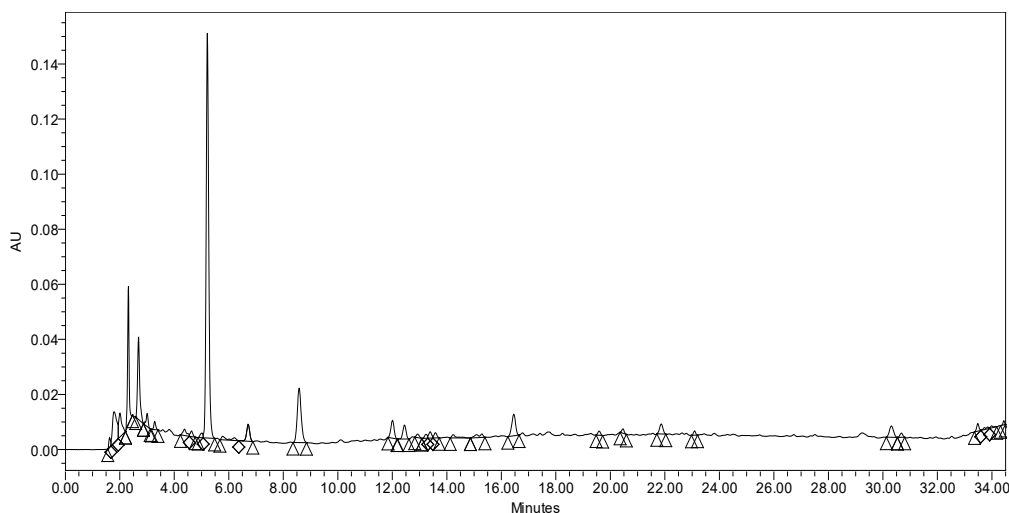


Figura 23. Cromatograma de la piña $250 < x < 100 \mu\text{m}</math> (106 g/L)$

La metodología definida para la integración automática del cromatograma incluye los siguientes parámetros: amplitud de pico (15) y altura mínima (40.000 mAU) que debe tener el pico para guardar espectros selectivamente. A cada pico representado en el cromatograma, le corresponde un espectro UV-Vis, y dicho espectro UV-Vis se compara con el espectro correspondiente a los polifenoles comerciales y extractos comerciales registrados en la librería digital (My library) previamente creada. En la Tabla 17, se detalla el tiempo de retención, la identificación y el área del compuesto, así como el porcentaje del área de cada pico con respecto al total de área integrada ($A_{\text{total}} = 1.718.740$).

Pico	Tiempo ret (min)	Identificación librería digital - My library	Área	% Área
1	4,38	No tanino - (cromóforo del ácido p-cumárico)	21.338	1,24
2	5,21	Ácido protocatecuico (5,10min)	960.292	55,87
3	6,71	No tanino - (cromóforo del ácido p-cumárico)	49.367	2,87
4	8,58	No tanino - (cromóforo del ácido p-cumárico)	197.771	11,51
5	12,01	Ácido vanílico (12,00min)	52.706	3,07
6	12,45	No tanino - (cromóforo del ácido trans-ferúlico)	41.217	2,40
7	16,46	No tanino - (cromóforo del ácido p-cumárico)	75.059	4,37
8	19,59	ácido trans-ferúlico (19,55min)	10.132	0,59

Compuestos solubles no tánicos	1.407.882	81,91
No identificados	310.858	18,09

Tabla 17. Tabla resumen de los compuestos identificados en la muestra de piña $250 < x < 100 \mu\text{m}</math>$

Observaciones:

- A la vista de los resultados registrados en la Tabla 17, el material “recuperado” piña presenta un bajo contenido en sustancias solubles, y por ende de compuestos no tánicos.

2.3.4.2.2. Caracterización de los restos de poda

Se preparan disoluciones de RPP en concentraciones superiores a 40 g/l. Se observa un aumento en la respuesta cromatográfica (HPLC-DAD), mayor sensibilidad y espectros UV-Vis con mayor resolución. Por otro lado, se detectan compuestos identificables a través del tiempo de retención y del espectro UV-Vis con respecto a compuestos patrones introducidos en la librería del programa de trabajo.

El siguiente cromatograma corresponde a la inyección de una disolución del material polvo de piña sometido a filtración con filtro de celulosa de tamaños de poro 25-30 μm y posteriormente con filtro de jeringa de nylon de 0,45 μm .

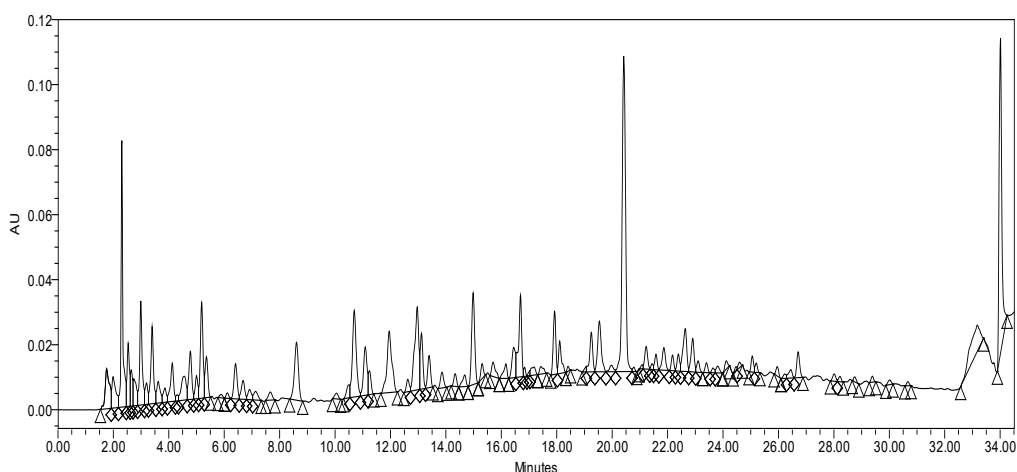


Figura 24. Cromatograma de los restos de poda 500>x>250 μm (42 g/L)

En la Tabla 18, se detalla el tiempo de retención, la identificación y el área de cada compuesto, así como el porcentaje del área de cada pico con respecto al total de área integrada ($A_{\text{total}} = 6.277.746$).

Pico	Tiempo ret. (min)	Identificación librería - My library	Área	% Área
1	3,86	Tanino catequínico (cromóforo Mimosa 9)	35.797	0,57
2	5,19	Ácido protocatecuico (5,2 min)	195.559	3,12
3	11,09	Cromóforo de la procianidina B2	131.107	2,09
4	11,95	Ácido vanílico (12,0 min)	232.921	3,71
5	14,33	Tanino catequínico (cromóforo de Mimosa 2)	26.692	0,43
6	16,45	Cromóforo de p-cumárico	81.530	1,30
7	16,69	Tanino catequínico (cromóforo de Quebracho 4)	193.195	3,08
8	17,03	Ácido p-cumárico (17,1min)	5.893	0,09
9	17,18	Tanino catequínico (cromóforo de Quebracho 4)	28.944	0,46
10	19,54	Ácido trans-ferúlico (19,5min)	143.406	2,28
11	21,87	(+) – Taxifolina	58.679	0,93
12	22,64	Tanino catequínico (cromóforo de Quebracho 3)	124.346	1,98
13	22,91	Cromóforo de la (+)-taxifolina	79.866	1,27

Polifenoles - No tánicos	797.854	12,71
Polifenoles – Tánicos	540.082	8,60
No identificados	4.939.810	78,69

Tabla 18. Tabla resumen de los compuestos identificados de la muestra de restos de poda 500<x<250 µm

Observaciones:

- A la vista de los resultados registrados en la Tabla 18, se identifica un 21,31% de los compuestos presentes en la muestra de restos de poda mientras que la composición desconocida computa un 78,69% del total de compuestos de la muestra.
- Determinados picos representados en el cromatograma presentan coincidencia espectral con el espectro UV-Vis de alguno de los polifenoles comerciales y taninos catequínicos presentes en las muestras comerciales de quebracho y mimosa registrados en la librería espectral “My library” [41]. La coincidencia espectral se produce cuando el pico representado cromatográfica contiene en su molécula el mismo cromóforo que alguno de los compuestos registrados en la librería espectral. El cromóforo es el conjunto de átomos que, al absorber radiación luminosa, dotan a la molécula de color.

Se ha complementado el ensayo cuantitativo de los agentes curtientes por el método del filtro (UNE-EN ISO 14088:2012) con una representación visual de la influencia del tamaño de partícula en la concentración tánica de los materiales objeto de estudio mediante el solapamiento de las respuestas cromatográficas de los diferentes intervalos de tamaño de partícula.

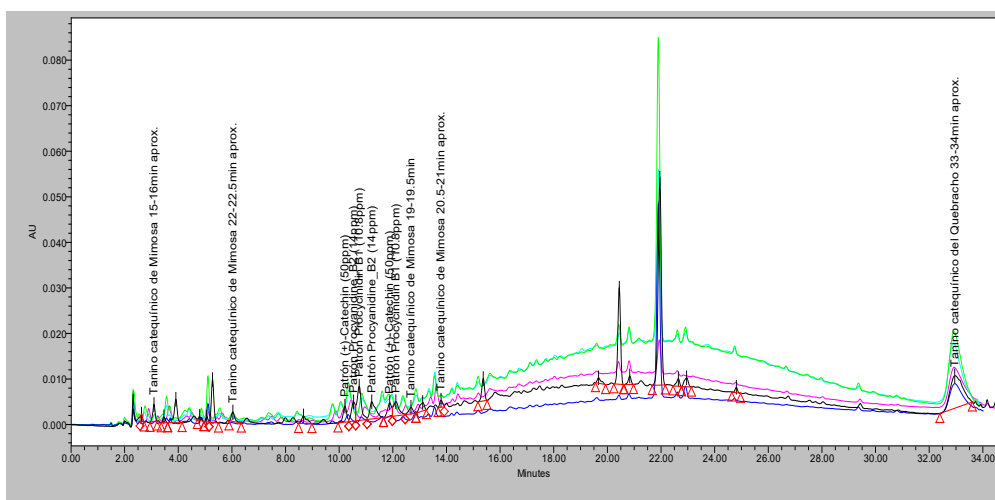


Figura 25. Solapamiento de los cromatogramas correspondientes a diferentes intervalos de tamaño de partícula de CP: x<50 µm (verde claro); 50<x<100 µm (azul cielo); 100<x<250 µm (negro); 250<x<500 µm (lila); 500 µm<x<1mm (azul oscuro)

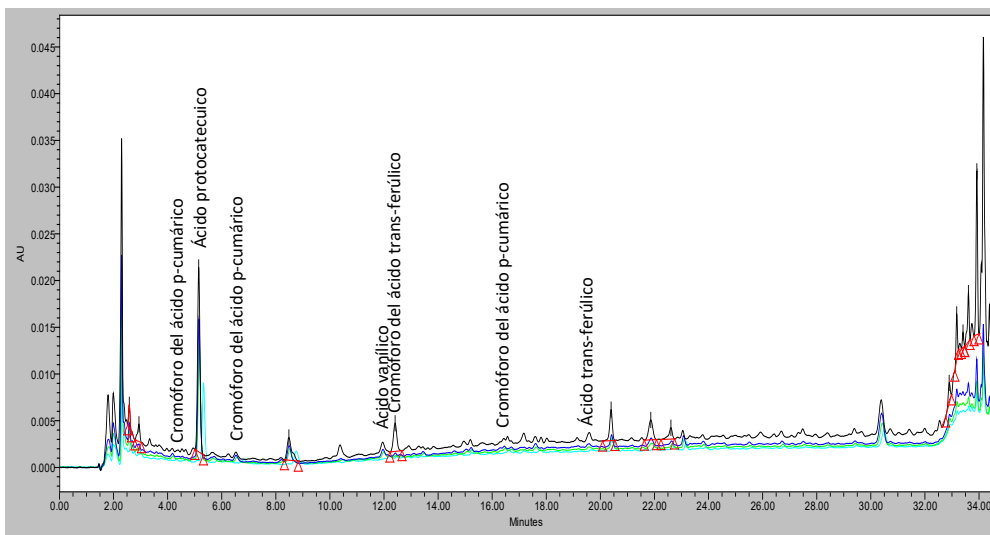


Figura 26. Solapamiento de los cromatogramas correspondientes a diferentes intervalos de tamaño de partícula de PP: $50 < x < 100 \mu\text{m}$ (negro); $100 < x < 250 \mu\text{m}$ (azul oscuro); $250 < x < 500 \mu\text{m}$ (verde claro); $500 \mu\text{m} < x < 1\text{mm}$ (verde oscuro)

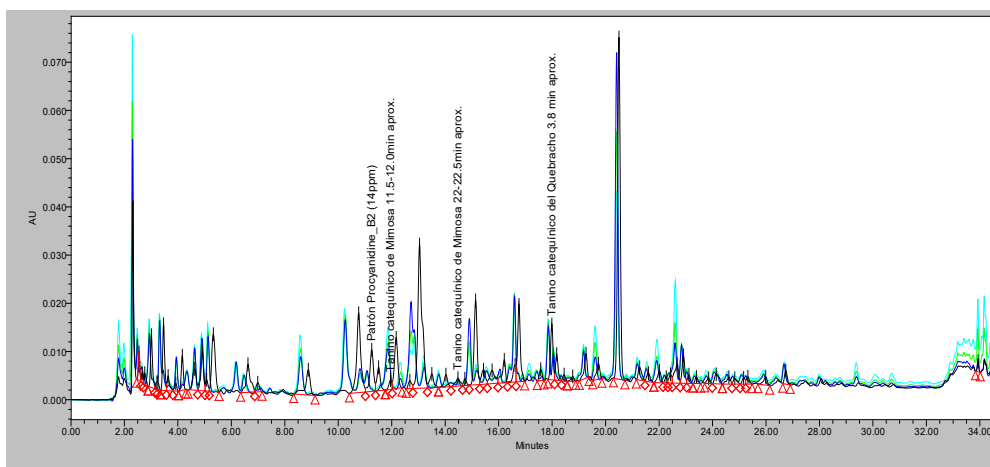


Figura 27. Solapamiento de los cromatogramas correspondientes a diferentes intervalos de tamaño de partícula de RPP: $50 < x < 100 \mu\text{m}$ (negro); $100 < x < 250 \mu\text{m}$ (azul claro); $250 < x < 500 \mu\text{m}$ (verde claro); $500 \mu\text{m} < x < 1\text{mm}$ (azul oscuro)

Observaciones:

- Al observar las Figura 25, Figura 26, Figura 27, observamos que el área de los picos eluidos aumenta en el ensayo de las disoluciones de con menor tamaño de partícula corroborando los resultados del ensayo cuantitativo de los agentes curtientes por el método del filtro (UNE-EN ISO 14088:2012)

Esta parte del trabajo se presentó en el 64^º Congreso Nacional de la AQEIC en la comunicación oral titulada “Recuperación de taninos procedentes de los residuos de la explotación forestal del pino” el 5 de mayo de 2016 en la Sede del CSIC en Barcelona. Se expusieron los apartados de estudio de la influencia del tamaño de partícula en la

concentración tánica y la caracterización de los taninos por HPLC. También se publicó el artículo *Pine Tannin Extraction from Residues of Pine Forest Exploitation* en la revista JALCA (volumen 115) en 2020.

Además, se ha preparado un segundo artículo titulado “Pre-tanning Process by means of pine bark poder and naphtalene sulphonate syntan” que ha sido aprobado y será publicado en JSLTC.

Capítulo 3 Estudio del proceso de curtición

En el Capítulo 2 se constató que el polvo de corteza es de tipo condensado con tendencia a la reacción con la piel de forma astringente y por este motivo, resulta necesario precederlo de un producto químico que penetre en la piel o bien combinarlo con un agente químico que ralentice su reacción con la piel, de manera que favorezca la penetración progresiva hacia el interior de la piel y posterior fijación con la estructura colagénica.

Este Capítulo contempla el estudio de curtición con polvo de corteza únicamente y posteriormente la realización de un diseño experimental simplex {3,3} con centroides de la curtición combinando extractos vegetales comerciales de mimosa y quebracho junto con el polvo de corteza de pino.

El objetivo principal es la validación de polvo de corteza como material de curtición para la obtención de una piel vegetal que cumpla con las expectativas del sector de la marroquinería. El objetivo secundario consiste en encontrar una combinación de curtición que suponga la substitución parcial de un extracto vegetal comercial ampliamente empleado en el sector de curtidos por el polvo de corteza de pino.

3.1. Desarrollo experimental

La curtición vegetal consta de dos fases: (1) penetración, que suele producirse tras un ajuste de pH a un pH cercano al punto isoeléctrico de la piel para favorecer la introducción de los taninos en los huecos físicos del cuero y la cobertura de las fibras proteicas y aislamiento de los grupos reactivos. Este pH isoeléctrico se sitúa a 5,5; (2) fijación de los taninos mediante la reducción del pH, que provoca el aumento de la ionización de los grupos amino de la proteína y la precipitación de los taninos vegetales.

La fijación de los taninos con las moléculas del colágeno es producida mediante puentes de hidrógeno, enlaces salinos con los grupos peptídicos y básicos de las proteínas, pero no se descartan otras formas de fijación adicional. [42][43]

3.1.1. Estudio preliminar


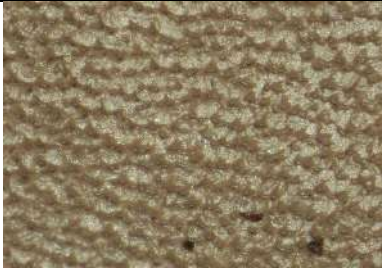




El poder tánico del polvo de corteza se ha evidenciado tanto por los ensayos de cuantificación de taninos por el método estandarizado ISO 14088 como por el ensayo cualitativo de los compuestos no tánicos y tánicos por HPLC-DAD. El grado de penetración del polvo de corteza en el interior de la piel depende del pH de trabajo. Se ha realizado un estudio de curtición constituido por 5 pruebas a valores de pH 3, 4, 5, 6 y 7. La piel de partida es piel piquelada de pH= 3 y el baño de ésta, que además presentaba un grado Baumé de 6,5. Los ajustes de pH se han realizado con formiato de sodio y bicarbonato de sodio.

La relación de baño y piel ha sido 1:1 mientras que la relación de polvo de corteza de pino respecto a la piel ha sido 0,5:1. El polvo de corteza se ha introducido en el bombo una vez el pH es homogéneo en todo el corte transversal de piel. El proceso se ha llevado a cabo a velocidad constante y ha durado 24 horas en total.



Figura 28. Aspecto de las pruebas experimentales de curtición con polvo de corteza de pino

Una vez transcurrido el tiempo, se analiza el estado del poro de la piel, así como el grado de penetración mediante la observación microscópica del corte transversal de la piel.

Núm.	pH	Corte transversal	Estado del poro
II	3		
III	4		
IV	5		

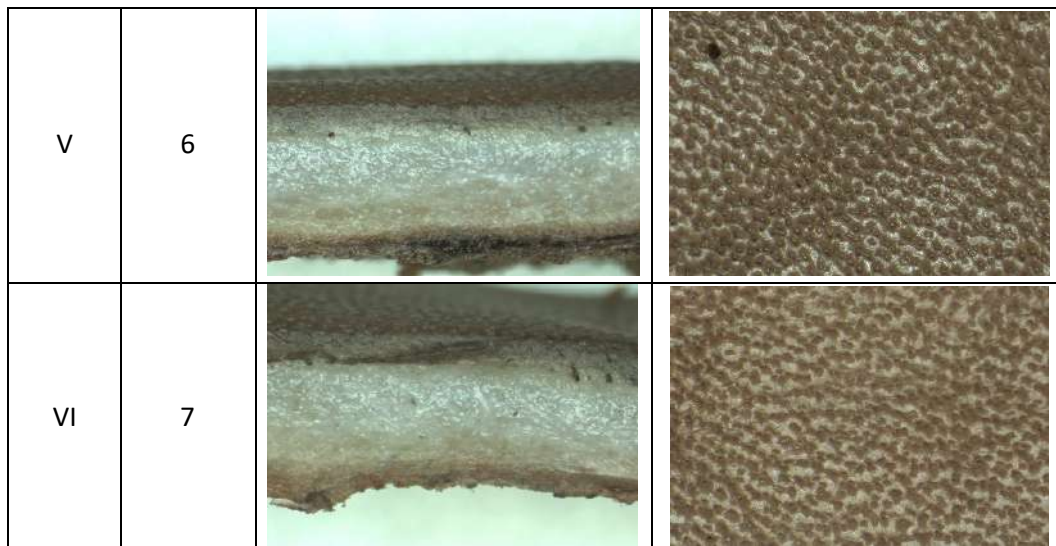


Tabla 19. Tabla resumen del corte transversal de la piel y del estado del poro en función del pH de curtición

En la Tabla 19, se observan los cortes transversales de piel y el estado del poro de las pieles. A simple vista, a partir de pH 6 se produce un cierto hinchamiento liotrópico de la piel. Por otro lado, a valores de pH 5 y 6, se produce una mayor deposición superficial del polvo de corteza que cubre el poro por completo mientras que a valores 3, 4 y 7 este hecho no tiene lugar.

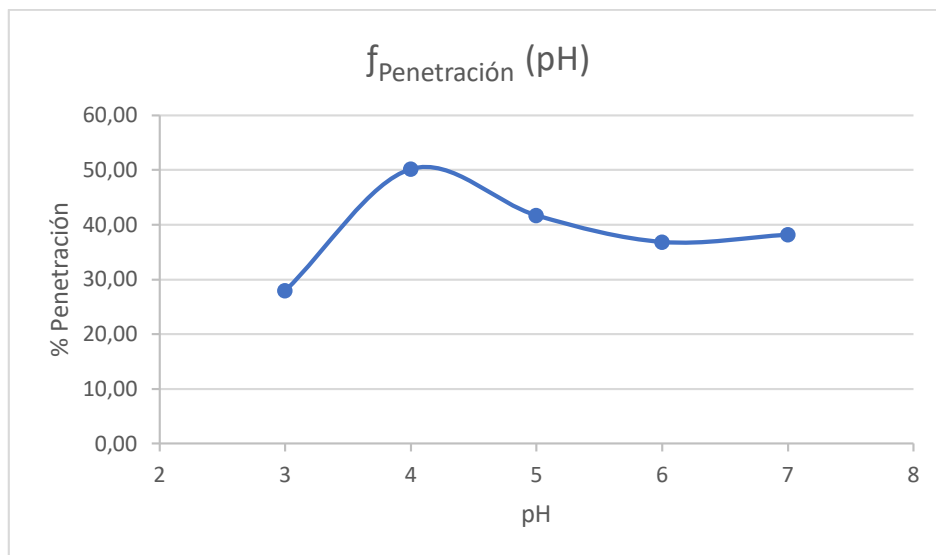
Para el cálculo del porcentaje de penetración, se han tomado 4 medidas del grosor total a lo largo del corte transversal y 4 medidas del grosor de piel crudo, en que el polvo de corteza de pino no ha atravesado. Se han promediado dichos valores y se ha procedido a la realización del siguiente cálculo:

$$\% \text{ Penetración} = \left(1 - \frac{\text{Valor promedio del grosor crudo}}{\text{Valor promedio del grosor total}} \right) \times 100$$

Los resultados de los cálculos están resumidos en la Tabla 20 y representados en la Gráfica 8.

pH	% Penetración
3	27,87
4	50,16
5	41,68
6	36,83
7	38,16

Tabla 20. Tabla resumen con los diferentes grados de penetración del polvo de corteza de pino en función del pH de trabajo



Gráfica 8. Representación gráfica de la función Penetración en función del pH

Atendiendo a los valores de la Gráfica 8, se puede señalar que el pH indicado para la curtición y buena penetración del polvo de corteza se encuentra en un pH comprendido entre 4 y 4,5. Cabe destacar que el experimento se llevó a cabo a pequeña escala, con bombo simplex y el efecto mecánico fue escaso a consecuencia de la adhesión de las pieles a la pared del bombo.

Los resultados obtenidos en el estudio preliminar denotan la necesidad de combinar este polvo curtiente con otros extractos vegetales comerciales u otros agentes sintéticos para alcanzar el 100% de penetración.

3.1.2. Curtición vegetal con corteza de pino

Para la realización de los ensayos de curtición con extracto de pino, se parte de una pre-curtición wet-white estándar (0,6% - gluteraldehído). Se han estudiado diferentes auxiliares de curtición (sintéticos fenólicos, naftalen-sulfónicos y aceites engrasantes) los cuales son compatibles con el material curtiente polvo de corteza.

La formulación de curtición aplicada se describe a continuación.

Operación	°C	%	Producto	Tiempo (min)	Observaciones
LAVADO	20	300	Agua		
		0,3	Ácido oxálico		
		0,3	EDTA	20	
					Vaciar
		200	Agua	10	
					Vaciar
CURTICIÓN	30	60	Agua		
		0,1	EDTA		

		3,0	Tanino sintético fenólico disulfónico		
		1,0	Tanino naftalen-sulfónico	60	
		45	Tanino de pino		
		3,0	Tanino sintético fenólico		
		1,0	Tanino naftalen-sulfónico		
		2,0	Aceite de pescado (1:3)	60 min	
		45	Polvo de corteza de pino		
		1,0	Tanino naftalen-sulfónico		
		3,0	Tanino sintético fenólico		Rodar toda la noche
FIJACIÓN	40	100	Agua		
		3,0	Ácido naftalen-sulfónico	90	pH 3,8
					Vaciar
	40	100	Agua	5 min	
					Vaciar
ENGRASE	40	80	Agua		
		0,2	EDTA	5 min	
		5,0	Aceite sulfatado (1:3)		
		1,0	Aceite crudo (1:3)		
		0,5	Aceite de pescado sulfitado (1:3)	90 min	Agotamiento del engrase
		1,0	Tanino sintético fenólico disulfónico	30 min	pH~3.4
FIJACIÓN		1,0	Ácido fórmico (1:3)	30 min	
					Vaciar
LAVADO	30	100	Agua	10 min	
					Vaciar y descargar

Tabla 21. Formulación de curtición vegetal con polvo de corteza de pino

Para poder determinar si el polvo de corteza de pino puede ser un curtiente único, se utilizaron pieles pre-curtidas con glutaraldehído permitiendo así iniciar el proceso de curtición con una piel pre-estabilizada. De esta forma también se favorece la lixiviación de los taninos de la corteza de pino en el baño. De igual modo, se reduce el tamaño miscelar de los taninos y mejora la fijación en la piel. Estas condiciones permiten favorecer la penetración de los taninos al interior de la piel a pesar de tratarse de un material en polvo que arrastra consigo un elevado contenido en sustancias insolubles y un contenido moderado de no-taninos. Adicionalmente, se han incorporado sintéticos fenólicos, naftalen-sulfónicos y disulfónicos con la finalidad de dispersar y/o situarse temporalmente entre fibras, es decir, reduciendo la reactividad de la piel o, dicho con otras palabras, reduciendo la velocidad de enlace de los taninos con la piel y, por tanto, promover la penetración.

La fijación con un ácido tánico consiste en aumentar la acidez, reducir el pH y por ende, incrementar la ionización de los grupos básicos de las proteínas y reducción de la carga aniónica de los taninos.

Se recoge baño de curtición tras la fijación de los taninos al colágeno con la finalidad de analizar el agotamiento del baño. El baño residual ha sido caracterizado mediante la determinación de los siguientes parámetros:

- pH según la norma oficial UNE-EN ISO 10523:2012 en relación a la calidad del agua, correspondiente a la determinación del pH
- Demanda Química de Oxígeno (decantada) mediante los Kits fotométricos para la determinación de la DQO según la norma ISO 15705:2002
- Nitrógeno orgánico y amoniacal según la norma oficial UNE-EN 25663:1994 en relación a la calidad del agua, correspondiente a la determinación del nitrógeno Kjeldahl. Método de mineralización con selenio
- Conductividad según la norma oficial UNE-EN 27888:1994 en relación a la calidad del agua, correspondiente a la determinación de la conductividad eléctrica
- Sólidos en suspensión según la norma oficial UNE-EN 872:2006 en relación a la calidad del agua, correspondiente a la determinación de los sólidos en suspensión. Método de filtración por filtro de fibra de vidrio
- Residuo seco según la norma oficial UNE 77030:2015 en relación a la calidad del agua, correspondiente a la determinación del residuo total
- Cenizas según la norma oficial UNE-EN ISO 4047 aplicable al cuero, correspondiente a la determinación de cenizas sulfatadas totales y cenizas sulfatadas insolubles en agua

Las pieles vegetales curtidas con polvo de corteza de pino han sido caracterizadas con el objetivo de validar la corteza como material de curtición y, asimismo, validar si las pieles cumplen con las expectativas propias del sector de la marroquinería. Los ensayos físicos llevados a cabo en las pieles resultantes del proceso aplicado son los siguientes:

- Resistencia a la tracción según la norma oficial UNE-EN ISO 3376:2012, aplicable a cuero, correspondiente a la determinación de la resistencia a la tracción y del porcentaje de alargamiento
- Solidez a la luz artificial a diferentes horas según la norma oficial UNE-EN ISO 105:B2:2014 aplicable a textiles, correspondiente a los ensayos de solidez del color. Parte B02: Solidez del color a la luz artificial: Ensayo con lámpara de xenón
- Temperatura de contracción según la norma oficial UNE-EN ISO 3380:2016 aplicable al cuero, correspondiente a ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la temperatura de contracción hasta 100°C



Figura 29. Piel curtida con polvo de corteza de pino

3.1.3. Estudio de curtición vegetal con polvo de corteza de pino y otros extractos vegetales comerciales

En esta sección se estudia la combinación del polvo de corteza de pino con los extractos vegetales comerciales cuyos taninos son catequínicos al igual que el material de estudio de la Tesis. La finalidad consiste en la sustitución parcial de los extractos vegetales comerciales cuya materia prima precisa de la tala de árboles y, por tanto, reducción de oxígeno en el planeta Tierra.

Para llevar a cabo el estudio de la curtición combinando extractos vegetales comerciales de mimosa y quebracho junto con el polvo de corteza de pino, se ha planteado un diseño experimental simplex {3,3} con centroides.

El objetivo primordial del diseño experimental es la selección óptima de las concentraciones de mimosa, quebracho y polvo de corteza con las que obtener unas pieles con una elevada temperatura de contracción, el mínimo color posible y la sustitución parcial o total de alguno de los taninos comerciales por polvo de corteza.

La Tabla 22 recoge los valores codificados y descodificados del diseño experimental seleccionados para el estudio del proceso de curtición combinado. Las concentraciones de mimosa, quebracho y pino se han ajustado teniendo en cuenta su riqueza tánica (75% taninos en quebracho (Q), 50% taninos en mimosa (M), 20% taninos en corteza de pino (CP)).

Prueba	VALOR CODIFICADO			VALOR DESCODIFICADO (%)		
	Mimosa	Quebracho	Pino	Mimosa	Quebracho	Pino
1	1	0	0	16	0	0
2	0	1	0	0	12	0

3	0	0	1	0	0	60
4	2/3	1/3	0	10,7	4	0
5	2/3	0	1/3	10,7	0	20
6	0	2/3	1/3	0	8	20
7	1/3	2/3	0	5,3	8	0
8	1/3	0	2/3	5,3	0	40
9	0	1/3	2/3	0	8	40
10	1/3	1/3	1/3	5,3	4	20

Tabla 22. Diseño experimental simplex {3,3} definido

La Figura 30 muestra diversos puntos del diseño experimental expresados en valores descodificados, entre ellos: los vértices, el baricentro y puntos equidistantes entre vértices.

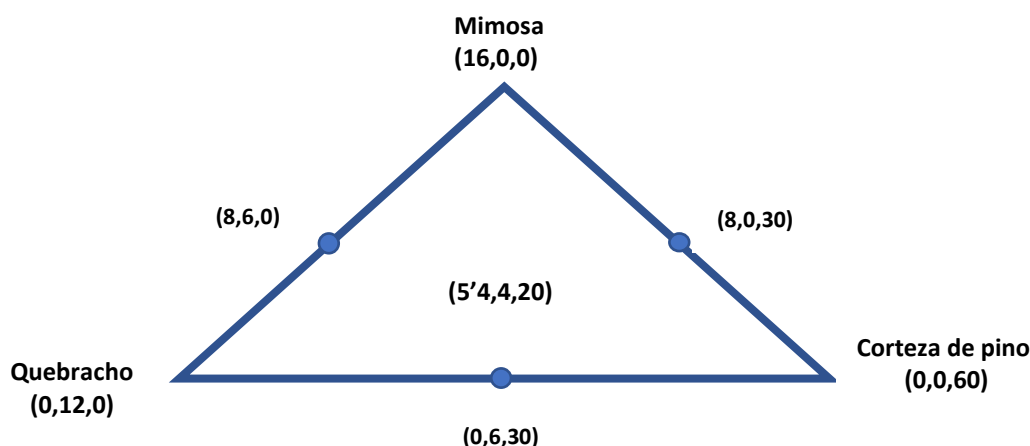


Figura 30. Diseño experimental simplex {3,3} con centroides. Valores descodificados

Las pieles empleadas en la curtición son unas pieles vacunas en wet-white. La fórmula de curtición quedó definida de acuerdo al diseño experimental y su estructura es la que se muestra en la Tabla 23.

Operación	°C	%	Producto	Tiempo	Observaciones
LAVADO	20	300	Agua		
		0.3	Ácido oxálico		Estos se encargan de secuestrar iones metálicos que puedan contener el bombo o bien la piel.
		0.3	EDTA	20 min	
	20	200	Agua	10 min	
					Vaciado
CURTICIÓN	20	60	Agua		
		0.1	EDTA		
		4.0	Sintético auxiliar naftalen-sulfónico	60 min	

		X/Y/Z	Mimosa/Quebracho/Pino		
			Aceite de pescado (1:3)	60 min	
		X/Y/Z	Mimosa/Quebracho/Pino		
		4.0	Sintético auxiliar naftalen-sulfónico	Rodar noche	
FIJACIÓN	40	100	Agua		
		3	Ácido naftalen-sulfónico	90 min	Ajustando pH a 4,5
					Vaciado
ENGRASE	40	80	Agua		
		0.2	EDTA	5 min	
		5.0	Aceite sulfatado (diluido en una relación 1:3 con agua caliente para emulsionar)		
		1.0	Aceite crudo (1:3)		
		0.5	Aceite sulfitado (1:3)	90 min	
		1.0	Tanino sintético disulfónico		pH ~4
					Vaciado
LAVADO	20	100	Agua	5 min	
					Vaciado
		100	Agua		
		0.1	Fungicida	15 min	Minimizamos la posibilidad de aparición de hongos.
					Sustracción de las pieles del bombo. Se llevan al secadero cerrado y se cuelgan.

Tabla 23. Formulación de curtición del diseño experimental simplex {3,3}

Una vez las pieles se han secado, se ablandan y se llevan a la cámara aclimatada con una temperatura de 22°C y un 48% de humedad donde se condicionan durante 24 horas, previa realización de ensayos físicos con las mismas.

A continuación, en la Figura 31 se muestran las pieles resultantes de la aplicación del diseño experimental.



Figura 31. Primeras seis pruebas del diseño experimental

La prueba 4 y 5 se mancharon de iones metálicos de ahí que se vea un oscurecimiento y deposición superficial en forma de manchas. Por este motivo, se volvieron a ensayar junto con las pruebas restantes. Véase la Figura 32.



Figura 32. Repetición de las pruebas 4 y 5. Realización de las pruebas restantes

Los ensayos físicos llevados a cabo en las pieles resultantes del proceso aplicado son los siguientes:

- Resistencia a la tracción según la norma oficial UNE-EN ISO 3376:2012, aplicable a cuero, correspondiente a la determinación de la resistencia a la tracción y del porcentaje de alargamiento

- Solidez a la luz artificial a diferentes horas según la norma oficial UNE-EN ISO 105:B2:2014 aplicable a textiles, correspondiente a los ensayos de solidez del color. Parte B02: Solidez del color a la luz artificial: Ensayo con lámpara de xenón
- Temperatura de contracción según la norma oficial UNE-EN ISO 3380:2016 aplicable al cuero, correspondiente a ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la temperatura de contracción hasta 100°C
- Blandura según la norma oficial UNE-EN ISO 17235:2016 aplicable al cuero, correspondiente a ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la blandura
- Medición del color por Datacolor (espectrómetro de reflectancia). Se toma de referencia el color de la muestra elaborada con solo mimosa.

Véase la sección de resultados se detallan las respuestas para cada una de las pruebas incluidas en el diseño experimental.

3.2. Resultados

3.2.1. Curtición vegetal con corteza de pino

La piel presenta una tonalidad marrón-rojizo oscura, ciertamente compacta, pero de grano cerrado y quebradizo. Este hecho puede deberse a una sobre-curtición, deposición superficial que ha mermado las características físicas.

Durante la ejecución de la fórmula de curtición vegetal con corteza de pino, y más concretamente, tras la fijación de los taninos se recogió muestra de baño para llevar a cabo la caracterización del mismo. En la Tabla 24 se resumen los resultados de los parámetros analizados.

Determinación	Resultado	Unidades
pH	4,6	
Materias en suspensión	41.500	mg/L
Demanda química de oxígeno (decantada)	50.000	mg O ₂ /L
Nitrógeno orgánico y amoniacal	1.256	mg N/L
Conductividad	9.821	μS/cm
Residuo seco	8,5	%
Cenizas a 500°C	1,2	%
Cenizas a 800°C	1,0	%

Tabla 24. Resultados de los parámetros analizados del baño de curtición con polvo de corteza de pino

En referencia a las pieles en crust, éstas se han acondicionado para poder evaluar diferentes parámetros físicos tales como resistencia a la tracción (fuerza y alargamiento

a la rotura), solidez a la luz artificial (observaciones a diferentes horas), temperatura de contracción y solidez a la luz artificial. La Tabla 25 resume los resultados obtenidos.

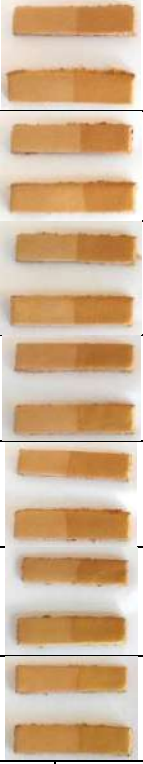
Determinación	Resultado	Unidades	Método		
Resistencia a la tracción			ISO 3376		
Fuerza	17,7	N/mm ²			
Alargamiento a la rotura	50,1	%			
Solidez a la luz artificial			ISO 105:B02		
Observaciones a 1 hora					
Observaciones a 2 horas					
Observaciones a 6 horas					
Observaciones a 12 horas					
Observaciones a 16 horas					
Observaciones a 24 horas					
Observaciones a 36 horas					
Temperatura de contracción			72	°C	ISO 3380
Solidez a la luz artificial			1	Escala de azules	ISO 105:B02

Tabla 25. Resultados de los ensayos físicos realizados en la piel crust vegetal de polvo de corteza de pino

A la vista de los resultados, la piel en crust curtida con polvo de corteza presenta una resistencia a la tracción baja, una temperatura de contracción que está sujeta a la pre-curtición a base de aldehído que ha incrementado el valor. Por último, es sabido que los extractos vegetales presentan una baja solidez a la luz [44], lo que se verifica a través de los resultados.

3.2.2. Estudio de curtición vegetal con extracto de pino juntamente con otros extractos vegetales

Las pieles resultantes de la aplicación del diseño experimental simplex muestran aspectos diversos (véase Figura 31 y Figura 32). Un panel de expertos ha valorado las propiedades organolépticas. Las muestras de piel presentan diferente compacidad, de

forma gradual decreciente sería: prueba 9> prueba 10>prueba 7>prueba 5>prueba 4, mientras que no se aprecian diferencias en el resto de las pruebas realizadas.

Los resultados de las pruebas del diseño experimental están resumidos en la Tabla 26.

Prueba	Resistencia a la tracción (N/mm ²)	Elongación (mm ²)	Temperatura de contracción (°C)	Blandura (cm)	Solidez a la luz	Datacolor (%)
1	21,6	40,3	88,3	3,3	1	100,00
2	19,1	49,0	87,1	3,4	1	143,76
3	13,9	35,1	84,8	3,6	1	489,49
4	22,9	55,8	90,6	2,7	1	107,40
5	22,5	38,4	90,0	2,8	1	220,25
6	21,4	42,2	89,6	2,9	1	235,14
7	23,5	45,5	88,7	2,8	1	86,21
8	13,0	36,3	88,5	3,0	1	520,88
9	20,0	33,1	88,4	2,6	1	234,73
10	19,3	41,4	89,2	2,7	1	180,56

Tabla 26. Resultados de los parámetros físicos analizados de cada una de las pruebas del diseño experimental

Para completar el diseño experimental, los valores obtenidos han sido analizados mediante el programa informático Statgraphics y se han valorado los efectos estimados del modelo completo, la tabla ANOVA, la función matemática que define la variable y los valores óptimos para cada variable.

3.2.2.1 Resistencia a la tracción

El primer parámetro evaluado fue la resistencia a la tracción. En la Tabla 27 se pueden observar los efectos estimados del modelo completo.

Recurso	Suma de los cuadrados	GI	Cuadrado medio	F-Ratio	Valor –P
Media	3888,78	1	3888,78		
Lineal	69,316	2	34,658	4,97	0,0454
Cuadrático	21,4754	3	7,15848	1,05	0,4634
Cúbico Especial	4,03243	1	4,03243	0,52	0,5235
Cúbico	23,3321	3	7,77737		
Error	5,82048E-13	0	0		
Total	4006,94	10			

Tabla 27. Tabla de efectos estimados del modelo completo para la resistencia a la tracción

Esta tabla muestra los resultados de ajustar diferentes modelos a los datos registrados para la Resistencia a la tracción. El modelo medio está formado solamente por la constante. El modelo lineal consiste en términos de primer orden para cada uno de los componentes. El modelo cuadrático agrega productos cruzados entre pares de componentes. El modelo cúbico especial agrega términos que involucran productos de

tres componentes. El modelo cúbico agrega otros términos de tercer orden. Cada modelo se muestra con un valor-P el cual prueba si ese modelo es estadísticamente significativo cuando se le compara con el cuadrado medio del término de abajo. Normalmente, se seleccionaría un modelo más complicado con un valor-P menor que 0,05, asumiendo que se trabaja al nivel de confianza del 95,0%.

En la Tabla 27 se señala como posible modelo estadístico, el modelo lineal, y a través de la Tabla ANOVA se evaluará la existencia de dependencia significativa de la variable estudiada con respecto a alguno de los componentes ensayados (mimosa, quebracho y CP).

Fuente	\sum Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo Lineal	69,316	2	34,658	4,97	0,0454
Error total	48,84	7	6,97714		
Total (corr.)	118,156	9			

Tabla 28. Tabla ANOVA para la resistencia a la tracción

Esta tabla muestra un análisis de varianza para el modelo lineal actualmente seleccionado. Dado que el valor-P para este modelo es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre la variable “Resistencia a la tracción” y los componentes, con un nivel de confianza del 95,0%.

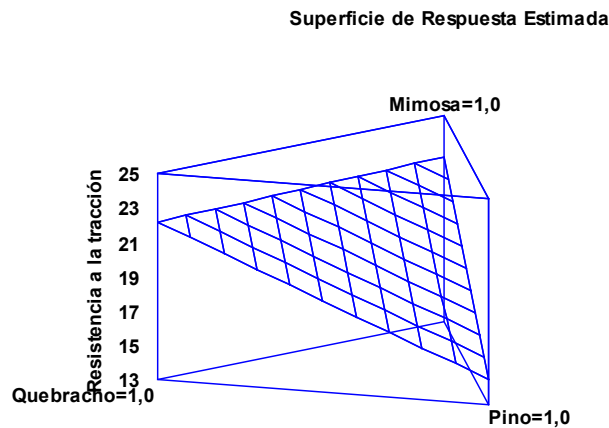
El valor estadístico **R-cuadrado** de la variable resistencia a la tracción es **58,6649**. Se trata de un buen resultado teniendo en cuenta la heterogeneidad de la piel.

La fórmula que define el modelo lineal para la resistencia a la tracción, es la siguiente:

$$\text{Resist. tracción} = 22,56 \times \text{Mim} + 22,14 \times \text{Queb} + 14,46 \times \text{CP}$$

La respuesta óptima contempla el alcance de un máximo situado en **22,56**, el cual se obtiene con los valores codificados (1,0,0) que en valores decodificados corresponden a una concentración del 16% de Mimosa.

La superficie de respuesta estimada está representada a continuación.



Gráfica 9. Representación gráfica correspondiente a la superficie de respuesta estimada para la Resistencia a la tracción

En la Gráfica 9, se observa con claridad que la resistencia a la tracción está definida por una ecuación lineal que incluye los integrantes de la mezcla (véase la fórmula que define dicho parámetro).

3.2.2.2. Elongación

El segundo parámetro evaluado fue la elongación. En la Tabla 29 se pueden observar los efectos estimados del modelo completo.

Recurso	Suma de los cuadrados	GI	Cuadrado medio	F-Ratio	Valor -P
Media	17397,2	1	17397,2		
Lineal	273,701	2	136,851	6,27	0,0275
Cuadrático	61,9713	3	20,6571	0,91	0,5111
Cúbico Especial	0,328048	1	0,328048	0,01	0,9235
Cúbico	90,4083	3	30,1361		
Error	-4,36451E-12	0	0		
Total	17823,6	10			

Tabla 29. Tabla de efectos estimados del modelo completo para la elongación

En la Tabla 29 se señala como posible modelo estadístico, el modelo lineal, y a través de la Tabla ANOVA se evaluará la existencia de dependencia significativa de la variable estudiada con respecto a alguno de los componentes ensayados (mimosa, quebracho y CP).

Recurso	Suma de los cuadrados	GI	Cuadrado medio	F-Ratio	Valor -P
Modelo Lineal	273,701	2	136,851	6,27	0,0275
Error total	152,708	7	21,8154		
Total (corr.)	426,409	9			

Tabla 30. Tabla ANOVA para la elongación

El modelo lineal presenta un valor-P inferior a 0,05, lo que significa que existe una relación estadísticamente significativa entre la Elongación y los componentes, con un nivel de confianza del 95,0%.

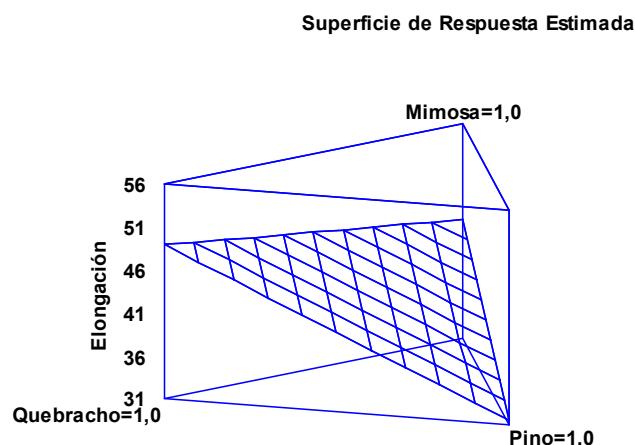
El valor estadístico **R-cuadrado** de la variable resistencia a la tracción es **64,1875**. Se trata de un buen resultado teniendo en cuenta la heterogeneidad de la piel.

La fórmula que define el modelo lineal para la elongación, es la siguiente:

$$\text{Elongación} = 44,79 \times \text{Mim} + 48,83 \times \text{Queb} + 31,51 \times \text{CP}$$

La respuesta óptima contempla el alcance de un máximo situado en **48,83**, el cual se obtiene con los valores codificados (0,1,0) que en valores descodificados corresponden a una concentración del 12% de Quebracho.

La superficie de respuesta estimada está representada en la siguiente figura.



Gráfica 10. Representación gráfica correspondiente a la superficie de respuesta estimada para la Elongación

La gráfica representada corresponde a una función lineal que depende de los tres integrantes (quebracho, mimosa y CP) y, además, se observa que el quebracho proporciona una mayor elongación que los otros dos compuestos vegetales.

3.2.2.3. Temperatura de contracción

El tercer parámetro evaluado fue la temperatura de contracción. En la Tabla 31 se pueden observar los efectos estimados del modelo completo.

Recurso	Suma de los cuadrados	GI	Cuadrado medio	F-Ratio	Valor –P
Media	78357,9	1	78357,9		
Lineal	8,08934	2	4,04467	1,77	0,2389
Cuadrático	13,5411	3	4,51372	7,32	0,0421
Cúbico Especial	1,31218	1	1,31218	3,41	0,1618
Cúbico	1,15333	3	0,384444		
Error	-9,56343E-12	0	0		
Total	78382,0	10			

Tabla 31. Tabla de efectos estimados del modelo completo para la temperatura de contracción

En la Tabla 31 se señala como posible modelo estadístico, el modelo cuadrático, y a través de la Tabla ANOVA se evaluará la existencia de dependencia significativa de la variable estudiada con respecto a alguno de los componentes ensayados (mimosa, quebracho y CP).

Recurso	Suma de los cuadrados	GI	Cuadrado medio	F-Ratio	Valor –P
Modelo Cuadrático	21,6307	5	4,32613	7,02	0,0412
Error total	2,46535	4	0,616337		
Total (corr.)	24,096	9			

Tabla 32. Tabla ANOVA para la temperatura de contracción

El modelo cuadrático presenta un valor-P inferior a 0,05, lo que significa que existe una relación estadísticamente significativa entre la temperatura de contracción y los componentes, con un nivel de confianza del 95,0%.

El valor estadístico **R-cuadrado** de la variable resistencia a la tracción es **89,7686**. Se trata de un buen resultado teniendo en cuenta la heterogeneidad de la piel.

La fórmula que define el modelo cuadrático para la temperatura de contracción, es la siguiente:

$$TC = 88,72 \times Mim + 87,1057 \times Queb + 84,8486 \times CP + 6,75012 \times Mim \times Queb + 10,0287 \times Mim \times CP + 12,5358 \times Queb \times CP$$

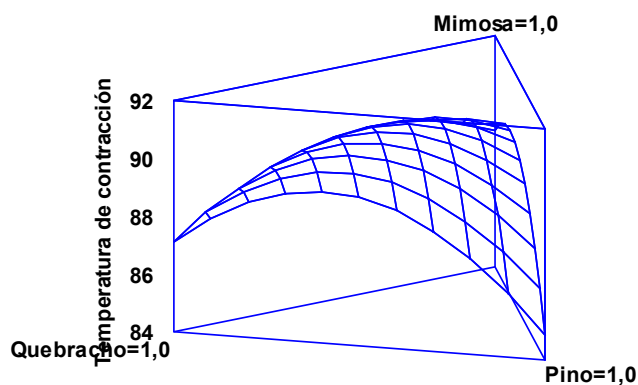
La respuesta óptima contempla el alcance de un máximo situado en **90,2481**, el cual se obtiene con los valores codificados y descodificados representados en la siguiente tabla.

Factor	Mínimo	Máximo	Óptimo codificado	Óptimo descodificado
Mimosa	0,0	1,0	0,453216	3,65%
Quebracho	0,0	1,0	0,304047	7,21%
Pino	0,0	1,0	0,242737	14,56%

Tabla 33. La combinación de curtientes en cantidad para la obtención del parámetro Temperatura de contracción optimizado

La superficie de respuesta estimada está representada a continuación.

Superficie de Respuesta Estimada

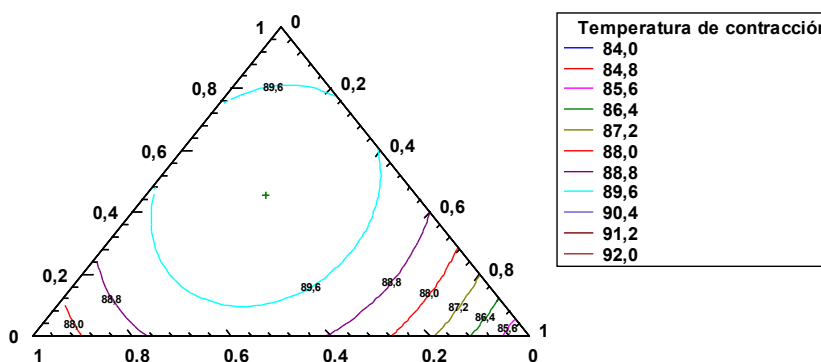


Gráfica 11. Representación gráfica correspondiente a la superficie de respuesta estimada para la Temperatura de contracción (TC)

La función que define la variable estudiada es cuadrática, presenta forma de parábola y la máxima respuesta se obtiene de la combinación de los diferentes compuestos vegetales.

La superficie de respuesta estimada de contornos está adjunta a continuación.

Contornos de la Superficie de Respuesta Estimada



Gráfica 12. Superficie de respuesta estimada de contornos para la temperatura de contracción

Como se puede observar el contorno representado en mayor cantidad es el de color azul turquesa, correspondiente a 89,6°C que se obtiene en la prueba 6, la cual combina 8% de quebracho y 20% de polvo de CP. Existen valores que superan ligeramente esa cifra, es el caso de las pruebas 4 y 5, los cuales combinan quebracho y polvo de CP y mimosa y polvo de CP respectivamente. Una ventaja de combinar mimosa y pino, es que ninguno de los dos proviene de la tala de árboles, a diferencia del quebracho que procede de la madera de dicha especie.

3.2.2.4. Blandura

El cuarto parámetro evaluado fue la blandura. En la Tabla 34 se pueden observar los efectos estimados del modelo completo.

Recurso	Suma de los cuadrados	GI	Cuadrado medio	F-Ratio	Valor –P
Media	88,804	1	88,804		
Lineal	0,0373334	2	0,0186667	0,13	0,8795
Cuadrático	0,898857	3	0,299619	12,01	0,0181
Cúbico Especial	0,0321901	1	0,0321901	1,43	0,3179
Cúbico	0,067619	3	0,0225397		
Error	8,18789E-16	0	0		
Total	89,84	10			

Tabla 34. Tabla de efectos estimados del modelo completo para la blandura

En la Tabla 34 se señala como posible modelo estadístico, el modelo cuadrático, y a través de la Tabla ANOVA se evaluará la existencia de dependencia significativa de la variable estudiada con respecto a alguno de los componentes ensayados (mimosa, quebracho y CP).

Recurso	Suma de los cuadrados	GI	Cuadrado medio	F-Ratio	Valor –P
Modelo Cuadrático	0,93619	5	0,187238	7,50	0,0368
Error total	0,0998102	4	0,0249525		
Total (corr.)	1,036	9			

Tabla 35. Tabla ANOVA para la blandura

El modelo cuadrático presenta un valor-P inferior a 0,05, lo que significa que existe una relación estadísticamente significativa entre la blandura y los componentes, con un nivel de confianza del 95,0%.

El valor estadístico R-cuadrado de **90,3658** es muy bueno teniendo en cuenta la heterogeneidad del sustrato piel.

La fórmula que define el modelo cuadrático para la blandura, es la siguiente:

$$\text{Blandura} = 3,25143 \times \text{Mim} + 3,43714 \times \text{Queb} + 3,53714 \times \text{CP} - 2,50714 \times \text{Mim} \times \text{Queb} - 2,05714 \times \text{Mim} \times \text{CP} - 3,15 \times \text{Queb} \times \text{CP}$$

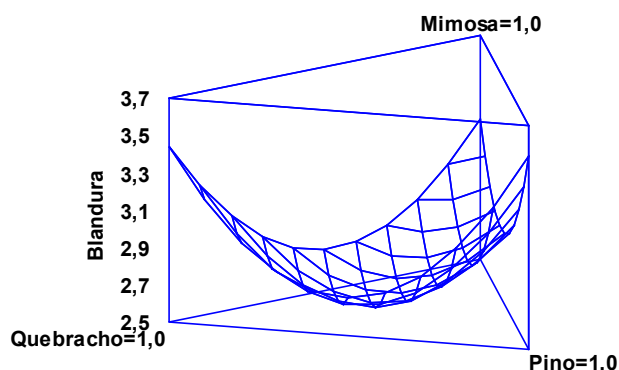
La respuesta óptima contempla el alcance de un máximo situado en **3,53714**, el cual se obtiene con los valores codificados representados en la siguiente tabla.

Factor	Mínimo	Máximo	Óptimo Codificado	Óptimo Descodificado
Mimosa	0,0	1,0	0,0	0
Quebracho	0,0	1,0	0,0	0
Pino	0,0	1,0	1,0	60 %

Tabla 36. La combinación de curtientes en cantidad para la obtención del parámetro Blandura optimizado

La superficie de respuesta estimada está representada a continuación.

Superficie de Respuesta Estimada

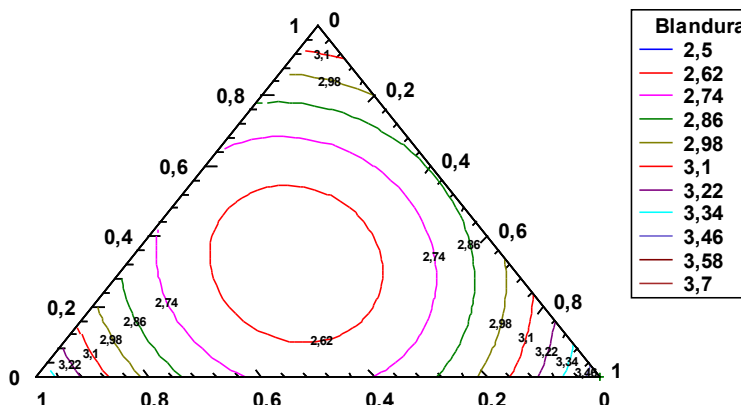


Gráfica 13. Representación gráfica correspondiente a la superficie de respuesta estimada para la Blandura

La gráfica presenta un mínimo en 2,6 cm, el cual corresponde al ensayo 9 que combina 4% de quebracho y 40% de polvo de corteza de pino. Las pruebas mono-componente muestran una ligera superioridad de la muestra realizada con pino respecto a las realizadas con mimosa y con quebracho.

La superficie de respuesta estimada de contornos está adjunta a continuación.

Contornos de la Superficie de Respuesta Estimada



Gráfica 14. Superficie de respuesta estimada de contornos para la blandura

Los contornos más amplios son los comprendidos por valores de blandura entre 2,7 – 2,9 cm siendo el valor más bajo el resultante de la prueba 9, con un valor de 2,6 cm.

El contorno más amplio es el representado por la línea anaranjada con un valor de blandura en torno a 3,2 cm. No se observa la franja de color azul turquesa ni azul marino por lo que se intuye que no existen valores en torno a 3,68 ni 3,92 cm.

3.2.2.5. Solidez a la luz

Una vez realizados el estudio de los efectos estimados del modelo completo y la tabla ANOVA, no se ha hallado una relación significativa entre la solidez a la luz y los componentes de la mezcla. Esto puede ser debido a que los extractos vegetales presentan una baja solidez a la luz, es decir, que al exponer al sol las pieles curtidas, éstas se oscurecen considerablemente. [44]

3.2.2.6. Evaluación del color mediante Datacolor

El último parámetro evaluado fue el Datacolor. En la Tabla 37 se pueden observar los efectos estimados del modelo completo.

Recurso	Suma de los cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	Valor –P
Media	537507,	1	537507,		
Lineal	168991,	2	84495,6	12,98	0,0044
Cuadrático	22691,9	3	7563,96	1,32	0,3837
Cúbico Especial	1605,27	1	1605,27	0,23	0,6666
Cúbico	21255,7	3	7085,25		
Error	-2,18279E-11	0	0		
Total	752051,	10			

Tabla 37. Tabla de efectos estimados del modelo completo para el Datacolor

En la Tabla 37 se señala como posible modelo estadístico, el modelo cuadrático, y a través de la Tabla ANOVA se evaluará la existencia de dependencia significativa de la variable estudiada con respecto a alguno de los componentes ensayados (mimosa, quebracho y CP).

Recurso	Suma de los cuadrados	GI	Cuadrado medio	F-Ratio	Valor -P
Modelo Lineal	168991,	2	84495,6	12,98	0,0044
Error total	45552,9	7	6507,55		
Total (corr.)	214544,	9			

Tabla 38. Tabla ANOVA para el Datacolor

El modelo lineal presenta un valor-P inferior a 0,05, lo que significa que existe una relación estadísticamente significativa entre el Datacolor y los componentes, con un nivel de confianza del 95,0%.

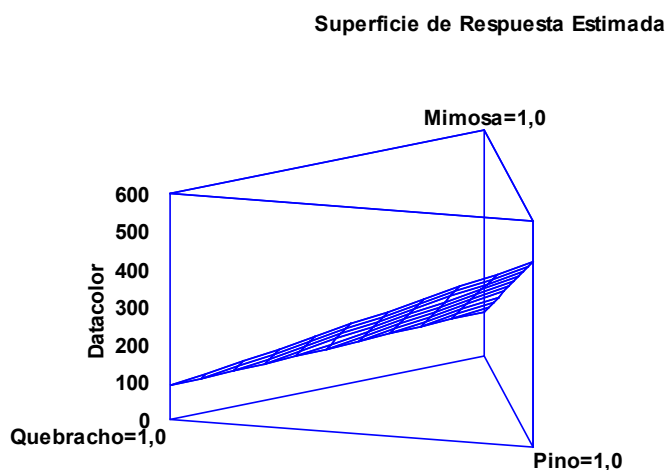
El valor estadístico R-cuadrado de **78,7676** es bueno teniendo en cuenta la heterogeneidad de la piel.

La fórmula que define el modelo cuadrático para el Datacolor, es la siguiente:

$$\text{Datacolor} = 116,748 \times \text{Mim} + 87,4921 \times \text{Queb} + 491,286 \times \text{CP}$$

La respuesta óptima contempla el alcance de un mínimo situado en **87,4921**, el cual se obtiene con los valores codificados (0,1,0) que en valores descodificados corresponden a una concentración del 12% de Quebracho.

La superficie de respuesta estimada está representada a continuación.



Gráfica 15. Representación gráfica correspondiente a la superficie de respuesta estimada para el Datacolor

La muestra de referencia era la prueba 1, es decir, la realizada con 12% de mimosa. El valor más similar al de referencia lo presentaba la prueba 2, con 16% de quebracho y la prueba 7 con 5,3% de mimosa y 8% de quebracho. Por el contrario, las pruebas en las cuales interviene la CP, el valor del DataColor aumenta considerablemente, ya que las pieles resultantes son marrón más oscuras. Si lo que se pretende obtener es una tonalidad clara como es la que caracteriza a la mimosa, el pino se aleja considerablemente, de ahí, que se deba trabajar con concentraciones más bajas.

Para obtener valores en torno al 100% de Datacolor alcanzado con el material de referencia (mimosa), se debería trabajar con combinaciones libres de polvo de corteza de pino ya que la tonalidad de mimosa y quebracho son más similares que la del pino con alguna de las anteriores.

3.3. Conclusiones parciales

En este Capítulo se ha estudiado la fase de curtición y más concretamente la introducción del polvo de corteza como sustituto parcial o total de los extractos vegetales comerciales como son los extractos de mimosa y quebracho, cuyo contenido en taninos supera el 50%.

Para la ejecución del estudio de sustitución total, se diseñó una formulación a partir del estado del arte. La formulación de curtición con polvo de corteza como material curtiente principal ha dado como resultado una piel marrón-rojiza, algo dura y de poro quebradizo. Dicha piel, asimismo presenta una resistencia a la tracción baja, una buena temperatura de contracción y una baja solidez a la luz característica de los extractos vegetales por la cual la exposición a la luz provoca un oscurecimiento de la piel curtida vegetal. Los resultados conminan a plantear una sustitución parcial que incremente las prestaciones físicas mencionadas.

En el proceso de sustitución total, se ha recogido baño de curtición tras la fijación de los taninos para medir los parámetros contaminantes de las aguas como son el pH, la conductividad, las materias en suspensión, la demanda química de oxígeno decantada y el nitrógeno orgánico y amoniacal. Se debe hacer hincapié en los elevados valores de DQO y MES como consecuencia del elevado contenido en materia orgánica en forma de sustancias insolubles y sustancias solubles no tánicas.

De igual modo, para la ejecución del estudio de sustitución parcial, se diseñó una formulación que fue trabajada en base a un diseño experimental simplex {3,3} con centroides de la curtición combinando extractos vegetales comerciales de mimosa y quebracho junto con el polvo de corteza de pino.

Los resultados del diseño experimental señalan las pruebas 4, 7 y 5 superiores al resto en la valoración de los ensayos físicos. Las pruebas 4 y 7 corresponden a diferentes aportaciones de extracto de mimosa y quebracho respecto de la piel mientras que la prueba 5 corresponde a una aportación de curtiente respecto de la piel de 21,4% de extracto de mimosa y 40% de polvo de CP. El polvo de CP influye negativamente en la resistencia a la tracción, la cual mejora al combinar el polvo de CP con alguno de los otros dos extractos vegetales estudiados. Asimismo, intensifica el color marrón propio de las pieles curtidas vegetales aun y así, proporciona un color natural muy cálido. Por tanto, a pesar de comprometer ligeramente el color, merecería la pena la substitución de extracto de quebracho por polvo de corteza de pino ya que el quebracho es un árbol de crecimiento lento (80-100 años) y precisa de la tala de árboles para obtener la madera. Asimismo, la tala de árboles contribuye a la reducción del oxígeno del planeta [45] [46] [47] [48]

Capítulo 4 Estudio del proceso de re-curtición

En el Capítulo 3 se constató que el polvo de corteza es válido como agente de curtición. La re-curtición es una etapa de post-curtición que presenta una amplia gama de posibilidades que varían según la finalidad de dicha operación (mejora o corrección de características) y/o el artículo final (marroquinería, tapicería, confección, calzado o sillería). En este Capítulo, se pretende validar el polvo de corteza como material de re-curtición y evaluar si confiere una mejora de las características de diferentes sustratos piel pre-curtidos (compacidad, relleno, solidez, facilidad al grabado, esmerilado, etc.) o bien la corrección de defectos como son la soltura de flor o la falta de finura de flor.

4.1. Desarrollo experimental

Las propiedades que pueden ofrecer los extractos vegetales en la etapa de re-curtición se evidencian a continuación.

La plenitud del cuero y el aumento del grosor del cuero son características que se pueden obtener con productos de peso molecular o micelar alto como pueden ser los extractos vegetales. La soltura de flor es un defecto que se corrige con el relleno entre la flor y la dermis de la piel con extractos vegetales poco astringentes, ya que una elevada astringencia puede favorecer la deposición superficial en la capa flor y reducir su penetración a capas más internas de la piel. [49]

Las aptitudes al grabado y al esmerilado se adquieren al reducir la elasticidad y plasticidad de los cueros cromados o de base aldehídica, mediante la aplicación de sintéticos de sustitución, extractos vegetales y resinas. A diferencia de las sales de cromo, las sales de aluminio, circonio y titanio presentan mayor poder compactante.

Asimismo, la facilidad de oxidación de los taninos es una cualidad útil en la obtención de efectos especiales como pueden ser el abrillantado, pulido y quemado.

Para el desarrollo del estudio, se ha tenido en cuenta la astringencia del polvo de corteza y que los cueros pre-curtidos y curtidos con polvo de corteza de pino tienden a ser compactos y rígidos a consecuencia de unión de fibras mediante la disposición interfibrilar de los taninos. Este hecho se corregirá en esta etapa del proceso de fabricación del cuero mediante una mayor oferta de engrases de tipo aceite sulfatado y sulfitado para procurar la deposición de la grasa alrededor de las fibras del interior de la piel y engrase de tipo crudo (lecitina) para lubricar la superficie del cuero.

En este Capítulo, se ha diseñado y aplicado la formulación de re-curtición sobre diferentes sustratos de piel pre-curtidos: wet-white (1), pre-curtido con polvo de corteza (2) y curtido con cromo. En paralelo, se substituye el polvo de corteza de pino por polvo

de tara, un material curtiente ampliamente utilizado en la actualidad y que presenta buenos valores de solidez a la luz [50].

Se han evaluado determinados parámetros físicos de los cueros, haciendo hincapié en los aspectos organolépticos y los requisitos básicos de calidad previsto para las diferentes aplicaciones. Los baños finales del proceso de re-curtición han sido caracterizados para determinar el impacto ambiental de los nuevos procesos.

4.1.1. Re-curtición vegetal sobre sustrato wet-white

El cuero curtido wet-white se ha obtenido a partir de la siguiente formulación:

OPERACIÓN	°C	%	Producto	Tiempo (min)	Observaciones
Pre-curtición	20	50	Agua		Hasta alcanzar 6°Be.
		5,0	Sal	15	
		2,5	Gluteraldehído 50%, exento de formaldehído libre	210	Hasta alcanzar pH en torno a 4,2 – 4,4
		5,0	Sintético sulfónico	300	El pH fijación es de 4
					Vaciar
		300	Agua	20	
					Vaciar y colgar piel

Tabla 39. Fórmula de curtido wet-white

La temperatura de contracción de las pieles curtidas wet-white es 74°C, resultante del análisis por duplicado de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 3380/ IUP16.

Como se ha mencionado anteriormente, los cueros curtidos con polvo de corteza quedan compactos y rígidos por la unión de fibras y por ende, falta de movilidad de las mismas. Esta unión provoca la minimización de movilidad de las fibras. En este Capítulo, se corregirá la oferta de engrases durante proceso de post-curtición mediante una mayor aportación de engrases de tipo aceite sulfatado y sulfitado para procurar la deposición de la grasa alrededor de las fibras del interior de la piel y engrase de tipo crudo (lecitina) para lubricar la superficie del cuero.

La fórmula diseñada para el proceso de re-curtición se describe en la Tabla 40. Las variables X y Y se corresponden con polvo de corteza de pino y polvo de tara respectivamente.

OPERACIÓN	°C	%	Producto	Tiempo (min)	Observaciones
Lavado	20	50	Agua		
		0.5	Ácido oxálico		Estos se encargan de secuestrar iones metálicos que puedan contener el bombo o bien la piel.
		0.2	EDTA	20'	
	20	100	Agua	5'	
					Vaciado
Neutralización	25	60	Agua		
		1,0	Formiato sódico	30'	
		0,5	Bicarbonato	30'	pH=4,5
Re-curtición	25	2,0	Sintético naftalen sulfónico	30'	
		5,0	X / Y	30'	
		1,0	Aceite sulfitado		
		0,5	Lecitina	30'	Recogida de muestras de baño (Muestra A; Muestra C)
Re-curtición principal	30	50	Agua	5'	
		3,0	Sintético naftalen sulfónico		
		5,0	X / Y	60'	
		1,0	Colorante Beige (polvo)		
		4,0	Sintético naftalen sulfónico		
		6,0	X / Y	120'	
					Añadir
	40	50	Agua	10'	
Engrase	45	2,0	Aceite sulfitado		
		1,0	Lecitina		
		2,0	Aceite sulfatado	Rodar noche	
		1,0	Ácido fórmico diluido 1:10	60'	pH≤4 Recogida de muestras de baño (Muestra B; Muestra D)
					Ecurrir
	50	50	Agua		
		2,0	Aceite sulfitado		
		1,5	Lecitina		
		2,0	Aceite sulfatado	120'	
		1,0	Ácido fórmico diluido 1:10	30'	pH~3,5
					Ecurrir
	30	100	Agua		

		0,1	Fungicida	10'	Desechamos la posibilidad de aparición de hongos.
					Vaciar y colgar la piel

Tabla 40. Proceso de re-curtición sobre sustrato wet-white

Las pieles recién salidas de bombo presentan un tacto graso debido a la oferta de lecitina. Se espera que el secado favorezca la penetración de parte del aceite crudo a las capas posteriores a la flor.

En la fórmula de re-curtición se han definido diversas ofertas de producto curtiente con la finalidad de conseguir propiedades como la compacidad y/o plenitud. El aspecto organoléptico de las pieles wet-white re-curtidas con el tanino condensado procedente del polvo de corteza y el tanino hidrolizable procedente del polvo de tara.



Figura 33. Muestras de piel wet-white re-curtida con tara (izda.) y piel wet-white con polvo de corteza de pino (der.)

La sostenibilidad del proceso de re-curtido fue evaluado mediante la recogida de baños en diferentes puntos del proceso, y posteriores ensayos para la determinación del pH, demanda química de oxígeno decantada (2h de decantación), nitrógeno total y conductividad. Véase 4.2.1.2. Evaluación de los baños residuales.

La DQO es un parámetro sujeto a posibles interferencias principalmente debidas a los cloruros. La presencia de agentes reductores inorgánicos tales como nitritos, sulfuros y hierro (II) contribuyen a aumentar los valores de DQO. En un análisis de DQO según la norma UNE 77004, la interferencia de los cloruros se reduce de forma significativa con la adición de sulfato de mercurio (II) a la muestra, antes de la ebullición a reflujo, formando cloromercuriato soluble. En caso que el contenido de cloruro fuera superior a 1000 mg/L, el valor de DQO aceptable sería 250 mg/L.

En este trabajo, el análisis de la DQO se ha realizado con Kit de NANOCOLOR CSB 1500 (REF985029), el cual es efectivo en muestras cuyo contenido en cloruro no supere los 1500 mg/L, sino, es necesario diluir la muestra o emplear un agente complejante de cloruros (REF918911) previo análisis.

4.1.2. Re-curtición vegetal sobre sustrato piel curtido con polvo de corteza de pino

Para la realización de este estudio, se toma como piel de inicio, la piel resultante de la curtiembre con polvo de corteza (véase Capítulo 3, correspondiente al estudio de Curtición).

La fórmula para el proceso de re-curtición sobre sustrato piel curtido con polvo de corteza de pino está descrita en la Tabla 41. Las variables X e Y corresponden a polvo de corteza de pino y polvo de tara respectivamente.

OPERACIÓN	°C	%	Producto	Tiempo (min)	Observaciones
Neutralización	25	60	Agua		
		1,0	Formiato sódico	30'	
		0,5	Bicarbonato	30'	pH~5
Re-curtición	25	2,0	Sintético naftalen sulfónico (Retanal A4)	30'	
		5,0	X / Y	30'	
		1,0	Aceite sulfitado		
		0,5	Lecitina	30'	Recogida de muestra de baño (MUESTRA E; MUESTRA G)
Re-curtición principal	30	50	Agua	5'	
		3,0	Sintético naftalen sulfónico		
		5,0	X / Y	60	
		1,0	Colorante Beige A (polvo)		
		4,0	Sintético naftalen sulfónico		
		6,0	X / Y	120	
					Añadir
	40	50	Agua	5	
Engrase	45	2,0	Aceite sulfitado		
		1,0	Lecitina		
		2,0	Aceite sulfatado	Rodar noche	

		1,0	Ácido fórmico diluido 1:10	60 min	pH≤4 Recogida de muestra de baño (MUESTRA F, MUESTRA I)
	50	50	Agua		Ecurrir
		2,0	Aceite sulfitado		
		1,5	Lecitina		
		2,0	Aceite	120 min	
		1,0	Ácido fórmico diluido 1:10	30 min	pH≤4
					Ecurrir
	30	100	Agua		
		0.1	Fungicida	10 min	Desechamos la posibilidad de aparición de hongos.
					Vaciar y descargar

Tabla 41. Proceso de re-curtición sobre sustrato piel vegetal

Las pieles recién salidas de bombo presentan un tacto graso debido a la oferta de lecitina. Se espera que el secado favorezca la penetración de parte del aceite crudo a las capas posteriores a la flor.



Figura 34. Piel curtida con polvo de corteza y re-curtida con polvo de corteza de pino (flor, izda superior; carne, izda inferior); Piel curtida con polvo de corteza y re-curtida con polvo de tara (flor, der. Superior; carne, der. Inferior)

La piel en crust resultante de la recurtición con tara y posterior engrase es ligeramente más clara que la re-curtida con polvo de corteza y posteriormente engrasada. Asimismo, presenta una mayor crispación a consecuencia de la astringencia de la misma y contener un mayor contenido tánico (40 – 50%) que la corteza de pino (<25%).

La sostenibilidad del proceso de re-curtido fue evaluada mediante la recogida de baños en diferentes puntos del proceso, y posteriores ensayos para la determinación del pH, demanda química de oxígeno decantada (2h de decantación), nitrógeno total y conductividad (véase el apartado 4.2.2.2. Evaluación de los baños residuales).

4.1.3. Re-curtición vegetal sobre sustrato piel cromada

Al principio del trabajo, se hizo mención de la problemática de gestión de residuos que comporta el proceso de curtición con cromo y, asimismo, el peligro que conlleva la transformación de cromo trivalente a hexavalente, un producto cancerígeno.

Es irremediable la intervención del cromo en el proceso de producción de cuero de determinados artículos que exigen valores de resistencias físicas y características químicas elevados. Por este motivo, teniendo en cuenta la capacidad antioxidante de los extractos vegetales, se ha diseñado una formulación de re-curtición que mejore aspectos físico-químicos y solidez de la piel y que minimice las posibilidades de oxidación del cromo (III) a cromo (VI).

Se ha realizado el estudio de aplicación de polvo de corteza de pino y polvo de tara como agentes de re-curtición de pieles cromada (TC=110°C). La fórmula para el proceso de re-curtición sobre sustrato piel curtido con sales de cromo está descrita en la Tabla 42.

OPERACIÓN	°C	%	Producto	Tiempo (min)	Observaciones
Lavado	35	200	Agua	10'	Humectar la piel y eliminar cualquier mota de rebajadura
					Vaciar
Neutralización	35	100	Agua		
		1,0	Formiato sódico	30'	
		0,3	Bicarbonato	60'	pH 4,5
					Vaciar
Recurtición	35	80	Agua		
		2,0	Sintético naftalen sulfónico	30'	
		8,0	X / Y	60'	
		1,0	Sintético dispersante		
		2,0	Colorante Beige A (polvo)	120'	
		3,0	Resina acrílica	60'	Recogida de muestra antes de escurrir
					Ecurrir
Tintura	50	100	Agua		
		0,5	Colorante Beige A (1:5)	45'	
		0,8	Ácido fórmico (1:10)	15'	
		0,5	Colorante Beige A (1:5)	45'	
					Ecurrir
Engrase	50	80	Agua		
		3,0	Aceite sulfitado		
		5,0	Aceite sulfatado	180'	
		1,0	Ácido fórmico diluido 1:10	60'	
					Ecurrir

	30	100	Agua		
		0,1	Fungicida	10'	Evita la posibilidad de aparición de hongos.
					Vaciar y descargar

Tabla 42. Proceso de re-curtición sobre sustrato piel cromada

Al igual que en las re-curticiones realizadas en los sustratos anteriormente estudiados, las pieles resultantes no presentan un tacto graso como las pieles tratadas anteriormente, porque se ha eliminado debido a la lecitina. Las pieles presentan diferente tonalidad, más pardo en la muestra con corteza y más beige en la muestra de tara (véase la Figura 35).



Figura 35. Aplicación de una formulación de re-curtición sobre sustrato piel cromado
 Piel wet-blue recurtida con polvo de corteza de pino (izd); Piel wet-blue recurtida con tara (der)

La sostenibilidad del proceso de re-curtido fue evaluada mediante la recogida de baños en diferentes puntos del proceso, y posteriores ensayos para la determinación del pH, demanda química de oxígeno decantada (2h de decantación), nitrógeno total y conductividad (véase el apartado 4.2.3.2. Evaluación de los baños residuales).

4.2. Resultados

4.2.1. Re-curtición vegetal sobre sustrato wet-white

4.2.1.1. Evaluación física de las pieles en crust ww-vegetal

Para la evaluación física se han designado tres ensayos físicos: determinación de la resistencia a la tracción (UNE-EN ISO 3376), temperatura de contracción (UNE-EN ISO 3380), y blandura (UNE-EN ISO 17235). A nivel de solidez, se ha determinado la solidez

del cuero a la luz artificial (EN ISO 105:B02) para el control de la afectación de la exposición del cuero a la luz durante un período de 36 horas.

Sustrato wet-white y re-curtición posterior				
Ensayo	Resultados		Unidad medida	Observaciones
	reCurt Pino	reCurt Tara		
Resistencia a la tracción				
Fuerza	20,2	18,7	N/mm ²	
Elongación	52,7	64,7	Mm	
Temperatura de contracción	82,5	81	°C	
Blandura	3,1	3,7	Cm	
Solidez a la luz			Escalera de grises	A partir de las 8 horas de exposición a la luz, las pieles pasan de oscurecerse a amarillearse
2 h	3	3/4		
4 h	2/3	3		
6 h	2/3	2/3		
8 h	2/3	2/3		
12 h	1	2		
24 h	1	1		
36 h	1	1		

Tabla 43. Resultados parámetros físicos de la re-curtición sobre sustrato piel wet-white

Las pieles resultantes han incrementado ligeramente la temperatura de contracción con respecto a las pieles iniciales. Han adquirido ciertas propiedades propias de las curticiones con vegetales como son la compacidad y la solidez a la luz un tanto baja. No obstante, en la escalera de grises se discierne una degradación de la solidez progresiva partiendo de una nota bastante buena considerando que se trata de una re-curtición con un material vegetal susceptible a oxidación.

4.2.1.2. Evaluación de los baños residuales

Para la evaluación de la sostenibilidad de los baños se han establecido diferentes parámetros a estudiar: pH, materia en suspensión (UNE-EN 872), nitrógeno Kjeldahl (UNE-EN 25663), conductividad (UNE-EN 27888) y demanda química de oxígeno (Kit Panreac).

La DQO es un parámetro sujeto a posibles interferencias principalmente debidas a los cloruros. La presencia de agentes reductores inorgánicos tales como nitritos, sulfuros y hierro (II) contribuyen a aumentar los valores de DQO. En un análisis de DQO según la norma UNE 77004, la interferencia de los cloruros se reduce de forma significativa con la adición de sulfato de mercurio (II) a la muestra, antes de la ebullición a reflujo, formando clomercuriato soluble. En caso de que el contenido de cloruro fuera superior a 1000mg/L, el valor de DQO aceptable sería 250 mg/L.

En este trabajo, el análisis de la DQO se ha realizado con Kit de NANOCOLOR CSB 1500 (REF985029), el cual es efectivo en muestras cuyo contenido en cloruro no supere los

1500 mg/L, sino, es necesario diluir la muestra o emplear un agente complejante de cloruros (REF918911) previo análisis.

Durante la ejecución de la fórmula de re-curtición vegetal con corteza de pino, y más concretamente, tras la fijación de los taninos se recogió muestra de baño para llevar a cabo la caracterización del mismo. Se realizó lo propio con el proceso de re-curtición con tara. En la Tabla 44 se resumen los resultados de los parámetros analizados.

Re-curtición sobre sustrato wet-white					
Parámetro	Resultados				Unidad de medida
	Muestra A/ Pino	Muestra B/ Pino	Muestra C/ Tara	Muestra D/ Tara	
pH	4,13	4,17	3,99	3,92	
Materia en suspensión	24.532	46.470	7.315	19.847	mg/L
Conductividad	59.735	66.966	54.534	65.223	μS/cm
Nitrógeno Kjeldahl	1.639	3.965	1.726	4.026	mg N/L
DQO decantada	38.000	61.300	43.100	50.700	mg O ₂ /L

Tabla 44. Tabla resumen de resultados de los parámetros analizados en los baños de la re-curtición sobre sustrato wet-white

Los resultados obtenidos muestran un valor de DQO alto, el cual es normal teniendo en cuenta que se emplea materiales biodegradables (polvo de tara, polvo de corteza, sintéticos auxiliares y engrases) así como algunas sales susceptibles a oxidación. El hecho de obtener una conductividad elevada puede deberse al ajuste de pH (neutralizado) con bicarbonato, la adición de EDTA y oxálico para prevenir las manchas en la piel por precipitación del hierro o incluso, la adición de un bajo porcentaje de sal en el agua de re-curtición a modo de incremento del grado Baumé del agua a fin y efecto de evitar, hinchamiento alguno en la piel. El incremento de nitrógeno Kjeldahl de la segunda parte de la re-curtición con respecto a la primera, es debido a los engrases que presentan nitrógeno en su estructura química. El incremento de nitrógeno Kjeldahl de la segunda parte de la re-curtición con respecto a la primera, es debido a los engrases que presentan nitrógeno en su estructura química.

Los pH al final de proceso de re-curtición, 4,17 y 3,92 correspondientes a la re-curtición con polvo de corteza y polvo de tara respectivamente, son suficientes para asegurar la fijación.

4.2.2. Re-curtición vegetal sobre sustrato vegetalizado

4.2.2.1. Evaluación física de las pieles en crust vegetal-vegetal

Para la evaluación física se han designado tres ensayos físicos: determinación de la resistencia a la tracción (UNE-EN ISO 3376), temperatura de contracción (UNE-EN ISO

3380), y blandura (UNE-EN ISO 17235). A nivel de solidez, se ha determinado la solidez del cuero a la luz artificial (EN ISO 105:B02) para el control de la afectación de la exposición del cuero a la luz durante un período de 36 horas.

Sustrato pre-curtido con polvo de corteza de pino y re-curtición posterior				
Ensayo	Resultados		Unidad medida	Observaciones
	reCurt Pino	reCurt Tara		
Resistencia a la tracción				
Fuerza	14,4	19,1	N/mm ²	
Elongación	46,3	82,0	mm	
Temperatura de contracción	71,5	74	°C	
Blandura	1,8	1,7	mm	
Solidez a la luz			Escalera de grises	A partir de las 8 horas de exposición a la luz, las pieles pasan de oscurecerse a amarillarse
2 h	2/3	3		
4 h	2/3	3		
6 h	2/3	2/3		
8 h	2/3	2/3		
12 h	1	1		
24 h	1	1		
36 h	1	1		

Tabla 45. Resultados parámetros físicos de la re-curtición sobre sustrato piel vegetalizado

El sustrato piel curtido con polvo de corteza de pino no es tan blando y esponjoso como el resultante de pre-curtir con gluteraldehído. Las temperaturas de contracción de ambos sustratos son prácticamente iguales, 72 y 74 °C respectivamente. La re-curtición no ha provocado un incremento de la temperatura de contracción. Los resultados de resistencia a la tracción son diferentes, con una mayor resistencia y elongación de la piel en el caso de re-curtir con polvo de tara. Durante el desarrollo del trabajo, se ha denotado como el polvo de corteza provoca una mayor rigidez en la piel aún y corrigiendo en la medida de lo posible este problema con la oferta de una mayor cantidad de engrase.

4.2.2.2. Evaluación de los baños residuales

Para la evaluación de los baños residuales de proceso, se recogieron tanto el baño de curtición con polvo de corteza de pino como los diferentes baños residuales procedentes de los procesos de re-curtición con corteza de pino y tara. En la Tabla 46 se resumen los resultados de los parámetros analizados.

CURTICIÓN CON PINO			
Parámetro analizado	Resultado	Un. Medida	Normativa
pH	4,6		
Materia en suspensión (M.E.S.)	41.500	mg/L	UNE-EN 872:2006
Demanda química de oxígeno decantada	50.000	mg O ₂ /L	Kit Panreac

Nitrógeno Kjeldahl	1.256	mg N/L	UNE-EN 25663:1993
Conductividad	9.821	μS/cm	UNE-EN 27888:1994

Tabla 46. Resultados de los ensayos realizados en el baño de curtiembre con corteza de pino

Los resultados denotan un elevado valor en cuanto a la materia en suspensión, a consecuencia, del alto contenido en insolubles del polvo de corteza (véase Capítulo 2). En este proceso la conductividad es alta pero necesaria, ya que se debe procurar que la piel no se hinche en el proceso de piquelado-curtición o se produciría ruptura de fibra al mismo tiempo que se dificultaría la penetración de los extractos vegetales o polvos vegetales al interior de la piel. El pH al final del proceso debe ser suficientemente bajo para promover la fijación de los taninos como es el caso.

Re-curtición sobre sustrato curtido con polvo de corteza de pino					
Parámetro	Resultados				Unidad de medida
	Muestra E/ Pino	Muestra F/ Pino	Muestra G/ Tara	Muestra H/ Tara	
pH	4,36	4,28	4,44	4,02	
Materia en suspensión	15.271	33.764	11.110	20.820	mg/L
Conductividad	35.600	34.747	38.654	35.265	μS/cm
Nitrógeno Kjeldahl	1.800	3.300	1.800	2.900	mg N/L
DQO decantada	29.280	47.600	32.400	50.400	mg O ₂ /L

Tabla 47. Resultados de los diferentes procesos de re-curtido sobre sustrato curtido con polvo de corteza de pino

Los resultados obtenidos muestran un valor de DQO alto, el cual es normal teniendo en cuenta que se emplea materiales biodegradables (polvo de tara, polvo de corteza, sintéticos auxiliares y engrases) así como algunas sales susceptibles a oxidación. El hecho de obtener una conductividad elevada puede deberse al ajuste de pH (neutralizado) con bicarbonato, la adición de EDTA y oxálico para prevenir las manchas en la piel por precipitación del hierro o incluso, la adición de un bajo porcentaje de sal en el agua de re-curtición a modo de incremento del grado Baumé del agua y evitar que se produzca hinchamiento alguno. El incremento de nitrógeno Kjeldahl de la segunda parte de la re-curtición con respecto a la primera, es debido a los engrases que presentan nitrógeno en su estructura química.

Los pH al final de proceso de re-curtición, 4,28 y 4,02 correspondientes a la re-curtición con polvo de corteza y polvo de tara respectivamente, son suficientes para asegurar la fijación.

4.2.3. Re-curtición vegetal sobre sustrato piel cromado

4.2.3.1. Evaluación física de las pieles en crust mixtas

Para la evaluación física se han designado tres ensayos físicos: determinación de la resistencia a la tracción (UNE-EN ISO 3376), temperatura de contracción (UNE-EN ISO 3380), y blandura (UNE-EN ISO 17235). A nivel de solidez, se ha determinado la solidez del cuero a la luz artificial (EN ISO 105:B02) para el control de la afectación de la exposición del cuero a la luz durante un período de 36 horas.

Sustrato pre-curtido con polvo de corteza de pino y re-curtición posterior				
Ensayo	Resultados		Unidad medida	Observaciones
	reCurt Pino	reCurt Tara		
Resistencia a la tracción				
Fuerza	22,5	17,9	N/mm ²	
Elongación	49,2	43,9	Mm	
Temperatura de contracción	107	104	°C	
Blandura	2,8	2,8	Cm	
Solidez a la luz				
2 h	4	4/5	Escalera de grises	A partir de las 8 horas de exposición a la luz, las pieles pasan de oscurecerse a amarillearse
4 h	3/4	4		
6 h	3	3/4		
8 h	2/3	3		
12 h	1	1		
24 h	1	1		
36 h	1	1		

Tabla 48. Resultados parámetros físicos de la re-curtición sobre sustrato piel cromado

Las pieles resultantes han reducido ligeramente la temperatura de contracción con respecto a las pieles iniciales. Han adquirido ciertas propiedades propias de las curticiones con vegetales como son la compacidad, también en parte a la oferta de resina acrílica.

La solidez a la luz es baja, en la escala de grises se discierne una degradación de la solidez progresiva partiendo de una nota bastante buena considerando que se trata de una re-curtición al vegetal. En cuanto a resistencias se refiere, las pieles resultantes presentan unas resistencias similares a las de las pieles convencionales.

4.2.3.2. Evaluación de los baños residuales

Para la evaluación de los baños residuales de proceso, se recogieron los baños antes de escurrir y proceder a la operación de tintura. En la Tabla 49 se resumen los resultados de los parámetros analizados.

Re-curtición sobre sustrato curtido con sales de cromo			
Parámetro	Resultados		Unidad de medida
	reCurt Pino	reCurt Tara	
pH	4,21	3,93	
Materia en suspensión	11.440	8.453	mg/L
Conductividad	10.514	12.368	μS/cm
Nitrógeno Kjeldahl	240	280	mg N/L
DQO decantada	18.700	13.600	mg O ₂ /L

Tabla 49. Resultados de los diferentes procesos de re-curtido sobre sustrato piel cromado

Los resultados de los parámetros estudiados tienden a ser superiores en los baños re-curtidos con corteza, debido a su insolubilidad. Se podría sugerir que se ha conseguido una mayor penetración de los productos con la tara que no el pino, ya que su baño de re-curtición presenta una menor cantidad de materia biodegradable y/o materia oxidable.

Los pH al final de proceso de re-curtición, 4,21 y 3,93 correspondientes a la re-curtición con polvo de corteza y polvo de tara respectivamente, son suficientes para asegurar la fijación.

4.3. Conclusiones parciales

El sistema compuesto por una curtición y re-curtición con corteza de pino es factible a escala laboratorio siendo los parámetros ensayados de los baños residuales equiparables a los de una tara, a excepción de la materia en suspensión, como consecuencia de una mayor insolubilidad por parte de la corteza. Esta elevada insolubilidad, promueve la búsqueda de métodos alternativos de extracción de taninos mediante el uso de diferentes solventes, adición de algún agente que modifique la estructura de los polifenoles o bien mediante tecnologías innovadoras [2][8]. Después sería necesaria una clarificación y concentración que permita obtener un extracto rico en taninos libre de materia insoluble. (Véase el Capítulo 7: Estudio de la modificación química de extractos, estudio de extracción acuosa de taninos de la corteza de pino mediante la participación de aditivos para el incremento del rendimiento tánico del extracto resultante).

La re-curtición con polvo de corteza o extracto de tara de pieles procedentes de diferente tipo de pre-curtición/curtición wet-white y vegetal genera cambios en la piel. No se evidencia ningún incremento de la temperatura de contracción, pero sí en cuanto a blandura de las pieles pre-curtidas con productos sintéticos con respecto las pieles

curtidas con polvo de corteza. De forma habitual el uso de ciertos productos sintéticos promueve la entrada en el interior de la piel de los extractos vegetales comerciales, así como de aquellos no modificados químicamente. El poder antioxidante de los extractos vegetales comerciales, así como del polvo de corteza de pino prevendría la formación de cromo VI en el caso de utilizarse el extracto de pino en una curtación mixta vegetal y con sales de cromo. [51] [52] [53]

Las pieles cromadas y posteriormente re-curtida con tara o polvo de corteza de pino, han reducido ligeramente la temperatura de contracción con respecto a las pieles iniciales. Han adquirido ciertas propiedades propias de las curticiones con vegetales como son la compacidad, también en parte a la oferta de resina acrílica.

Basándonos en los resultados obtenidos en los ensayos realizados a las pieles, se corrobora que es factible la incorporación del polvo de corteza de pino a nivel piloto, aunque se debe ajustar la formulación, mayormente el engrase para contrarrestar la dureza que aporta el polvo de corteza con respecto al extracto de tara.

Por último, se debería estudiar una posible incorporación de otro tipo de extracto vegetal comercial o sintético de sustitución que mejorase la temperatura de contracción como ya se ensayó en el Capítulo 3 de curtación por el cual se estableció una mezcla óptima de 2/3 partes de extracto de mimosa por cada 1/3 de polvo de corteza.

Capítulo 5 Desarrollo de prototipos de cueros en crust a escala planta piloto

En el Capítulo 4 se corroboró la capacidad curtiente a escala laboratorio, del polvo de corteza combinada o no con otros extractos vegetales comercialmente empleados en el sector. Los objetivos del Capítulo son: (1) el desarrollo de cueros en crust a escala piloto (25 kg), es decir, un cuero semi-elaborado que carece de acabado y (2) el cumplimiento con las exigencias de calidad en cuanto a características físicoquímicas y organolépticas para un artículo de marroquinería.

5.1. Desarrollo experimental

Los artículos típicos de piel curtida al vegetal son destinados al sector marroquinería, suela de cuero, talabartería y cuero técnico. Estos artículos se procesan con una oferta de extracto vegetal que oscila entre el 30 – 45% dependiendo de la riqueza tánica del extracto vegetal, sobre el peso de piel en tripa en las formulaciones de curtición. Esta oferta de extracto -corresponde a una mezcla de extractos vegetales comerciales como la mimosa, el quebracho, el castaño o el polvo de tara entre otros. Cada extracto vegetal proporciona características diferentes al cuero de ahí, que en función del artículo piel vegetal a fabricar, se utilicen unos u otros. [44]

Se ha planificado la incorporación del polvo de pino como agente curtiente en sustitución parcial o total de los extractos comerciales que se ofertaban en las formulaciones de curtición vegetal convencionales y así, demostrar la capacidad del polvo de corteza para proporcionar determinadas características técnicas y organolépticas de la piel en crust obtenida. Para llevar a cabo esta experimentación, se han optimizado las formulaciones de curtición, re-curtición, tintura y engrase estudiadas en los Capítulos 3 y 4.

Los artículos piel a desarrollar son los siguientes:

- Piel curtida con extractos de quebracho y mimosa atomizados
- Piel curtida con polvo de corteza de pino
- Cuero en crust/ Fórmula convencional (mezcla de quebracho y mimosa)
- Cuero en crust/ Fórmula 100% polvo de corteza de pino

5.1.1. Fórmula de curtición vegetal convencional

La formulación de la curtición convencional incluye extractos vegetales comerciales de mimosa y quebracho atomizados. A continuación, se describe la fórmula pertinente partiendo de piel tripa, es decir, apelambrada, descarnada y dividida.

OPERACIÓN	°C	%	Producto	Tiempo	Observaciones
LAVADO	35	100	Agua		En esta etapa se blanquea y limpia la piel, procedente del pelambre-calero.
		0,5	Bisulfito sódico	10'	
		0,09	Agente desengrasante	30'	
					Ecurrir
DESENCALADO	35	40	Agua		
		0,5	Bisulfito sódico		
		0,09	Agente desengrasante	20'	
		0,8	Bisulfito sódico		
		1,2	Sulfato de amonio	60'	pH=8,3. Ajuste de pH con solución tampón
RENDIDO	35	50	Agua		
		0,7	Agente enzimático de rendido	90'	Se aflojan las fibras.
					Ecurrir
LAVADO	20	150	Agua	15'	
					Ecurrir
PIQUEL/ PRE-CURTICIÓN	20	60	Agua		
		7,0	NaCl	10'	°Be = 8 – 9
		1,0	Engrase sulfitado	10'	
		1,2	Ácido fórmico	15'	
		0,3	Ácido sulfúrico	240'	≠ pH 2,53
		0,6	Precurtiente sintético a base de aldehído	60'	
CURTICIÓN		5,0	Sintético fenólico	60'	
		8,0	Extracto de mimosa	45'	
		8,0	Extracto de mimosa	45'	
	25	50	Agua		
		12,0	Extracto de quebracho		
	36-38	0,75	Engrase sulfitado	240'	Recogida del baño de curtición
FIJACIÓN	50	150	Agua	40'	
					Ecurrir
LAVADO	20	200	Agua	15'	
					Ecurrir

Tabla 50. Formulación de curtición vegetal convencional con mimosa y quebracho

Se recoge baño residual del proceso de curtición vegetal con extracto de mimosa y quebracho atomizados para la evaluación de los principales parámetros de contaminación de las aguas (conductividad, pH, materia en suspensión, demanda química de oxígeno y nitrógeno total).

La Figura 36 muestra el aspecto de la piel curtida al vegetal mediante la combinación de extractos de quebracho y mimosa. No se ha llevado a cabo el proceso de post-curtición que incluye las etapas de re-curtición, tintura y engrase, por lo cual la piel no alcanza el estado de cuero semi-elaborado sin acabar también conocido como crust.



Figura 36. Piel curtida con extractos vegetales de mimosa y quebracho

En este estadio, se pueden analizar determinadas resistencias físicas y solideces adquiridas durante el proceso de curtición. Los ensayos realizados siguiendo la normativa internacional en el sector del cuero son los siguientes:

- Resistencia a la tracción (ISO 3376/ IUP 6)
- Resistencia al desgarro (ISO 3377-2/ IUP8)
- Blandura (ISO 17235/ IUP36)
- Temperatura de contracción (ISO 3380/ IUP16)
- Solidez a la luz (ISO 402:B02/ IUF402)

5.1.2. Fórmula de curtición combinada con extracto de mimosa atomizada y polvo de corteza de pino

En el Capítulo 3 correspondiente al estudio de curtición a nivel laboratorio, se señaló la compatibilidad del extracto de mimosa atomizada y el polvo de corteza de pino. Por este motivo, se ha realizado una curtición combinada tomando los resultados del Capítulo 3 como valores de referencia. La formulación está detallada a continuación, partiendo de un substrato piel en tripa, apelambrada, descarnada y dividida.

OPERACIÓN	°C	%	Producto	Tiempo	Observaciones
LAVADO	35	100	Agua		En esta etapa se blanquea y limpia la piel, procedente del pelambre-calero.
		0,5	Bisulfito sódico	10'	
		0,09	Agente desengrasante	30'	
					Ecurrir
DESENCALADO	35	40	Agua		
		0,5	Bisulfito sódico		

		0,09	Agente desengrasante	20'	
		0,8	Bisulfito sódico		
		1,2	Sulfato de amonio	60'	pH=8,3. Ajuste de pH con solución tampón
RENDIDO	35	50	Agua		
		0,7	Agente enzimático de rendido	90'	Se aflojan las fibras.
					Ecurrir
LAVADO	20	150	Agua	15'	
					Ecurrir
PIQUEL/ PRE-CURTICIÓN	20	60	Agua		
		7,0	NaCl	10'	°Be = 8 – 9
		1,0	Agente engrase sulfitado	10'	
		1,2	Ácido fórmico	15'	
		0,3	Ácido sulfúrico	240'	≠ pH 2,53
		0,6	Precurtiente sintético a base de aldehído	60'	
CURTICIÓN		4,0	Sintético fenólico	60'	Ralentiza la fijación del tanino, por lo cual favorece su penetración
		10,7	Extracto de mimosa		
		20	Polvo de corteza de pino	90'	
		4,0	Sintético fenólico	60'	
		10,7	Extracto de mimosa		
		20	Polvo de corteza de pino	660'	Conseguir máxima absorción de extracto/polvo por parte de la piel.
FIJACIÓN	40	40	Agua	15'	
		3,0	Ácido naftalensulfónico	90'	Se toma baño.
					Ecurrir
LAVADO	50	200	Agua	15'	
					Ecurrir
ENGRASE	50	50	Agua		Se empastan los agentes engrasantes con una pequeña cantidad de agua caliente
		3,0	Engrase sulfatado		
		1,0	Engrase sulfitado		
		0,5	Lecitina	90'	
		0,5	Ácido fórmico	30'	
					Ecurrir
	20	200	Agua		
		0,2	Fungicida	15'	
					Ecurrir
Se escurre y repasa para el secado al aire					

					y posterior ablandado
--	--	--	--	--	--------------------------

Tabla 51. Fórmula de curtición combinada de extracto de mimosa y polvo de corteza de pino

Se recoge baño residual del proceso de curtición vegetal con extracto de mimosa y polvo de corteza de pino para la evaluación de los principales parámetros de contaminación de las aguas (conductividad, pH, materia en suspensión, demanda química de oxígeno y nitrógeno total).

La Figura 37 muestra el aspecto de la piel curtida al vegetal mediante la combinación de extractos de mimosa y polvo de corteza de pino. No se ha llevado a cabo el proceso de post-curtición que incluye las etapas de re-curtición, tintura y engrase, por lo cual la piel no alcanza el estado de cuero semi-elaborado sin acabar también conocido como crust.



Figura 37. Aspecto de la muestra de piel curtida con mimosa atomizada y polvo de corteza de pino

En este estadio, se pueden analizar determinadas resistencias físicas y solidesces adquiridas durante el proceso de curtición. Los ensayos realizados siguiendo la normativa internacional en el sector del cuero son los siguientes:

- Resistencia a la tracción (ISO 3376/ IUP 6)
- Resistencia al desgarro (ISO 3377-2/ IUP8)
- Blandura (ISO 17235/ IUP36)
- Temperatura de contracción (ISO 3380/ IUP16)
- Solidez a la luz (ISO 402:B02/ IUF402)

5.1.3. Post-curtición del substrato piel curtida con extractos vegetales comerciales

Se ha continuado con el proceso de post-curtición de la piel curtida con extractos de mimosa y quebracho atomizados. Para ello se ha diseñado la formulación que incluye las etapas de tintura y engrase, para la obtención de un cuero en crust para su posterior acabado.

OPERACIÓN	°C	%	Producto	Tiempo	Observaciones
LAVADO	35	200	Agua		El ácido oxálico al igual que el EDTA actúa como secuestrante de iones como por ejemplo el hierro que ennegrece las pieles curtidas al vegetal.
		0,2	Ácido oxálico	15'	
					Escurrir
TINTURA	25	100	Agua		
		1,0	Agente dispersante		
		0,8	Colorante pardo oscuro		
		0,5	Colorante pardo claro	60'	
		4,0	Engrase tipo pata de buey sulfatado	180'	Hasta alcanzar el atravesado de la piel. Se consigue mayor firmeza de flor.
FIJACIÓN	40	100	Agua	15'	
		0,5	Ácido fórmico	30'	
					Escurrir
ENGRASE	50	50	Agua	10'	
		3,0	Engrase tipo pata de buey sulfatado		
		1,0	Engrase sulfitado		
		0,5	Lecitina		
FIJACIÓN		0,5	Ácido fórmico	30'	
					Se coge baño de muestra. Escurrir
	20	150	Agua	15 min	
					Escurrir

Tabla 52. Formulación de post-curtición de la piel curtida por el método tradicional

Se recoge baño residual del proceso de post-curtición para la evaluación de los principales parámetros de contaminación de las aguas (conductividad, pH, materia en suspensión, demanda química de oxígeno y nitrógeno total). También se ha medido el agotamiento de los baños mediante una determinación del contenido de taninos por el método del filtro (ISO 14088:2012).

La Figura 38 muestra el aspecto del cuero en crust resultante de la piel curtida con extractos convencionales y posteriormente tintura y engrase.



Figura 38. Cuero en crust resultante de una curtición con extractos vegetales comerciales, tintura y engrase

Para la evaluación física de los prototipos cueros crust, se han realizado los siguientes ensayos:

- Contenido en agua y sustancias volátiles (ISO 4684/ IUC5)
- Sustancias extraíbles en cloruro de metileno (ISO 4048/ IUC4)
- Materias lavables (ISO 4098/ IUC6)
- Cenizas sulfatadas (ISO 4047/ IUC7)
- Nitrógeno y sustancia piel (ISO 5397/ IUC10)
- pH extracto acuoso y pH diferencial para pH<4 (ISO 4045/ IUC11)
- Formaldehído (ISO 17076-1/ IUC9)
- Metales (Ti, Al, Zr, Cr, Zn) (ISO 17072-2/ IUC27-2)
- Resistencia a la tracción (ISO 3376/ IUP 6)
- Resistencia al desgarro (ISO 3377-2/ IUP8)
- Resistencia a la rotura de flor (ISO 3379/ IUP9)
- Temperatura de contracción (ISO 3380/ IUP16)
- Solidez al frote (ISO 11640/ IUF450)
- Solidez a la gota de agua (ISO 15700/ IUF420)
- Solidez a la luz (ISO 402:B02/ IUF402)
- Resistencia a la abrasión (ISO 12947)

5.1.4. Fórmula 100% polvo de corteza de pino

La formulación de la curtición convencional incluye extractos vegetales comerciales de mimosa y quebracho atomizados. A continuación, se describe la fórmula pertinente partiendo de piel tripa, es decir, apelmbrada, descarnada y dividida.

OPERACIÓN	°C	%	Producto	Tiempo	Observaciones
LAVADO	35	100	Agua		En esta etapa se blanquea y se limpia la piel, piel que procede del pelambre-calero.
		0,5	Bisulfito sódico	10'	
		0,09	Agente desengrasante	30'	
					Ecurrir
DESENCALADO	35	40	Agua		pH=8,3; Ajuste de pH con solución tampón para el posterior rendido enzimático.
		0,5	Bisulfito sódico		
		0,09	Agente desengrasante	20'	
		0,8	Bisulfito sódico		
		1,2	Sulfato amónico	60'	
RENDIDO	35	50	Agua		Se aflojan las fibras.
		0,7	Agente enzimático de rendido	90'	
					Ecurrir
LAVADO	20	150	Agua	15'	
					Ecurrir
PIQUEL	20	60	Agua		°Be=8 – 9
		7,0	NaCl	10'	
		1,0	Agente engrase sulfitado	10'	
		1,2	Ácido fórmico	15'	
		0,1	Ácido sulfúrico	240'	
		0,6	Precurtiente sintético base aldehído	60'	
PRE-CURTICIÓN		3,0	Sintético fenólico	60'	Se añaden los diferentes extractos, cuyos taninos forman enlace con el colágeno. Se añaden pequeñas cantidades de formiato para aumentar progresivamente el pH, de entrada, de corteza (3,2). pH final = 3,96. Se toma baño
		7,5	Polvo de corteza de pino	120'	
		2,0	Dispersante sintético		
		1,0	Formiato sódico		
		7,5	Polvo de corteza de pino	360'	
		1,0	Formiato sódico	Rodar noche	
					Ecurrir
LAVADO	20	200	Agua	15'	
					Ecurrir
LAVADO	20	200	Agua		
		0,3	Ácido oxálico	10'	
		0,3	EDTA	20'	
					Ecurrir
CURTICIÓN	60	20	Agua	10'	
		0,1	EDTA		

		4,0	Sal neutra a base de naftalensulfónico	60'	
		40	Polvo de corteza		
		0,7	Agente engrase sulfitado		
		4,0	Sal neutra a base de naftalensulfónico		
		40	Polvo de corteza		
FIJACIÓN	40	40	Agua	15'	
		3,0	Ácido naftalensulfónico	90'	Se toma baño.
					Ecurrir
LAVADO	50	200	Agua		
					Ecurrir
TINTURA	25	100	Agua		
		1,0	Agente dispersante		
		0,8	Colorante pardo oscuro		
		0,5	Colorante pardo claro	60'	
		4,0	Engrase tipo pata de buey sulfatado	180'	Hasta alcanzar el atravesamiento de la piel. Se consigue mayor firmeza de flor.
FIJACIÓN	40	100	Agua	15'	
		0,5	Ácido fórmico	30'	
					Ecurrir
ENGRASE	50	50	Agua	10'	
		3,0	Engrase tipo pata de buey sulfatado		
		1,0	Engrase sulfitado		
		0,5	Lecitina		
FIJACIÓN		0,5	Ácido fórmico	30'	
					Se coge baño de muestra. Ecurrir
	20	150	Agua	15 min	

Tabla 53. Fórmula 100% polvo de corteza de pino

Durante el proceso de fabricación de cuero mediante la curtición de corteza de pino se recogieron diferentes muestras de baños residuales que fueron analizados de la misma manera que los anteriores baños. Los parámetros químicos analizados para estos baños fueron: pH, demanda química de oxígeno decantada (DQO 2h), nitrógeno total y conductividad. También se ha medido el agotamiento de los baños mediante una determinación del contenido de taninos por el método del filtro (ISO 14088:2012).

La Figura 39 muestra el aspecto de la piel curtida al vegetal mediante polvo de corteza de pino. La piel curtida en crust es rígida, compacta y ligeramente gruesa. Se puede apreciar la crispación (contracción de la piel) en la superficie de la piel.



Figura 39. Aspecto de la piel curtida con polvo de corteza de pino

La crispación podría verse reducida con un incremento de pH previa primera incorporación de polvo de corteza de pino. En la Actividad 2, se destacó que la disolución acuosa de polvo de corteza tiende a presentar un pH en torno a 5 – 5,5. Por este motivo, se podría corregir este defecto con una modificación del proceso de curtición.

Para la evaluación física de los prototipos cueros, se han realizado los siguientes ensayos:

- Contenido en agua y sustancias volátiles (ISO 4684/ IUC5)
- Sustancias extraíbles en cloruro de metileno (ISO 4048/ IUC4)
- Materias lavables (ISO 4098/ IUC6)
- Cenizas sulfatadas (ISO 4047/ IUC7)
- Nitrógeno y sustancia piel (ISO 5397/ IUC10)
- pH extracto acuoso y pH diferencial para pH<4 (ISO 4045/ IUC11)
- Formaldehído (ISO 17076-1/ IUC9)
- Metales (Ti, Al, Zr, Cr, Zn) (ISO 17072-2/ IUC27-2)
- Resistencia a la tracción (ISO 3376/ IUP 6)
- Resistencia al desgarro (ISO 3377-2/ IUP8)
- Resistencia a la rotura de flor (ISO 3379/ IUP9)
- Temperatura de contracción (ISO 3380/ IUP16)
- Solidez al frote (ISO 11640/ IUF450)
- Solidez a la gota de agua (ISO 15700/ IUF420)
- Solidez a la luz (ISO 402:B02/ IUF402)
- Resistencia a la abrasión (ISO 12947)

5.2. Resultados

Los prototipos de cueros en crust desarrollados difieren en los aspectos organolépticos con respecto a las pieles curtidas resultantes de la curtición convencional. En la siguiente tabla se detallan los aspectos organolépticos enumerándose de menos a más (1 – 5) el grado de las variables (compacidad y plenitud).

	Color	Crispación	Plenitud	Compacidad
Convencional	Marrón oscuro	NO	3	5
100% Pino	Marrón oscuro	SI	5	3

Tabla 54. Tabla resumen de la evaluación organoléptica

Para la interpretación de los datos obtenidos, los resultados se han presentado de manera individualizada.

5.2.1. Piel curtida con extractos vegetales convencional

En este estado de la piel en el cual falta la etapa de post-curtición (re-curtición, tintura y engrase) se analizan aquellos parámetros significativos en una curtición vegetal como son la resistencia a la tracción, al desgarrar, blandura, temperatura de contracción y la solidez a la luz. En la Tabla 55 se detallan los resultados de los ensayos realizados.

Ensayo	Resultados	Un. Medida	Observaciones
Resistencia a la tracción			
Fuerza	15,1	N/mm ²	
Elongación	31,7	Mm	
Temperatura de contracción	79	°C	
Blandura	2,3	Cm	
Solidez a la luz			
2 h	2	Escalera de grises	A partir de las 8 horas de exposición a la luz, las pieles pasan de oscurecerse a amarillearse
4 h	1/2		
6 h	1/2		
8 h	1/2		
12 h	1		
24 h	1		
36 h	1		

Tabla 55. Resultados de los ensayos realizados sobre la piel curtida con los extractos de mimosa y quebracho atomizados

Como se ha mencionado con anterioridad, los extractos vegetales son susceptibles a oxidación, y tras 8 horas de exposición a la luz artificial pasan de oscurecerse a amarillear.

5.2.2. Piel curtida con extracto de mimosa atomizada y polvo de corteza de pino

Se han realizado los mismos ensayos físicos y solídecos que con la piel curtida con extractos vegetales de mimosa y quebracho atomizados. En la Tabla 56 se detallan los resultados de los ensayos realizados.

Ensayo	Resultados	Un. Medida	Observaciones
Resistencia a la tracción Fuerza Elongación	13,2 41,7	N/mm ² Mm	
Temperatura de contracción	78	°C	
Blandura	2,1	Cm	
Solidez a la luz 2 h 4 h 6 h 8 h 12 h 24 h 36 h	1 1 1 1 1 1 1	Escalera de grises	A partir de las 8 horas de exposición a la luz, las pieles pasan de oscurecerse a amarillarse

Tabla 56. Resultados de los ensayos realizados sobre la piel curtida con los extractos de mimosa atomizada y polvo de corteza de pino

5.2.3. Cuero en crust convencional

5.2.3.1. Evaluación física del cuero

En la Tabla 57 se detallan los resultados de los diferentes ensayos físicos, químicos y de solídecos en prototipo de cuero en crust convencional.

Determinación	Resultado	Unidades
Contenido en agua y sustancias volátiles	10,33	%
Substancias extraíbles en cloruro de metileno	7,87	%
Materias lavables Totales	6,07	%
Inorgánicas	0,49	%
Cenizas sulfatadas	1,12	%
Nitrógeno y sustancia piel	9,4	%
pH extracto acuoso pH diferencial para pH < 4	3,8 0,41	
Formaldehído	LD<10	Ppm
Metales Titanio (Ti) Aluminio (Al) Circonio (Zr)	LD<12 695,28 LD<12	ppm ppm ppm

Cromo (Cr)	40,46	ppm
Zinc (Zn)	7,89	ppm
Resistencia al desgarro	135	N/mm
Solidez al frote		
Seco (100 frotos)	5	Escala de grises
Húmedo (20 frotos)	4	
Sudor (20 frotos)	4	
Solidez a la gota de agua	1' 35''	Nota Nota
Tiempo de penetración	1	
Antes del tratamiento	1	
Después del tratamiento		
Efectos físicos a los 30 minutos	Fuertemente mojado y oscurecimiento	
Resistencia a la tracción		
Fuerza	27	N/mm ²
Alargamiento	38,1	%
Resistencia a la rotura de flor		
Grueso	2,8	mm
Ruptura de flor:		
Fuerza:	69,2	%
Alargamiento	7,4	Mm
Estallido:		
Fuerza:	112,4	kg
Alargamiento	10,1	mm
Temperatura de contracción	76	°C
Solidez a la luz	1	Escala de azules
Resistencia a la abrasión		
Martindale (9kPa)	3000 ciclos Oscurecimiento	

Tabla 57. Resultados de los ensayos físico-químicos y de solidez realizados en piel curtida convencional

Según los resultados obtenidos, se constata la baja solidez de los extractos vegetales. Las características físico-químicas y las solidez de la piel curtida por el método tradicional de curtición vegetal serán valores de referencia para la comparativa con la curtición con polvo de corteza de pino.

5.2.3.2. Evaluación de los baños residuales

Para la evaluación del baño residual de proceso, se recoge el baño de curtición convencional tras la fijación con ácido naftalensulfónico. En la Tabla 58 se resumen los resultados de los parámetros analizados.

CURTICIÓN CONVENCIONAL			
Parámetro analizado	Resultado	Un. Medida	Normativa
pH	4,00		
Materia en suspensión (M.E.S.)	1.061	mg/L	UNE-EN 872:2006

Demanda química de oxígeno decantada	75.200	mg O ₂ /L	Kit Panreac
Nitrógeno Kjeldahl	2.725	mg N/L	UNE-EN 25663:1993
Conductividad	77.206	μS/cm	UNE-EN 27888:1994

Tabla 58. Resultados de los parámetros analizados en los baños residuales de curtición convencional

El valor de la demanda química de oxígeno decantada es elevado, se deduce que es debido a la cantidad de materia orgánica biodegradable y/o materia oxidable ofertada en el baño de curtición. La conductividad es elevada a consecuencia de la concentración de cloruro sódico introducido en la formulación para evitar el hinchamiento ácido de la piel, la cantidad de formiato sódico para elevar gradualmente el pH del baño, así como, la incorporación de EDTA como secuestrante de iones hierro que provocarían la aparición de manchas en la piel.

El agotamiento del baño de curtición se ha determinado mediante la cuantificación de taninos por el método del filtro (ISO 14088:2012). En este ensayo no sólo se obtiene el contenido de taninos, sino que también el contenido de no taninos y/o insolubles.

Parámetros	Resultado
No taninos (%)	6,5
Sólidos solubles (%)	9,6
Sólidos totales (%)	10,0
Taninos	3,0
Sólidos insolubles (%)	0,4
Agua (%)	90,0
pH	4,2
Densidad (°Be)	7,9

Tabla 59. Resultados del ensayo químico del baño de curtición convencional de acuerdo con la norma ISO 14088

El nivel de agotamiento del baño de curtición convencional es bueno teniendo en cuenta el contenido medio de taninos en los extractos de mimosa y quebracho atomizados, 50% y superior a 75% respectivamente. También se puede señalar el bajo contenido en materia insoluble, que facilitará las tareas de depuración posteriores.

5.2.4. Cuero 100% polvo de corteza de pino

5.2.4.1. Evaluación física del cuero en crust

En el apartado 5.1.4 se han anotado la serie de ensayos físicos, químicos y de solidez para la caracterización del cuero en crust 100% polvo de corteza de pino. En la Tabla 60 se describen los resultados de dichos análisis estandarizados.

Determinación	Resultado	Unidades
Contenido en agua y sustancias volátiles	12,36	%
Substancias extraíbles en cloruro de metileno	6,85	%
Materias lavables		
Totales	5,73	%
Inorgánicas	0,64	%
Cenizas sulfatadas	2,25	%
Nitrógeno y sustancia piel	7,8	%
pH extracto acuoso	4,5	
pH diferencial para pH < 4	---	
Formaldehído	LD<10	Ppm
Metales		
Titanio (Ti)	LD<12	ppm
Aluminio (Al)	162,26	ppm
Circonio (Zr)	LD<12	ppm
Cromo (Cr)	1,59	ppm
Zinc (Zn)	2,58	ppm
Resistencia al desgarro	43,1	N/mm
Solidez al frote		
Seco (100 frotos)	4	Escala de grises
Húmedo (20 frotos)	2 – 3	
Sudor (20 frotos)	2	
Solidez a la gota de agua	35'	Nota Nota
Tiempo de penetración	1	
Antes del tratamiento	1	
Después del tratamiento		
Efectos físicos a los 30 minutos	Fuertemente mojado y oscurecimiento	
Resistencia a la tracción		
Fuerza	8,1	N/mm ²
Alargamiento	26,8	%
Resistencia a la rotura de flor		
Grueso	2,87	mm
Ruptura de flor:		
Fuerza:	26,2	%
Alargamiento	6,2	mm
Estallido:		
Fuerza:	30	kg
Alargamiento	9,1	mm
Temperatura de contracción	76	°C
Solidez a la luz	1 – 2	Escala de azules
Resistencia a la abrasión Martindale (9kPa)	3000 ciclos Moderado desgaste	

Tabla 60. Resultados de los ensayos físico-químicos y solidez realizados en piel curtida 100% polvo de corteza

Según los resultados obtenidos, se constata la baja solidez de los extractos vegetales. La piel curtida con polvo de corteza de pino ofrece mayor resistencia a los ensayos en

húmedo (mayor impermeabilidad), aunque una vez transcurridos 30 minutos, el espacio ocupado por la gota, se oscurece. Mientras la resistencia a la tracción es inferior a la resistencia obtenida en la piel curtida con extractos vegetales comerciales, la resistencia al desgarro es superior. La piel curtida con extractos vegetales comerciales es 3 veces más resistente a la rotura de la flor como consecuencia de la deposición superficial de sustancias no tánicas presentes en el polvo de corteza de pino.

5.2.4.2. Recomendaciones ONUDI

El término “marroquinería” engloba un sinfín de artículos de cuero entre los cuales se hallan los artículos de viaje y complementos de moda, es decir, maleta, cartera, bolso, portfolio, cinturón, billetera, llaveros, entre otros. Los cueros empleados para esta finalidad pueden provenir de diversas razas de animales (ovino, caprino, bovino, etc.), tipos de curtición y/o recurtición y acabado.

No existen normas ni especificaciones oficiales de calidad para marroquinería, debido a la amplia variedad de productos englobados en dicha clasificación, cuyas características difieren entre sí. No obstante, la Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUUDI) ha establecido unos requisitos básicos de calidad para los artículos de marroquinería. Estos requisitos van ligados a la composición del cuero (tipo de curtición llevada a cabo). En la Tabla 61, se detallan las recomendaciones de calidad de la ONUUDI para cueros de guarnicionería, marroquinería y tapicería.

Determinación	Curtición vegetal	Curtición al cromo	Curtición combinada
Cenizas (descontados los óxidos de curtición)	Máx. 2,0 %	Máx. 2,0 %	Máx. 2,0 %
Óxido de cromo (Cr₂O₃)	---	Mín. 2,5%	Mín. 0,8%
Substancias grasas	3 – 12 %	3 – 12 %	3 – 12 %
Pérdida máxima por lavado	6,0 %	---	6,0 %
pH			
- pH del extracto acuoso 1:20	Mín. 3,5	Mín. 3,5	Mín. 3,5
- pH diferencial (sólo si pH < 4,0)	Máx. 0,7	Máx. 0,7	Máx. 0,7
Resistencia a la tracción			
- Cueros de espesor < 2mm	1000 N/cm ²	1500 N/cm ²	1000 N/cm ²
- Cueros de espesor > 2mm	2500 N/cm ²	2500 N/cm ²	2500 N/cm ²
- Alargamiento a la rotura	Máx. 50 %	Máx. 100 %	Máx. 50 %
Resistencia al desgarro			
- Cueros de espesor < 2mm	300 N/cm	500 N/cm	300 N/cm
- Cueros de espesor > 2mm	1000 N/cm	500 N/cm	1000 N/cm

Tabla 61. Recomendaciones de calidad de ONUUDI para cueros de guarnicionería, marroquinería y tapicería

Las resistencias físicas recomendadas para las curticiones vegetales o mixtas son más bajas que las curticiones al cromo. Los parámetros de pH y substancias grasas son comunes para todo tipo de curtición.

Para llevar a cabo la evaluación de los artículos cuero en crust se elabora una tabla que resume los resultados obtenidos en los apartados 5.2.3.1 y 5.2.4.1 sujetos a recomendación junto con las recomendaciones para la curtición vegetal/mixta.

Determinación	Curtición vegetal	Curtición Vegetal Convencional	Curtición 100% Pino
Cenizas	Máx. 2,0 %	1,12 %	2,25 %
Substancias grasas	3 – 12 %	7,87 %	6,85 %
Pérdida máxima por lavado	6,0 %	6,07 %	5,73 %
pH			
- pH del extracto acuoso 1:20	Mín. 3,5	3,8	4,5
- pH diferencial (sólo si pH < 4,0)	Máx. 0,7	0,41	---
Resistencia a la tracción			
- Cueros de espesor < 2mm	1000 N/cm ²	---	---
- Cueros de espesor > 2mm	2500 N/cm ²	2.700 N/cm ²	810 N/cm ²
- Alargamiento a la rotura	Máx. 50 %	38,1 %	26,8 %
Resistencia al desgarró			
- Cueros de espesor < 2mm	300 N/cm	---	---
- Cueros de espesor > 2mm	1000 N/cm	1.350 N/cm	431 N/cm

Tabla 62. Evaluación de los resultados obtenidos para los cueros en crust respecto a la recomendación ONUDI para cueros vegetales

Mientras que el cuero en crust vegetal convencional alcanza los mínimos establecidos por ONUDI, el cuero en crust vegetal con 100% pino no supera las recomendaciones para las resistencias físicas. No obstante, no se trata de ninguna norma oficial que regule las exigencias mínimas para los artículos de marroquinería. Se debe tener en cuenta que el cuero vegetal convencional se realiza con extractos vegetales atomizados que presentan una mayor oferta de taninos que la del cuero en crust de curtición con 100% de pino, este valor de resistencias denota que se debería ofertar una mayor cantidad de polvo de corteza o bien, combinar este polvo con otro extracto vegetal comercial como es el extracto de mimosa, compatible como se vio en el Capítulo 2 y 5.

Viendo que los resultados eran aceptables comercialmente, la empresa colaboradora en el proyecto, Combalia S.A, decidió realizar un acabado semianilina sobre el cuero en crust de curtición con polvo de corteza de pino, que mantuviera el aspecto del cuero curtido con polvo de pino y al mismo tiempo, le proporcionase ciertas resistencias superficiales (frotés, luz, gota de agua y/o abrasión). En la Figura 40, se pueden observar los artículos de cuero confeccionados con el cuero una vez acabado.



Figura 40. Cinturón y estuche fabricados con el cuero acabado curtido con 100% pino

5.2.4.3. Evaluación de los baños residuales

Para la evaluación de los baños residual de procesos, se recogen: el baño de pre-curtición, el baño de curtición con polvo de corteza de pino tras la fijación con ácido naftalensulfónico y, también el baño de post-curtición. En la Tabla 63 se resumen los resultados de los parámetros analizados.

CURTICIÓN CON POLVO DE CORTEZA DE PINO, TINTURA Y ENGRASE					
Parámetro analizado	Resultado			Un. Medida	Normativa
	Pre-Curtición	Curtición Pino	Post-curtición		
pH	4,00	4,20	3,30		
Materia en suspensión (M.E.S.)	93.420	84.542	2.787	mg/L	UNE-EN 872:2006
Demanda química de oxígeno decantada	37.000	91.350	13.200	mg O ₂ /L	Kit Panreac
Nitrógeno Kjeldahl	2.800	920	120	mg N/L	UNE-EN 25663:1993
Conductividad	82.163	28.851	5.733	μS/cm	UNE-EN 27888:1994

Tabla 63. Resultados de los parámetros analizados en los baños residuales del proceso para la obtención del cuero en crust con polvo de corteza de pino

El valor de la demanda química de oxígeno decantada es elevado, se deduce que es debido a la cantidad de materia orgánica biodegradable y/o materia oxidable ofertada en el baño de curtición. La conductividad es elevada al inicio, coincidiendo con la etapa de piquel, en la cual se acidifica la piel a fin y efecto de desactivar y eliminar las enzimas introducidas en la etapa de rendido. Para evitar el hinchamiento ácido, se contrarresta con cloruro sódico que incrementan la conductividad y el grado baumé del baño. Al

acidificar, una pequeña parte del colágeno se ve hidrolizada. El parámetro más significativo de la Tabla 63 es la materia de suspensión, debidas a la insolubilidad del polvo de corteza de pino. Este parámetro se vería reducido al realizar una extracción química de los taninos del polvo de corteza y después una separación física de la fracción insoluble de manera que el extracto dejaría de contener insolubles que incrementan la demanda química de oxígeno en el baño residual.

El agotamiento de los baños de pre-curtición y curtiembre se han determinado mediante la cuantificación de taninos por el método del filtro (ISO 14088:2012). En este ensayo no sólo se obtiene el contenido de taninos, sino que también el contenido de no taninos y/o insolubles.

Parámetros	Resultado	
	Pre-Curtición Pino	Curtición Pino
No taninos (%)	9,3	14,9
Sólidos solubles (%)	10,1	16,0
Sólidos totales (%)	24,2	45,1
Taninos	0,8	1,1
Sólidos insolubles (%)	14,1	29,1
Agua (%)	75,8	54,9
pH	4,2	4,3
Densidad (°Be)	29,2	10,3

Tabla 64. Resultados del ensayo químico del baño de curtiembre convencional de acuerdo con la norma ISO 14088

El nivel de agotamiento de los baños de pre-curtición y curtiembre con polvo de corteza de pino es bueno teniendo en cuenta el contenido medio de taninos en el polvo de corteza de pino no supera el 30%. También se puede señalar el elevado contenido en materia insoluble, en contraste con el resultante de la curtiembre convencional.

5.3. Conclusiones parciales

Este capítulo se centra en el desarrollo de cueros en crust a escala planta piloto (25 kg de cuero), que cumplan las recomendaciones de calidad de las características físicoquímicas y organolépticas para los artículos de marroquinería. Se han desarrollado diversas curtebraciones vegetales: (1) convencional (mezcla de extractos de mimosa y quebracho atomizados), (2) combinación de extracto de mimosa atomizada y polvo de corteza de pino y (3) 100% polvo de corteza de pino. Se procesaron cueros en crust partiendo de la curtebración vegetal convencional (1) y curtebración 100% polvo de corteza de pino (3).

Los resultados obtenidos demuestran que los cueros resultantes de la curtebración con polvo de corteza de pino presentan resistencias físicas bajas, que no alcanzan las recomendaciones ONUDI. No obstante, se trata de recomendaciones y no norma

específica del artículo en cuestión. Los resultados muestran que la curtición de polvo de corteza de pino debería complementarse con una recurtición o bien, ejecutar la curtición de pino combinada con algún extracto vegetal comercial que refuerce e incremente las resistencias físicas.

Los baños residuales en los que interviene el polvo de corteza de pino presentan un alto contenido en materia en suspensión, mayormente los compuestos insolubles del material curtiente. Asimismo, las operaciones de pre-curtición y curtición presentan una elevada conductividad, debida al cloruro sódico que se añade al baño para evitar cualquier hinchamiento ácido durante el piquel y así mismo, conseguir el grado Baumé propio de la curtición. A medida que se avanza en el proceso de fabricación del cuero, la conductividad de los baños baja ya que existe cierta estabilidad en el colágeno y no se trabaja en rangos de pH ácidos o básicos, sino más bien neutros. En referencia a los niveles de agotamiento de los procesos de curtición estudiados, estos son buenos y señalan que la mayor cantidad de taninos de los extractos vegetales comerciales, así como del polvo de corteza, ha sido absorbida por la piel.

Capítulo 6 Estudio del análisis de ciclo de vida

En las últimas décadas, ha aumentado la preocupación por la contaminación del medio ambiente de ahí que de forma periódica aparezcan nuevas legislaciones más restrictivas en materia de medio ambiente, uno de los retos que acoge la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, representación del compromiso internacional de los países participantes entre los cuales se encuentra el Estado español.

En Julio de 2018 se desarrolla la estructura orgánica básica del Ministerio para la Transición Ecológica, organismo encargado de la propuesta y ejecución de la política del Gobierno en materia de energía, agua como bien público esencial y medio ambiente para la transición a un modelo productivo y social más ecológico. En conjunción con las nuevas políticas europeas, se desarrollan programas destinados a la minimización del impacto ambiental. [54]

- **Programa Estatal de Prevención de Residuos (2014-2020)**

El objetivo primordial es la reducción de los residuos generados en 2020 en un 10% respecto del peso de los residuos generados en 2010. Las líneas estratégicas para alcanzar el objetivo se fundamentan en la reducción de la cantidad de residuos, la reutilización y alargamiento de la vida útil de los productos, la reducción del contenido de sustancias nocivas en materiales y productos y la reducción de los impactos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente de los residuos generados.

El cumplimiento de este programa depende de todos los órganos involucrados (fabricantes, distribuidores, consumidores, administraciones públicas, entre otros).

- **Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) (2016-2022)**

El objetivo primordial es la sustitución de la economía lineal basada en producir, consumir y tirar por una economía circular por la cual los materiales con residuos sean reintroducidos en procesos productivos para la producción de nuevos productos o materias primas. Con este objetivo la deposición en vertederos de los residuos constituiría la última opción en la gestión de residuos.

- **Plan Estatal de Inspección de traslados transfronterizos de residuos (2017-2019)**

Es un documento marco con orientaciones estratégicas en relación con el control y la inspección de los traslados de residuos entre España y terceros países. Es el

Ministerio, encargado de autorizar dichos traslados, así como el encargado de inspeccionar y sancionar en caso de no cumplir con régimen citado de traslados.

- **Plan Nacional Integral de Residuos de España (PNIR) (2017-2019)**

En este Plan de actuación se contemplan residuos domésticos y similares, suelos contaminados, determinados residuos agrarios e industriales no peligrosos que carecen de regulación específica, pero generados en gran cantidad. También incluye Estrategia de Reducción de Vertido de Residuos Biodegradables.

Esta Tesis Doctoral pretende unificar sinergias entre empresas y favorecer la economía circular mediante la reutilización de productos como pueden ser los subproductos de la explotación forestal del pino (corteza, restos de poda y piña) en procesos productivos de cuero para posteriormente, la fracción insoluble seca emplearse como fuente de energía en forma de biomasa. Por este motivo, es necesario llevar a cabo un estudio del impacto medioambiental del nuevo producto (o proceso). Una de las técnicas de medición del impacto ecológico de un producto más recurrente es la denominada evaluación del ciclo de vida (*Life Cycle Assessment*).

6.1. Introducción del ACV

6.1.1. Definición y tipología de ACV

El análisis **del ciclo de vida** es una metodológica que nos permite la evaluación de las cargas ambientales asociadas a un producto, proceso o actividad. Para ello, se identifican y cuantifican la materia y energía utilizadas, así como las emisiones al entorno con objeto de cuantificar el impacto del uso de esos recursos y de esas emisiones para posteriormente, determinar estrategias de mejora ambiental focalizadas en su minimización. Esta herramienta permite establecer comparativa entre productos, servicios o normativas existentes, así como reseñar las áreas de mejora de estos y/o ayudar en el diseño de nuevos productos.

Esta herramienta tiene en cuenta etapas de extracción y procesado de materias, producción, transporte y distribución, uso, reutilización y mantenimiento, reciclado y disposición final.

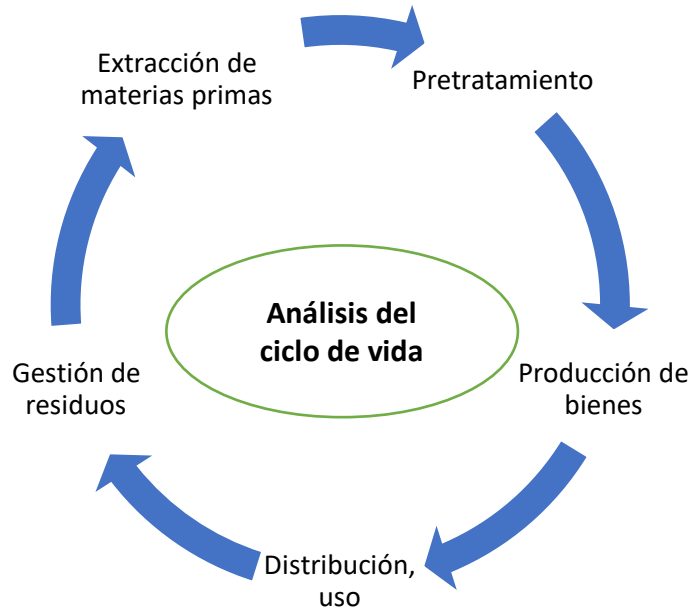


Figura 41. Ciclo de vida de un producto

El análisis del ciclo de vida (ACV) de un producto está regulado por la norma *ISO 14040: Gestión Ambiental. Análisis del Ciclo de Vida. Principios y marco de referencia*. Según la norma, el ACV puede tratarse en mayor o menor profundidad dependiendo del objetivo del estudio, de ahí, que puedan distinguirse 3 tipos de ACV (conceptual, simplificado o completo).

El **ACV conceptual** consiste en un estudio cualitativo con la finalidad de determinar los impactos potenciales más significativos. Los datos empleados en este tipo de ACV son genéricos pudiéndose hallar en bases de datos públicas.

El **ACV simplificado** permite realizar un análisis selectivo de manera que se limitan las etapas del proceso, centrándose a las etapas de mayor relevancia. Este tipo de ACV precisa de análisis de fiabilidad de resultados para aproximar el estudio a la realidad en la medida de lo posible.

El **ACV completo** se trata de un análisis minucioso y meticuloso tanto en inventarios como en impacto que integra tanto el aspecto cualitativo de identificación de los impactos potenciales significativos como el aspecto cuantitativo, en este caso, acercando el estudio a la realidad en mayor medida que el ACV simplificado ya que se contemplan todas las etapas sin exclusión alguna.

6.1.2. Metodología

La aplicación del análisis del ciclo de vida está estandarizada por la ISO, *International Organization for Standardization*, mediante las normas:

1. UNE EN ISO 14040:2006. Gestión ambiental. Análisis del ciclo de vida. Principios y marco de referencia.
2. UNE EN ISO 14044:2006. Gestión ambiental. Análisis de ciclo de vida. Requisitos y directrices.

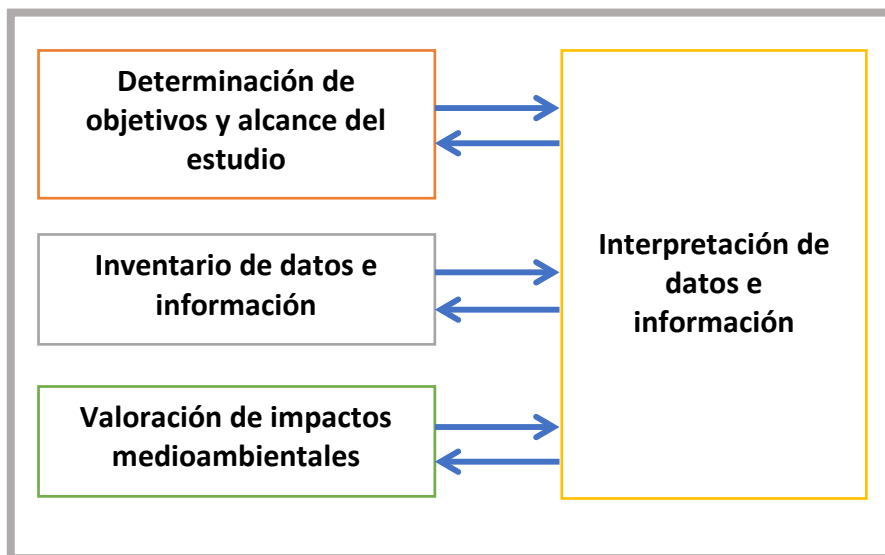


Figura 42. Fases de un ACV de acuerdo a ISO 14040

1. Determinación del alcance y profundidad del estudio [55]

El establecimiento de objetivos constituye el primer paso en el estudio de impacto ambiental del producto de manera que se garantiza que los objetivos analíticos, métodos, resultados y aplicaciones previstas están definidos de forma óptima. En cuanto al alcance del estudio consiste en la descripción lo más realista posible del sistema que va ser evaluado junto con las especificaciones analíticas asociadas. Debe existir concordancia con los objetivos y los requisitos del estudio.

Se deben definir con claridad las siguientes variables: la unidad del análisis (unidad funcional), el flujo de referencia, los límites del sistema, las reglas de corte y las categorías de impacto ambiental.

La *unidad funcional* describe tanto cualitativa como cuantitativamente por simplificado o plural, la función o servicio que ofrece el producto. El *flujo de referencia* corresponde a la cantidad de producto necesario para proporcionar la función definida, es decir, el flujo al cual se relacionan cuantitativamente los flujos de entrada y salida en el análisis.

Este flujo se puede expresar en relación directa con la unidad funcional o bien de modo estimado al producto.

Los *límites del sistema* definen qué etapas del ciclo de vida del producto y que procesos asociados forman parte del sistema analizado, de ahí, que deban estar definidos claramente a fin de llevar a cabo la evaluación del producto. El límite del sistema incluye todas las fases de extracción de materias primas hasta el procesamiento, la distribución, la fase de uso y tratamiento final de la vida útil del producto, según sea apropiado para la aplicación prevista del estudio. Dentro de los límites del sistema se incluirían los procesos y flujos asociados al sistema analizado. No obstante, no todos los procesos y flujos elementales son relevantes en términos cuantitativos. Por tanto, se debe establecer un *criterio de corte* que vendrá determinado por la contribución relativa de cada categoría de impacto ambiental estudiada para cada etapa del ciclo de vida del producto y/o proceso del sistema analizado.

Las *categorías de impacto ambiental* hacen referencia a las categorías específicas de los impactos ambientales considerados en el estudio medioambiental del producto. Estos impactos están asociados al uso de recursos o emisiones de sustancias problemáticas con el medio ambiente como por ejemplo los gases de efecto invernadero o productos químicos tóxicos. Los métodos de evaluación de impacto ambiental utilizan modelos para cuantificar las relaciones causales entre las entradas de materia/energía y las emisiones asociadas con el ciclo de vida del producto y cada categoría de impacto ambiental considerada.

2. Inventario de datos e información [55]

Este apartado del ACV comprende las etapas de recolección y gestión de datos, datos entendidos como conjunción de entradas (energía, agua y materias primas) y salidas (residuos, emisiones a la atmósfera, al agua, al suelo, etc.) relacionadas con la función o producto generado por el proceso. Por tanto, se desarrollan los balances de materia y energía a través de los diferentes componentes del ciclo de vida.

El procedimiento recomendado para realizar el análisis de inventario incluye diferentes etapas: la construcción del diagrama de flujo, establecer la calidad de los datos (niveles de precisión requeridos, definir los límites del sistema, recolección de los datos y cálculo de balances (ecobalances) y redefinición de los objetivos y alcances.

Los datos son validados y relacionados con la unidad funcional de manera que se obtengan unos resultados a interpretar posteriormente. La mayoría de los procesos existentes tienen que ver con más de un producto por lo que se debe distribuir los aspectos ambientales entre los productos que se genera. Por tanto, se recurre a la asignación de las cargas ambientales a diferentes productos cuando se trate de procesos

con entradas múltiples, procesos con salidas múltiples o bien procesos con reciclado de lazo abierto (los residuos de un sistema son materias primas de otro sistema fuera de los límites del sistema de estudio).

Cuando no es posible establecer una relación de causalidad, entre el producto y las cargas ambientales, se debe recurrir a métodos de asignación basados en valor económico, cantidad física (ej. masa, concentración) o una combinación de ambos.

3. Valoración de impactos medioambientales

La evaluación de impacto es la fase de valoración de los resultados del análisis de inventario una vez se hayan obtenido los impactos ambientales potenciales que se le asocian. Dicha fase se desglosa en 3 etapas obligatorias:

- *Selección* de las categorías de impacto, indicadores de categoría y modelos de caracterización.
- *Clasificación*: asignación de resultados del inventario del ciclo de vida a las categorías de impacto seleccionadas.
- *Caracterización*: valoración numérica de la contribución relativa de cada entrada/salida en su categoría de impacto asignado y se totalizan las contribuciones dentro de cada categoría.

Además de estas tres fases obligatorias, la norma UNE EN ISO 14044:2006 (AENOR, 2006) enuncia otras cuatro etapas opcionales e independientes entre sí:

- *Normalización*: cálculo de la magnitud de resultados de indicadores de categorías en relación a la información de referencia.
- *Agrupación*: organización y posible clasificación de las categorías de impacto en grupos en base a características comunes.
- *Ponderación*: conversión y posible suma de los resultados del indicador a través de las categorías del impacto utilizando factores numéricos.
- *Análisis de la calidad de los datos*: mejor comprensión de la fiabilidad en la recopilación de los resultados del indicador y del perfil de la evaluación de los impactos del ciclo de vida.

Estas fases dependen del modelo de cálculo que se haya seleccionado para la evaluación de los impactos del ciclo de vida. Existen modelos de cálculo que incluyen estas fases mientras otros no.

Habitualmente se emplea la normalización y esta suele incluirse en la mayoría de los modelos de cálculo (ReCiPe, ILC MidPoint 2011, MCML-IA, etc.).

4. Interpretación de datos e información

En la fase de interpretación de resultados es primordial la integridad, sensibilidad y coherencia de los datos recogidos y los resultados obtenidos. La interpretación de los resultados permite definir qué impactos ambientales son relevantes y cuáles son las etapas que los producen y, por tanto, requieren mayor atención para poder realizar modificaciones que minimicen el impacto o las cargas ambientales del sistema en estudio.

6.2. Desarrollo experimental

6.2.1. Definición de los parámetros del LCA del proceso de obtención de la materia primera de curtición

El objetivo de la evaluación del ciclo de vida es llevar a cabo el análisis comparativo de los dos procesos de obtención de la materia primera de curtición vegetal, polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizada.

La evaluación del impacto se centrará en la energía, los recursos y la reducción de emisiones.

La unidad funcional es la unidad de referencia para todas las entradas y salidas, es decir, la base para el cálculo del balance de masa, energía y agua. El flujo de referencia se ha cuantificado como la cantidad de extracto/polvo de curtición obtenida a partir de 1000 kg de la materia prima entendida producto descortezado.

Los dos procesos estudiados, el proceso de obtención de extracto de mimosa atomizada y el proceso de obtención de polvo de corteza de pino, desarrollados en el proyecto no tienen ni las mismas etapas ni los mismos procesos unitarios. La diferencia principal radica en qué para la obtención de polvo de corteza son necesarias dos etapas, trituración y tamizado, mientras que para la obtención de extracto de mimosa atomizada, son necesarias: una extracción, seguida de una clarificación, evaporación y secado mediante atomizador.

Las materias primas utilizadas son consideradas subproductos del proceso de limpieza de bosques, por lo que no hay impactos ambientales que se les imputen.

Para el análisis del impacto ambiental resultante de dichos procesos se empleó el programa open-LCA 1.8.0 junto con la base de datos GaBi Professional SP30 (July 2016) y la extensión XV Textile finishing.

Se definieron las categorías de impacto ambiental mediante la selección como modelo de cálculo, el *ILCD 2011, midpoint [v1.0.10, August 2016]*. En términos generales, las

categorías de impacto que se suelen analizar están resumidas brevemente en la Tabla 65.

Categoría de impacto ambiental	Descripción	Unidad de referencia
Acidificación	Disminución del pH del suelo y del agua como consecuencia de emisiones de NO _x , SO ₂ , NO ₂ , NH ₃ , HCl, HF, etc.	Mole H ⁺ eq.
Cambio climático	Aumento de la temperatura de la tierra como consecuencia de la emisión de gases de efecto invernadero tales como CO ₂ , CH ₄ , NO _x , O ₃ , etc (quema de combustible, emisiones industriales, etc.).	kg CO ₂ eq.
Agotamiento de recursos minerales	Por ejemplo: minerales como la bauxita, la caliza, hierro, etc.	CTUe (1)
Agotamiento de recursos fósiles	Por ejemplo: petróleo, gas natural, carbón, etc.	kg P eq.
Eutrofización	Aumento de los nutrientes inorgánicos SO ⁻⁴ y NO ⁻³ en el agua (excrementos, fertilizantes, etc.).	CTUh (2)
Ecotoxicidad	Contaminantes que causan toxicidad a los ecosistemas (plantas y animales)	CTUh
Toxicidad humana	Carcinógenos. Compuestos químicos que generan cáncer al ser humano.	CTUe
	No carcinógenos. Compuestos químicos que generan enfermedades diferentes al cáncer.	kg U ₂₃₅ eq.
Efectos respiratorios	Contaminantes que causan enfermedades respiratorias.	kg SOC
Uso del suelo urbano o agrícola	El uso del suelo genera impactos ambientales. Área de suelo agrícola o urbano utilizado y/o ocupada derivada de una actividad industrial.	kg N eq.
Destrucción de la capa de ozono	La capa de ozono es un filtro de radiación ultravioleta hacia la tierra. Los compuestos clorofluorocarbonados (CFCs) destruyen esta capa.	kg CFC ⁻¹¹ eq.
Oxidación fotoquímica (smog)	Es un oxidante fotoquímico que junto a los COV y NO _x (quema de combustible, emisiones industriales, etc.) forman el smog fotoquímico.	kg PM _{2.5} eq.
Energía consumida	Energía requerida a lo largo del ciclo de vida de un producto. Incluye energía no renovable de	kg C ₂ H ₄ eq.

	origen fósil, nuclear, de biomasa y renovable de origen solar, geotérmico, eólico e hídrico.	
--	--	--

- (1) CTUe: Unidades de Toxicidad en los Ecosistemas (PAF x m³ x d/ kg emitido)
 (2) CTUh: Unidades de Toxicidad Humana (casos de toxicidad/kg de emisión)
 (3) PAF: Fracción Potencialmente afectada de especies

Tabla 65. Descripción de las categorías de impacto

A continuación, se puede observar el diagrama de flujo correspondiente al proceso de obtención de polvo de corteza de pino.



DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE POLVO DE CORTEZA DE PINO

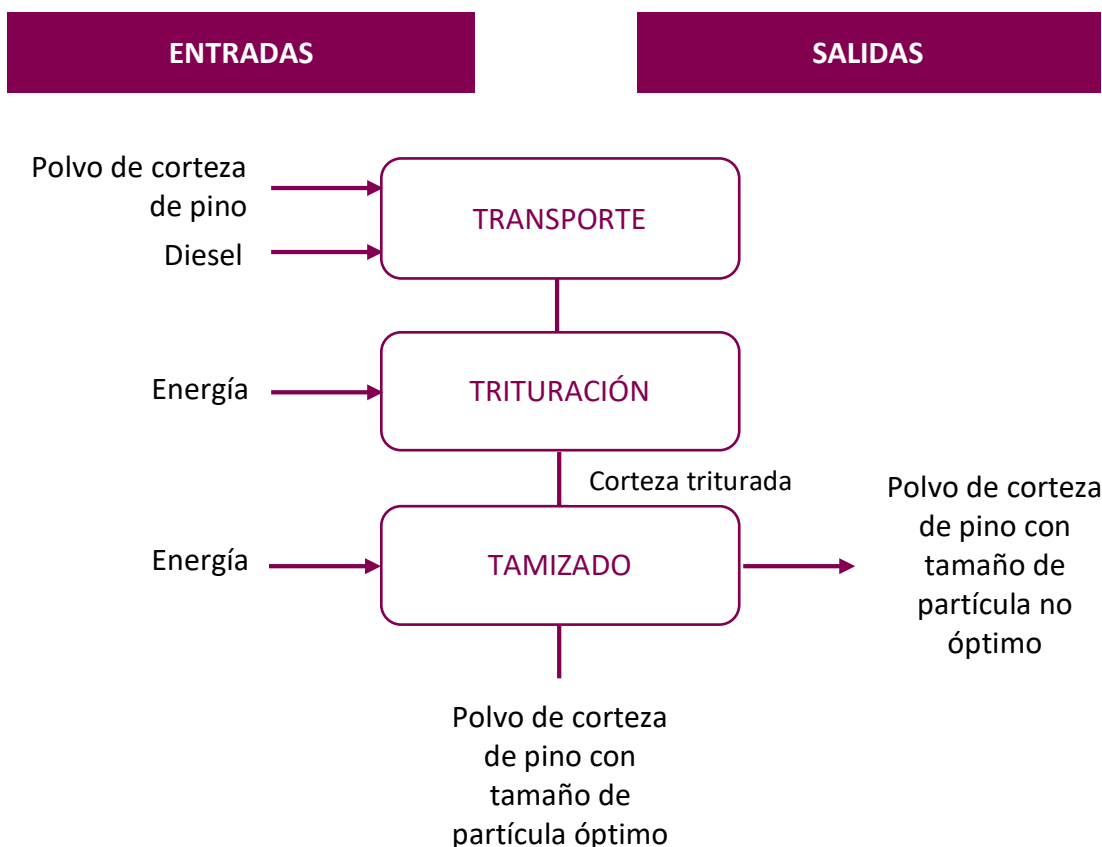


Figura 43. Diagrama de flujo del proceso de obtención de polvo de corteza para la curtiduría vegetal

El proceso productivo de polvo de corteza se inicia mediante una recogida de un residuo, el cual se mecaniza y se obtienen dos fracciones diferenciadas, la fracción que cumple

las expectativas como agente curtiente y la fracción rechazada que puede tratarse como fuente de energía biomasa.

El proceso de descortezado de los árboles constituye un impacto social ya que interviene el ser humano desempeñando la actividad de modo manual y, por tanto, esta actividad no ha podido ser cuantificada.

En referencia al transporte, la base de datos Gabi incorpora procesos como *Truck, consumption mix, diesel driven, Euro 1, cargo 12-12t gross weight / 9,3t payload capacity* que se alimenta de los flujos Cargo y Diésel, este último es una variable dependiente de la distancia, carga útil, el contenido de sulfuro, cuota del carbono biogénico del fuel, cuota de conducción urbana, cuota de conducción por autopista, cuota de conducción rural y utilización por biomasa.

La maquinaria que interviene en el proceso productivo de polvo de corteza de pino consume energía eléctrica. La dificultad de cuantificar con exactitud dicho consumo, conminó a realizar una suposición por la cual la potencia máxima de los equipos de trituración y tamizaje se corresponda con la potencia activa (trabajo útil en forma de conversión de energía eléctrica a energía mecánica) y no existe una potencia reactiva sujeta a pérdidas. De este modo, la energía es el resultado del producto de los parámetros potencia y tiempo necesario para triturar una cantidad de corteza.

$$Energía_{trituración} = 1000 \text{ W} \times \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \times \frac{1 \text{ h}}{100 \text{ kg de corteza}} = 0,0100 \text{ kWh/kg}$$

$$Energía_{tamizaje} = 135 \text{ W} \times \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \times \frac{8 \text{ h}}{100 \text{ kg polvo de corteza}} = 0,0108 \text{ kWh/kg}$$

En la Tabla 66 se recogen los valores de entrada y salida en el sistema de producción de polvo de corteza, materia prima de curtición.

ENTRADAS		SALIDAS	
Flujo	Cantidad	Flujo	Cantidad
Corteza (unidad funcional)	1 kg	Polvo de corteza APTO curtir	0,375 kg
Electricidad	Trituración: 0,01 kWh/kg Tamizado: 0,0108 kWh/kg	Polvo rechazado (byproduct – energía biomasa)	0,575 kg
Cargo Diesel	Cantidad de corteza (1kg) Datos señalados por defectos	Emisiones atmosféricas (sin especificar)	0,05 kg

Tabla 66. Registro de entradas y salidas del sistema productivo de polvo de corteza

A continuación, se tabulan los procesos y los flujos que contribuyen con el impacto del proceso productivo de obtención de polvo de corteza.

PROCESO	FLUJO	PROVEEDOR	UBICACIÓN
Transporte	Diesel	Mix at filling station consumption mix from crude oil and biocomponents 8,38 wt % biocomponents	DE
	Camión	Consumption mix diesel driven, EURO 5, cargo 12-14 t gross weight / 9,3 t payload capacity	GLO
Trituración / Tamizado	Energía	Grid mix, consumption mix AC consumer AC, technology mix <1kV	EU 27

Tabla 67. Contribución de flujos en el impacto del proceso productivo del polvo de corteza

Por tanto, los flujos que contribuyen con el impacto ambiental y/o perjudicialmente en la salud son el consumo de diésel para llevar a cabo el transporte del material residual y el consumo energético de los procesos de trituración y tamizado.

En la Figura 44 se presenta el diagrama de flujo correspondiente al proceso productivo de extracto de mimosa atomizado.



DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE EXTRACTO DE MIMOSA

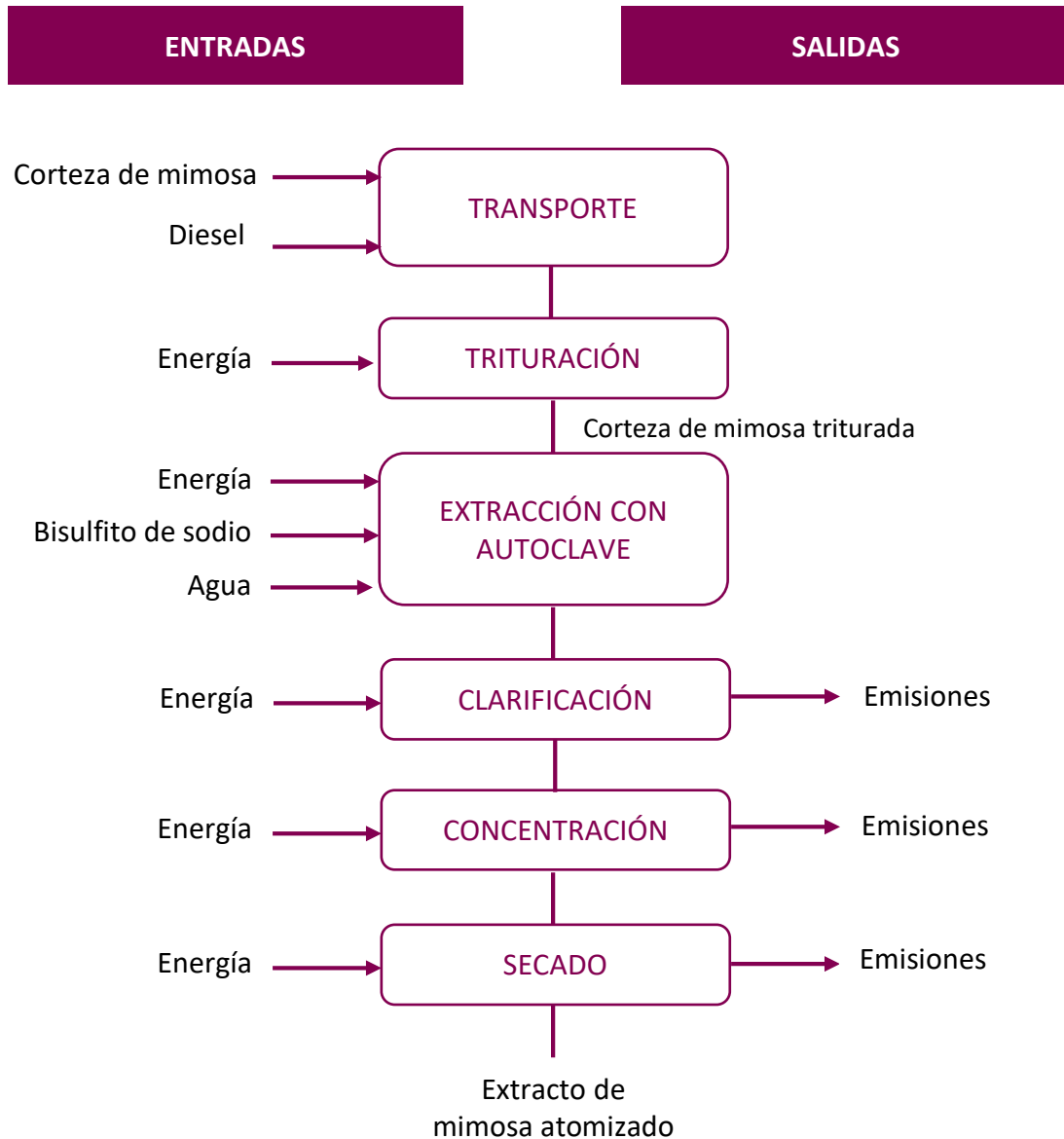


Figura 44. Diagrama de flujo del proceso de obtención de extracto de mimosa atomizado

En la Tabla 68 se recogen los valores de entrada y salida en el sistema de producción de extracto de mimosa atomizado.

ENTRADAS		SALIDAS	
Flujo	Cantidad	Flujo	Cantidad
Corteza de mimosa (unidad funcional)	5.000 kg	Madera de mimosa húmeda	5.000 kg
Electricidad	157,21 MJ	Mimosa atomizada	1.198,1 kg
Bisulfito sódico	62,46 kg	Emisiones al agua	4.426,6 kg
Energía térmica – Vapor	10.000 MJ	Agua vaporizada (corrección de aguas residuales)	90,33 kg
Energía térmica	9.715 MJ		
Agua	9.090,33 kg		
Transporte (ruta: Sud África – BCN)			
Vehículo ligero	500 km (S. África – Puerto)		
Barco mercantil	10380,46 km		
Camión	70 km (Puerto BCN – industria)		

Tabla 68. Registro de entradas y salidas del sistema productivo de mimosa atomizada

La mimosa sulfitada procede de Sud África y se transporta a Barcelona para procesar las pieles, por lo cual hay una distancia que hay que cubrir mediante vehículo y barco. Estos métodos de transporte están definidos en la base de Datos Gabi, flujos tratados como funciones de la distancia, carga útil, el contenido de sulfuro, cuota del carbono biogénico del fuel, etc. Asimismo, mediante la introducción del valor distancia en kilómetros, se establecen unos valores de emisión derivadas del método de transporte empleado.

En la Tabla 68, se han introducido las distancias con la finalidad que se asocie un valor de impacto a cada método de transporte evaluado.

Se ha procedido del mismo modo que en el proceso productivo anterior, registrándose los procesos que contribuyen con el impacto del proceso productivo de extracto de mimosa atomizado.

PROCESO	FLUJO	PROVEEDOR	UBICACIÓN
Transporte	Barco mercante	Container ship, 5,000 to 200,000 dwt payload capacity, ocean going, consumption mix, heavy fuel oil driven, cargo, global average 43,000 dwt payload capacity, ocean going	GLO
	Vehículo ligero	Light duty vehicle, Euro 2, up to 3.5t gross weight / up to 1.5 t payload capacity, consumption mix, diesel driven, Euro 2, cargo, up to 3.5t gross weight / up to 1.5 t payload capacity	GLO
	Camión	Truck, Euro 5, 12 - 14t gross weight / 9.3t payload capacity, consumption	GLO

		mix, diesel driven, Euro 5, cargo, 12 - 14t gross weight / 9.3t payload capacity	
Trituración / Extracción	Energía eléctrica	Electricity grid mix, consumption mix, to consumer, AC, technology mix, <1kV	EU 27
Extracción	Vapor	Process steam from natural gas 90%, production mix at heat plant. Technology mix regarding firing and flue gas cleaning (MJ)	EU 27
Producción de bisulfito sódico (proxy)	Hidróxido sódico	Sodium hydroxide (caustic soda) mix (100%), consumption mix, to consumer, technology mix	EU 27
	Sulfuro	Sulphur (elemental) at refinery, production mix from crude oil	EU 27
Concentración / Secado	Energía térmica	Thermal energy from light fuel oil (LFO), production mix at heat plant. Technology mix regarding firing and flue gas cleaning	EU 27

Tabla 69. Contribución de los flujos del sistema productivo del extracto de mimosa atomizado

Para obtener una equivalencia en contenido tánico, por cada kilogramo de extracto de mimosa atomizada del 50% de contenido en taninos son necesarios 2,577kg de polvo de corteza del 19,4% de contenido en taninos.

6.3.2. Definición de los parámetros del LCA del proceso para obtener un cuero curtido con polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado

El objetivo de la evaluación del ciclo de vida es llevar a cabo el análisis comparativo de los dos procesos de fabricación de cuero vegetal. Los procesos de fabricación de cuero vegetal a estudiar son: un proceso de curtición con polvo de corteza de pino experimentado a niveles planta piloto y semi-industrial) y un proceso convencional de curtición.

La evaluación del impacto se centrará en la energía, los recursos y la reducción de emisiones.

La unidad funcional es la unidad de referencia para todas las entradas y salidas del sistema, es decir, la base para el cálculo del balance de masa, energía y agua. El flujo de referencia se ha cuantificado como la cantidad final de cuero a partir de 1.000 kg de piel rendida del proceso convencional.

El sistema estudiado incluye la fase de producción cueros con polvo CP y extracto de mimosa atomizado, en la cual se distinguen etapas de precurtición – curtición. Esta fase

incluye todas las corrientes residuales desde la entrada de materias primas hasta la piel una vez curtida, siendo la materia prima de nuestro proceso, piel rendida.

El sistema convencional sólo cuenta de un proceso unitario mientras que el sistema con polvo CP y extracto de mimosa atomizado cuenta con dos. Además, existe la diferencia de incorporar diferentes productos y aplicar formulaciones diferentes para conseguir un mismo producto final, un cuero vegetal aparentemente con las mismas características.

Como regla de corte general, los componentes o sustancias utilizadas en un pequeño porcentaje (<1% de la aportación total de los flujos) se excluyen del cálculo.

Se definieron las categorías de impacto ambiental mediante la selección como método de análisis del impacto del ciclo de vida el ILCD 2011, midpoint [v1.0.10, August 2016]. Las categorías de impacto ambiental estudiadas son las descritas en la Tabla 65.

En las siguientes tablas las fases con las que se va a trabajar el análisis del ciclo de vida, es decir, el proceso de curtición con polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado y el proceso de curtición convencional, en ambos casos estos podrían ir precedidos por una ligera pre-curtición con aldehído, sintéticos o bien en piquel (como está descrito a continuación).

OPERACIÓN	°C	%	Producto	Tiempo (min)	Observaciones
Piquel	20	60	Agua		Se alcanza un °Be de 8-9 para el posterior piquelado y evitar un hinchamiento ácido desmesurado.
		7,0	NaCl	20	
		1,2	Ácido fórmico	15	
		0,3	Ácido sulfúrico	240	Se alcanza pH de 2,53.
		0,6	Producto a base de aldehído	60	Le proporciona cierta esponjosidad a la piel y al mismo tiempo la pre-curte ligeramente.
Curtición	20	260	Agua		
		0,1	EDTA		
		4,0	Leathersyn NO – dispersante	60	
		10,7	Extracto de mimosa		
		20	Polvo de CP	90	Transcurrido el tiempo se mira el grado penetración.
		4,0	Leathersyn NO – dispersante	60	
		10,7	Extracto de mimosa		
		20	Polvo de CP	660	Conseguir máxima absorción
Fijación	40	40	Agua	15	
		3,0	Ácido naftalen sulfónico (fijación)	90	Se toma baño

					Ecurrir
--	--	--	--	--	---------

Tabla 70. Formulación de curtición combinada de polvo de CP con extracto de mimosa atomizado

El tiempo de piquel se estima en 335 min mientras que el tiempo de curtición combinada de polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado se estima en 975 min. En total, el proceso con polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado requiere 1310 min y un volumen de agua consumido de 3600 L.

A continuación, se muestra la fórmula convencional empleada a partir de la cual se realizará la comparativa.

OPERACIÓN	°C	%	Producto	Tiempo	Observaciones
Piquel	20	60	Agua		Se alcanza un °Be de 8-9 para el posterior piquelado y evitar un hinchamiento ácido desmesurado.
		7,0	NaCl	20 min	
		1,2	Ácido fórmico	15 min	
		0,3	Ácido sulfúrico	240 min	Se alcanza pH de 2,53.
		0,6	Producto a base de aldehído	60 min	Le proporciona cierta esponjosidad a la piel y al mismo tiempo la precurte ligeramente.
Curtición		5,0	Dispersante sintético	60 min	Ralentiza la fijación del tanino, por lo cual favorece su penetración.
		16,0	Extracto de mimosa	180 min	
	25	50	Agua		
		12,0	Extracto de quebracho		
	36 - 38	3,0	Ácido naftalen sulfónico	240 min	Se deja rodar 720 min más
					Ecurrir

Tabla 71. Formulación convencional

El tiempo empleado en la formulación convencional es 1535 min y el volumen de agua consumido es de 1100 L.

Normalmente la curtición vegetal suele ir acompañada de una tintura, pero esta etapa no es objeto de estudio de nuestro sistema, de igual modo pasa con el engrase que es común tanto para el proceso convencional como para el proceso Tan π . Estos procesos quedan fuera del diagrama de flujo.

En la Figura 45 se muestra el diagrama de flujo del proceso de curtición para la obtención de pieles curtidas con polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado, con las entradas y salidas.

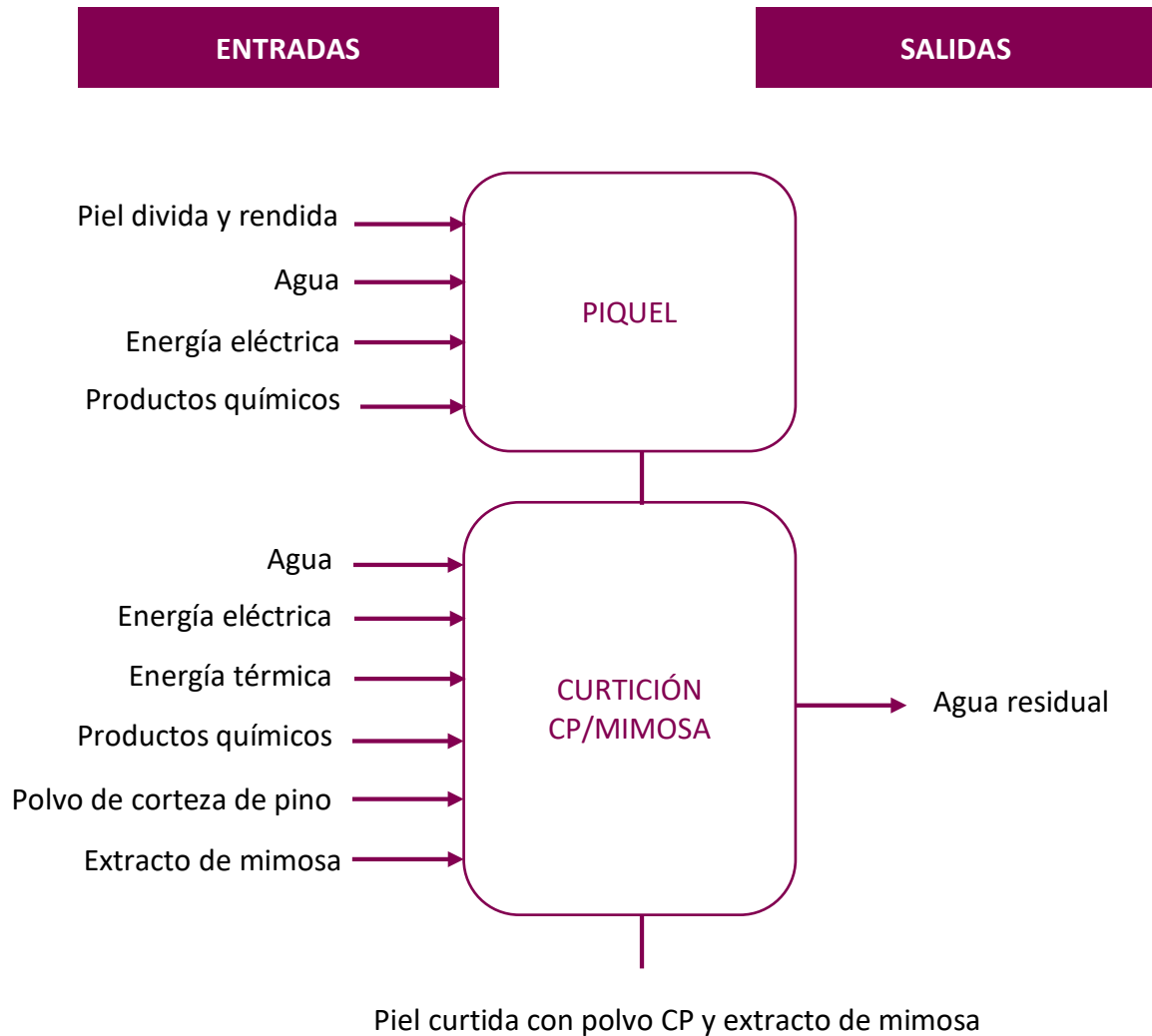


Figura 45. Diagrama de flujo del proceso de curtición con polvo CP y extracto de mimosa atomizado

En la Figura 46 se muestra el diagrama de flujo del proceso de curtición para la obtención de pieles vegetales convencionales, con las entradas y salidas.

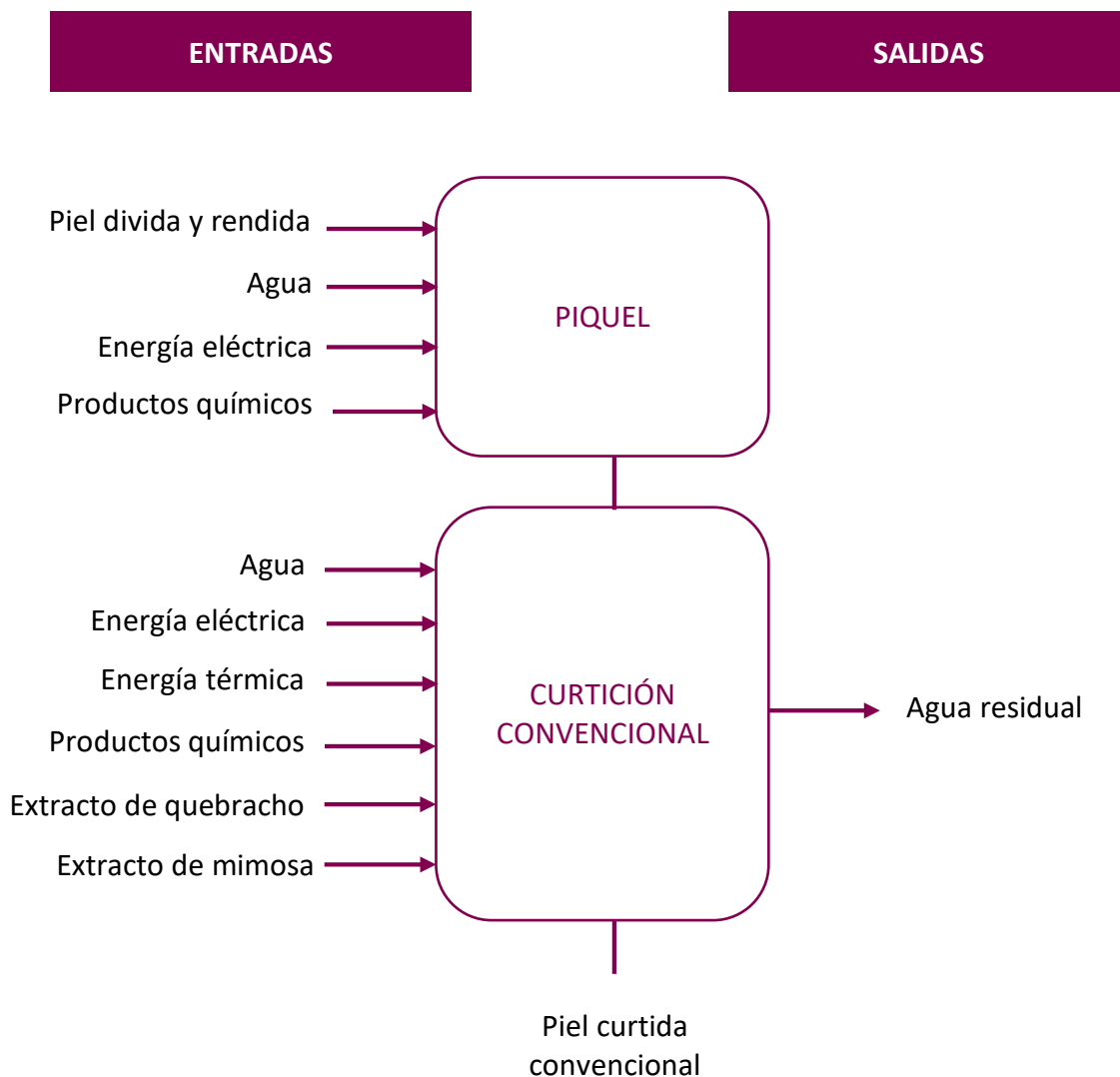


Figura 46. Diagrama de flujo del proceso de curtición convencional

En la Tabla 72 se recogen los valores de entrada y salida en el sistema de producción de cueros vegetales con polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado.

ENTRADAS		SALIDAS	
Flujo	Cantidad	Flujo	Cantidad
Pieles rendidas	1.000 kg	Baño residual	2.880 kg
Agua	3.600 kg	Pieles curtidas con polvo CP y extracto de mimosa atomizado	1.000 kg
Sal	70 kg		
Glutaraldehído – proxy	6 kg		
Ácido fórmico – proxy	12 kg		
Ácido sulfúrico	3 kg		
Dispersante – proxy	80 kg		
Mimosa atomizada	214 kg		

Polvo de corteza de pino	400 kg
Agente fijador – proxy	30 kg
Energía térmica	19.800 kcal
Uso Bombo	4184,72kg x día
Tiempo proceso	1.310 min

Tabla 72. Registro de entradas y salidas del sistema productivo de pieles con polvo de CP y extracto de mimosa atomizado

El flujo Energía térmica es una función definida de la siguiente manera:

$$\text{Energía térmica} = m \times C_e \times (T_i - T_o) \text{ (kcal)}$$

Para el cálculo de la Energía térmica se considera $T=20^{\circ}\text{C}$ y 320% agua; $T=40^{\circ}\text{C}$ y 40% agua, a razón de estos datos, se toma la Temperatura media proporcional de $25,5^{\circ}\text{C}$. El calor específico del agua es $4,18 \text{ kJ/kg} \times ^{\circ}\text{C}$.

El flujo de energía eléctrica se corresponde con la ecuación matemática:

$$E \times 3600 = k \times (\text{Uso Bombo}) \times 24\text{h}/60\text{min}$$

La k es $0,015 \text{ kW/kg}$ (valor experimental calculado por una empresa del sector. El Uso del bombo es el parámetro que se corresponde a $(\sum \text{piel} + \text{agua}) \times \text{tiempo}$.

En la Tabla 73 se recogen los valores de entrada y salida en el sistema de producción de cueros vegetales convencionales.

ENTRADAS		SALIDAS	
Flujo	Cantidad	Flujo	Cantidad
Pieles rendidas	1.000 kg	Baño residual	880 kg
Agua	1.100 kg	Pieles curtidas al vegetal	1.000 kg
Sal	70 kg		
Glutaraldehído – proxy	6 kg		
Ácido fórmico – proxy	12 kg		
Ácido sulfúrico	3 kg		
Dispersante – proxy	80 kg		
Mimosa atomizada	160 kg		
Quebracho atomizado	120 kg		
Agente fijador – proxy	30 kg		
Energía térmica	2.750 kcal		
Uso Bombo	2.238,54 kg x día		
Tiempo proceso	1.535 min		

Tabla 73. Registro de entradas y salidas del sistema productivo de pieles convencionales

El polvo de corteza de pino se ha desarrollado, ensayado y aplicado en la curtición de piel a nivel laboratorio. Una vez optimizados tanto el producto como las formulaciones, se ha validado a nivel industrial. La información utilizada para el inventario del análisis del ciclo de vida ha sido obtenida durante el desarrollo del proyecto a nivel industrial.

6.3. Resultados

6.3.1. Resultados LCA del proceso de fabricación del polvo de corteza de pino versus el extracto de mimosa

La Tabla 74 muestra los resultados de las categorías de impacto estudiadas para los dos tipos de producción de taninos y su comparativa.

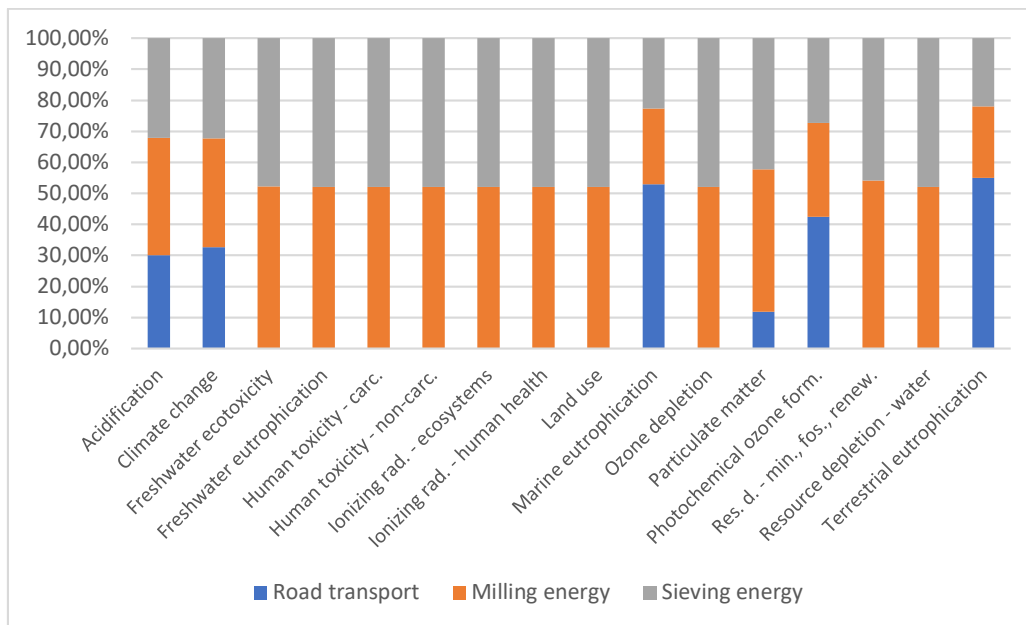
	Polvo CP	Mimosa atomizada	% reducción de impacto Pino vs Mimosa	Unidades
Acidificación	0,00029	0,00828	96,50 %	Mole H ⁺ eq.
Cambio climático	0,09905	1,65011	94,00 %	kg CO ₂ eq.
Eco-toxicidad acuática en agua dulce	0,00295	0,1206	97,55 %	CTUe
Eutrofización en agua dulce	1,39 x 10 ⁻⁷	3,72 x 10 ⁻⁷	62,51 %	kg P eq.
Toxicidad humana <i>Carcinogénicos</i>	5,50 x 10 ⁻¹¹	4,95 x 10 ⁻⁹	98,89 %	CTUh
Toxicidad humana <i>No carcinogénicos</i>	1,46 x 10 ⁻⁹	1,92 x 10 ⁻⁸	92,40 %	CTUh
Radiación de ionización <i>Ecosistemas</i>	1,94 x 10 ⁻⁷	2,16 x 10 ⁻⁷	10,04 %	CTUe
Radiación de ionización <i>Salud humana</i>	0,02817	0,03131	10,03 %	kg U235 eq.
Uso de tierra	8,52890	12,1845	30,00 %	kg SOC
Eutrofización marina	8,53 x 10 ⁻⁵	0,00232	96,32 %	kg N eq.
Deterioro de la capa de ozono	4,73 x 10 ⁻¹¹	5,23 x 10 ⁻¹¹	9,58 %	kg CFC-11 eq.
Materia en partículas inorgánicas. Efectos respiratorios	1,38 x 10 ⁵	0,00037	96,28 %	kg PM2,5 eq.
Formación de ozono fotoquímico (smog)	0,00019	0,00641	97,04 %	kg C ₂ H ₄ eq.
Agotamiento de recursos <i>Mineral, fósil y renovables</i>	0,00012	0,00015	20,00 %	kg Sb eq.
Agotamiento de recursos <i>Agua</i>	0,08912	0,10985	18,87 %	m ³
Eutrofización terrestre	0,00091	0,02545	96,42 %	Mole N eq.

Tabla 74. Valores de impacto en las diferentes categorías estudiadas para los procesos de producción de polvo de CP y extracto de mimosa atomizada y la reducción de impacto que se deduce

Como se mencionó en el apartado 6.2.1. Definición de los parámetros del LCA del proceso de obtención de la materia primera de curtición, para obtener una equivalencia en contenido tánico, se utilizan como unidades funcionales 1 kg de extracto de mimosa atomizada y 2,577 kg de polvo de CP.

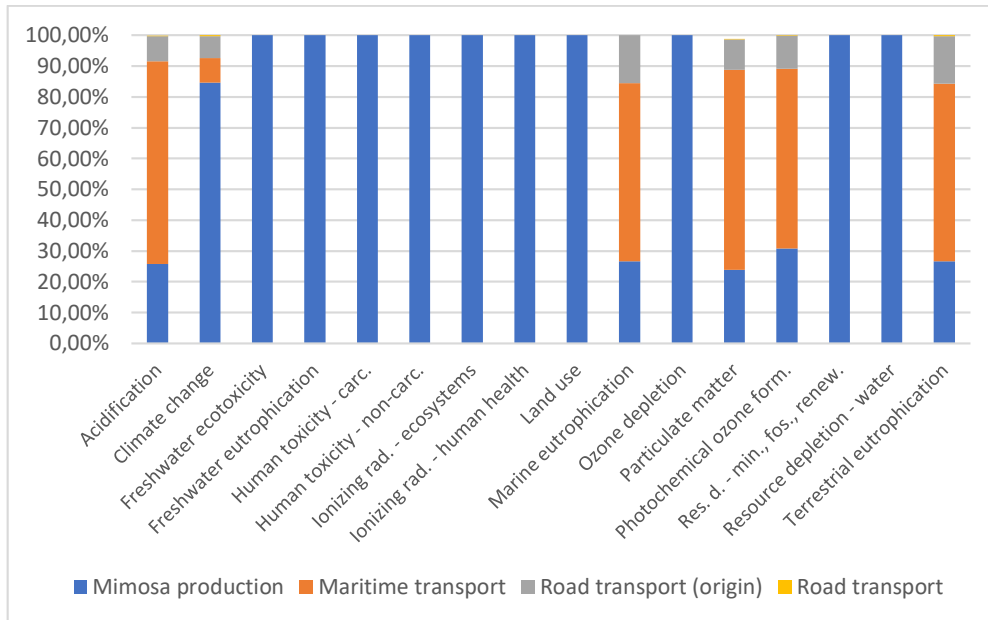
Observando la Tabla 74, el uso potencial del polvo de CP supone una minimización de todas las categorías de impacto analizadas. La mayoría de impactos se han visto reducido en más de un 90%. Dicha reducción se atribuye principalmente al hecho de tratarse de un producto de cercanía (kilómetro 0) mientras que la mimosa se debe transportar de Sud-África a Barcelona. Además, el proceso de obtención de polvo de corteza de CP requiere menos etapas y una menor cantidad de energía consumida que el proceso de obtención de extracto de mimosa atomizado.

A continuación, se muestran los mayores contribuyentes en las diferentes categorías de impacto para cada uno de los procesos de producción de taninos estudiados.



Gráfica 16. Contribución de las diferentes etapas del proceso de obtención del polvo de CP en las categorías de impacto estudiadas

En el proceso de obtención de polvo CP, se observa que el mayor contribuyente en la mayor parte de las categorías de impacto es la energía eléctrica empleada en las operaciones mecánicas de trituración y tamizado. El transporte por carretera es contribuyente en algunas de las categorías de impacto estudiadas.



Gráfica 17. Contribución de las diferentes etapas del proceso de obtención de extracto de mimosa atomizado en las categorías de impacto estudiadas

En el proceso de obtención de extracto de mimosa atomizado, se observa que los mayores contribuyentes son la producción y el transporte marítimo. El transporte por carretera afecta en menor medida a algunas de las categorías de impacto.

Como el transporte marítimo ha sido identificado como el contribuyente mayoritario en algunas categorías (acidificación, eutrofización, materia en partículas, formación de ozono fotoquímico y eutrofización terrestre), se ha realizado un análisis de sensibilidad para evaluar lugares de origen del árbol de la mimosa alternativos. El árbol de la mimosa puede proceder de Sud-África, Tanzania o Brasil. Los efectos de su producción y transporte en los lugares alternativos no alteran significativamente los resultados de impacto. La distancia de transporte entre Brasil y Sud-África son similares. La variación del impacto atribuido de cambiar el origen de la mimosa de Sud-África por Tanzania, sólo supone un 3% como máximo, en algunas categorías de impacto.

6.3.2. Resultados LCA del proceso con polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado versus proceso convencional

La Tabla 75 muestra las categorías de impacto para los dos tipos de proceso de curtición y su comparativa.

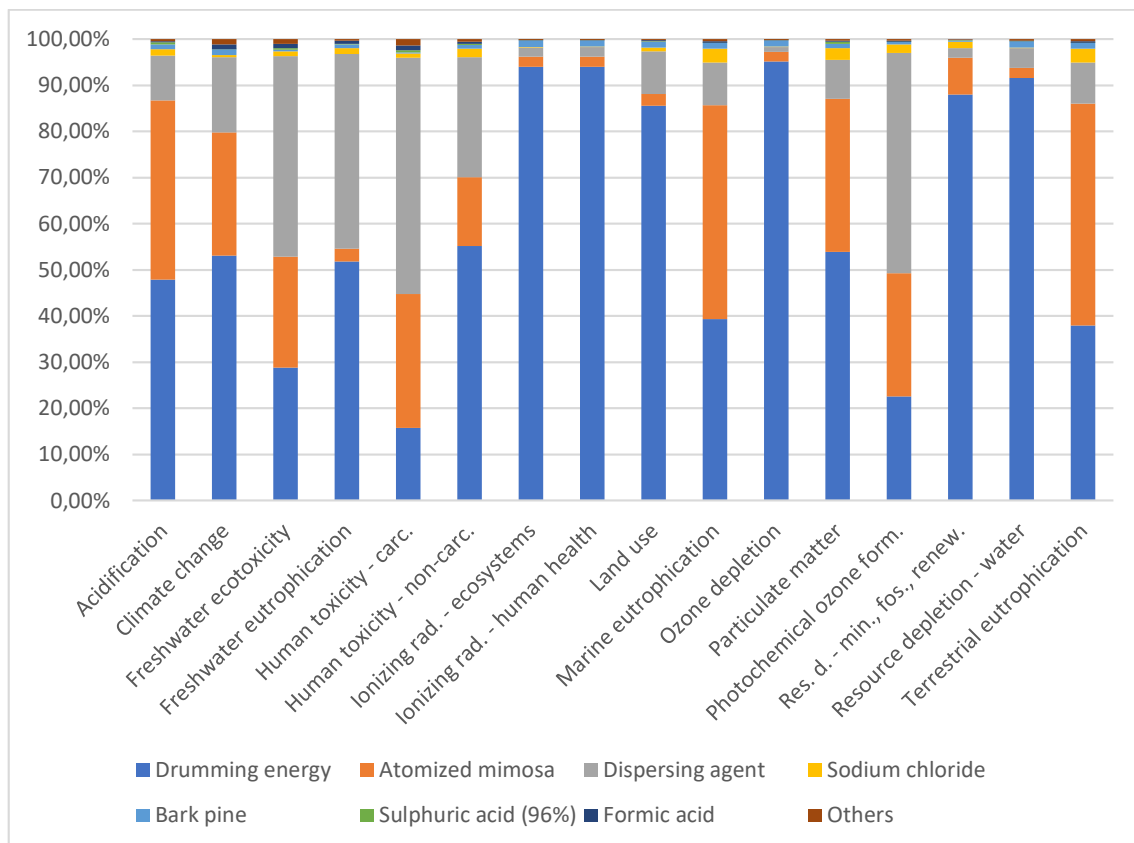
	Curtición CP y extracto de mimosa atomizado (CP/M)	Curtición vegetal convencional	% Incremento del impacto de la curtición CP/M vs Convencional	Unidades
Acidificación	4,56	3,99	114,43 %	Mole H ⁺ eq.
Cambio climático	1319,50	1018,10	129,60 %	kg CO ₂ eq.
Eco-toxicidad acuática en agua dulce	107,41	83,80	128,17 %	CTUe
Eutrofización en agua dulce	0,0028	0,0017	167,06 %	kg P eq.
Toxicidad humana <i>Carcinogénicos</i>	3,65 x 10 ⁻⁶	3,04 x 10 ⁻⁶	120,22 %	CTUh
Toxicidad humana <i>No carcinogénicos</i>	2,78 x 10 ⁻⁵	1,91 x	145,66 %	CTUh
Radiación de ionización <i>Ecosistemas</i>	0,0022	0,0012	183,72 %	CTUe
Radiación de ionización <i>Salud humana</i>	314,57	171,23	183,71 %	kg U235 eq.
Uso de tierra	10456,25	58444,77	179,07 %	kg SOC
Eutrofización marina	1,07	1,03	104,21 %	kg N eq.
Deterioro de la capa de ozono	5,22 x 10 ⁻⁷	2,84 x 10 ⁻⁷	184,08 %	kg CFC-11 eq.
Materia en partículas inorgánicas. <i>Efectos respiratorios</i>	0,24	0,20	119,92 %	kg PM2,5 eq.
Formación de ozono fotoquímico (smog)	5,13	4,17	123,02 %	kg C ₂ H ₄ eq.
Agotamiento de recursos <i>Mineral, fósil y renovables</i>	1,49	0,82	181,65 %	kg Sb eq.
Agotamiento de recursos <i>Agua</i>	1022,54	559,86	182,64 %	m ³
Eutrofización terrestre	11,34	11,05	102,58 %	Mole N eq.

Tabla 75. Valores de impacto en las diferentes categorías estudiadas para el proceso de curtición con polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado y el incremento del impacto que se le supone

Al contrario que en los resultados obtenidos en el análisis de ciclo de vida para la producción de los productos de curtición (Tabla 74), el proceso de curtición con polvo

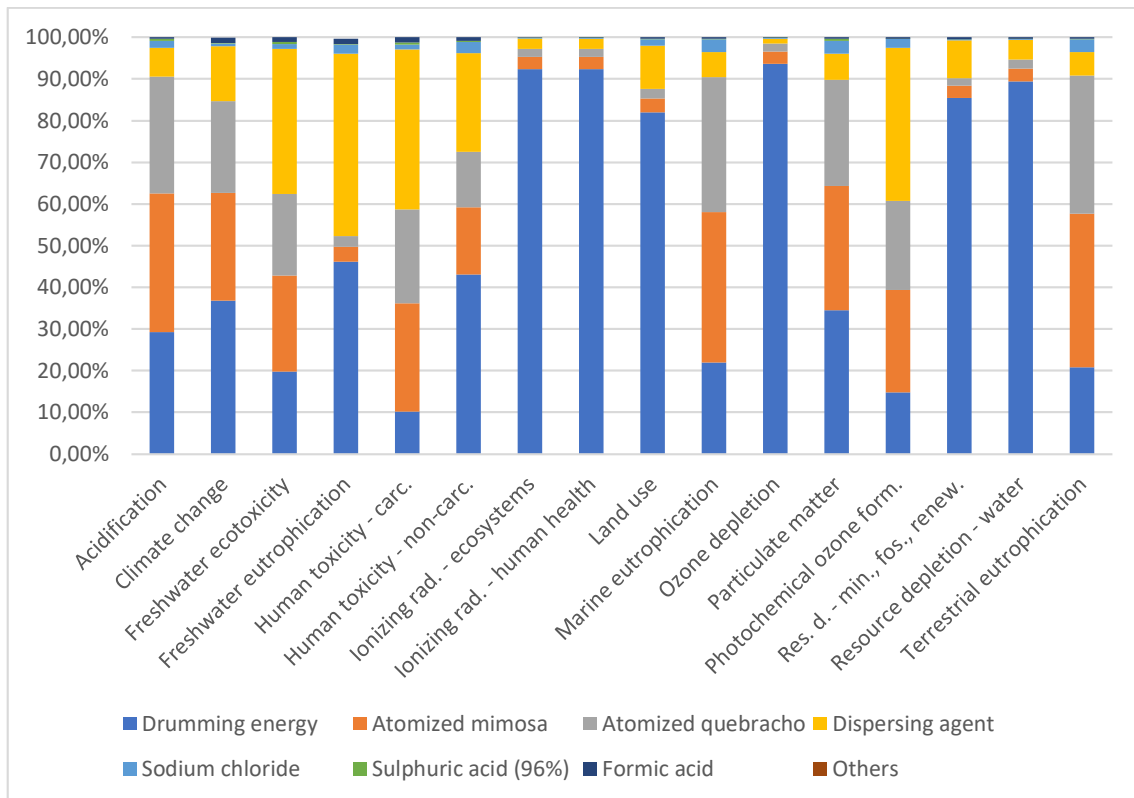
de CP y extracto de mimosa atomizado conlleva un aumento del impacto ambiental, afectando negativamente a todas las categorías estudiadas. El nuevo proceso provoca un aumento del 29,6% en la categoría de impacto ambiental correspondiente al cambio climático. Este hecho se debe a la diferencia de volumen del agua requerido en cada proceso, del orden de 4 veces más alto en el proceso de curtición con polvo de CP y extracto de mimosa atomizado con la finalidad de reducir la reactividad del polvo de CP, que al no ser modificado químicamente, tiende a la fijación en la superficie de la piel. Además, al aumentar el volumen de agua, se debe incrementar la energía para generar el efecto mecánico deseado y mejorar así la penetración de los productos en el interior de la piel.

A continuación, se muestran los mayores contribuyentes en las diferentes categorías de impacto para cada uno de los procesos de producción de taninos estudiados.



Gráfica 18. Contribución de los productos/energía empleados en el proceso de curtición con polvo de CP y extracto de mimosa atomizado

Los mayores contribuyentes en el impacto del proceso de curtición con polvo de CP y extracto de mimosa atomizado son la energía consumida por el bombo y el extracto de mimosa atomizado.



Gráfica 19. Contribución de los productos/energía empleados en el proceso de curtición vegetal convencional

Los mayores contribuyentes en el impacto del proceso de curtición vegetal convencional son energía consumida en los bombos, la producción de los extractos de mimosa y quebracho y el transporte asociado a estas materias.

6.4. Conclusiones parciales

El análisis del ciclo de vida es una herramienta para la evaluación de la mejora/empeoramiento del impacto ambiental de procesos o productos. En nuestro caso, por un lado, se evaluaron dos productos, el polvo de corteza de pino y el extracto de mimosa y por el otro lado, los procesos de tratado de la piel limitando el sistema de análisis en la curtición. Se llevó a cabo, la comparativa del nuevo sistema de curtición con extracto de mimosa y polvo de corteza de pino respecto al proceso de curtición convencional (curtición extractos comerciales, mimosa y quebracho).

A la vista de los resultados obtenidos, el hecho de no realizar ninguna modificación química del polvo de corteza reduce cada una de las categorías de impacto evaluadas. Se debe hacer hincapié en el hecho que el proceso de obtención de polvo de corteza triturado y tamizado es más limpio y sostenible, permitiendo una reducción del 94% en la categoría de impacto correspondiente al cambio climático.

Atendiendo a los resultados del proceso de curtición con polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado y el proceso convencional, el primero presenta peores resultados en todas las categorías de impacto. Este hecho se puede atribuir a la diferencia de volumen de agua necesario en cada proceso, del orden de cuatro veces superior en el proceso con polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado para conseguir reducir la reactividad del polvo de corteza, que al no ser modificado químicamente tiene tendencia a fijar superficialmente. Por tanto, como se emplea mayor cantidad de agua, se necesita un bombeo/energía para generar el efecto mecánico y penetración de los productos en la piel.

El análisis del ciclo de vida muestra aspectos que deberían mejorarse en el sistema con polvo de corteza de pino, de ahí, que conllevan un re-planteamiento de la formulación para que el proceso resulte más sostenible y reduzca el impacto ambiental de cada una de las categorías estudiadas y en especial, la huella de carbono (o cambio climático). La mejora sustancial del ACV del proceso de curtición se alcanzaría con una extracción química de los taninos del polvo de corteza de pino y posterior concentración del extracto tánico resultante para reducir tanto los volúmenes en los baños de curtición, así como, la reducción de los parámetros de contaminación de las aguas residuales.

Este Capítulo se ha redactado en forma de artículo científico que ha sido enviado a la revista *Cleaner engineering and Technology* para su publicación y actualmente se encuentra en revisión.

Capítulo 7 Estudio de la modificación química de extractos

Los taninos están presentes en cada citoplasma de todas las células vegetales. Al contrario de las ligninas, los taninos principalmente se hallan en los tejidos blandos de las plantas como las hojas, agujas/ ramitas o corteza [56].

En el Capítulo 2 se ha demostrado la presencia de taninos tanto en la corteza de pino como en los restos de poda y verificado la clasificación de éstos como taninos condensados. El polvo de corteza se ha aplicado en procesos de curtición y re-curtición estudiados en los Capítulos 3 y 4, dando buenos resultados en los cueros, pero con cierta afectación en cuanto al impacto ambiental de los baños residuales resultantes, constatándose este hecho en el Capítulo 6 correspondiente al análisis del ciclo de vida. El objetivo principal de este Capítulo es obtener un extracto de corteza de pino atomizado aplicable en el sistema de curtición y reducir los tiempos de producción y el impacto ambiental de los baños.

7.1. Metodica de extracción de taninos

El método de extracción de taninos industrial tradicional se fundamentaba en la cocción de las sustancias vegetales con agua para posteriormente concentrar la solución por evaporación. Las empresas productoras de extractos vegetales a nivel industrial realizan la extracción en autoclaves a contracorriente. Este sistema denominado scrubbing se realiza a unas condiciones de temperatura, presión, tiempo de extracción y relación agua/sustancia vegetal que dependen del sustrato vegetal, que contiene los taninos a extraer. Posteriormente, se realiza una clarificación por decantación y se concentra por evaporación hasta que el sustrato alcanza un 40 – 50% en materia seca. La solución tánica puede almacenarse tras la adición de un agente estabilizante o bien, someterse a un secado por atomización para conseguir un polvo con un contenido de humedad inferior al 10%.

La eficiencia de extracción de taninos puede mejorar con la intervención de disolventes orgánicos tales como el etanol, metanol, acetona, acetato de etilo o una mezcla de los mismos. También es útil aplicar de soluciones alcalinas. Otras mejoras recientes están asociadas con la metodología de extracción y no con el eluyente, como es la extracción asistida por microondas (EAM), extracción asistida por ultrasonidos (EAU), extracción líquida presurizada (PLE), entre otras.

7.1.1. Modificación química de los taninos condensados

El tratamiento de modificación química más extendido para la elaboración de los agentes curtientes es el descrito en la siguiente figura.

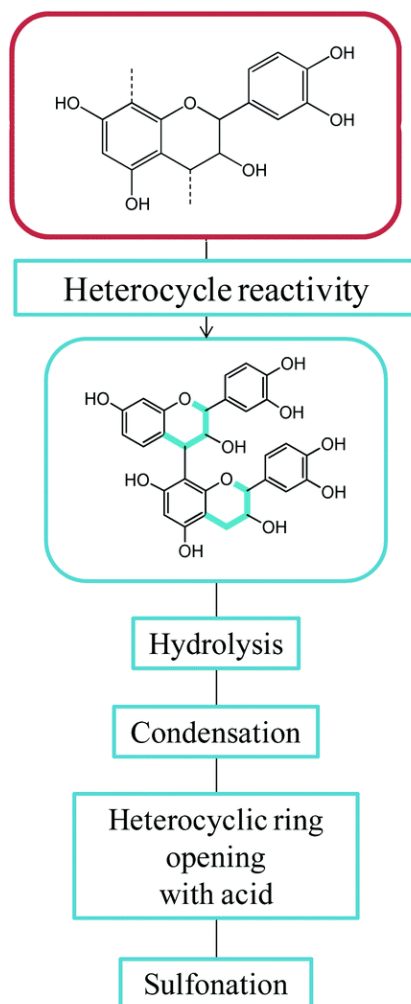


Figura 47. Vía de reacción con catequina, aplicable en taninos condensados [57]

La reactividad heterocíclica tiene lugar en condiciones ácidas y alcalinas. Los reordenamientos catalizados, como la hidrólisis y la autocondensación, son reacciones comunes para los taninos. La división del enlace interflavonoide puede catalizarse por vía ácida o bien, por inducción de la reacción de sulfonación [57].

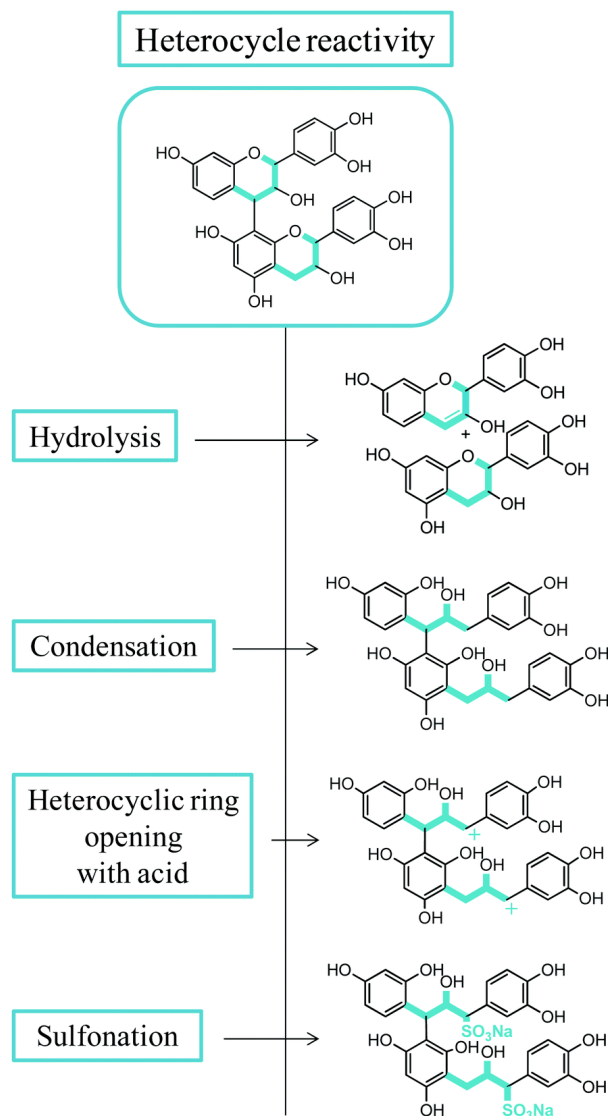


Figura 48. Resumen de las reacciones químicas de los taninos heterocíclicos [57]

Los procesos de hidrólisis y autocondensación pueden ocurrir bajo condiciones fuertemente ácidas. La degradación en medio ácido permite la formación de catequinas y antocianinas.

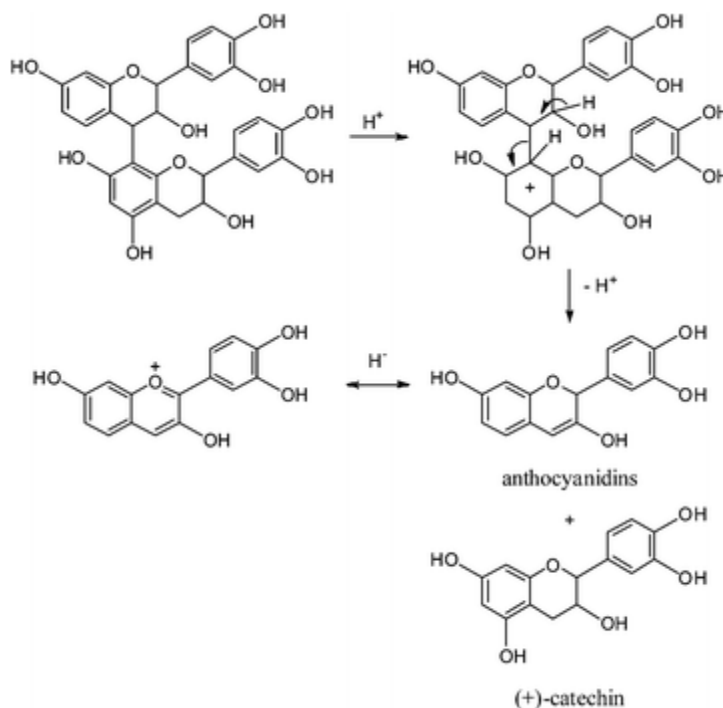


Figura 49. Degradación de los taninos en catequinas y antocianinas

Si se produce una hidrólisis ácida de los taninos heterocíclicos seguida de una condensación, se forma un tipo de sustancias tánicas de color rojiza denominadas flováfenos.

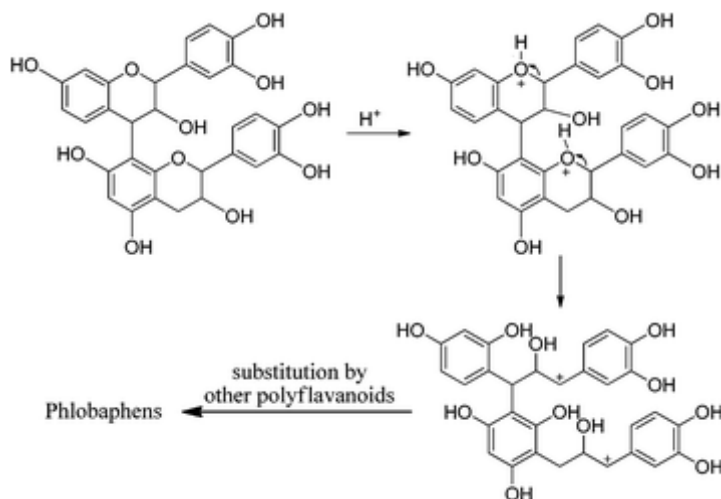


Figura 50. Autocondensación ácida de la hidrólisis de los taninos heterocíclicos [57]

En una hidrólisis básica, los reordenamientos son diferentes. Estos reordenamientos se basan en la ruptura del enlace interflavonoide C4-C8. La reactividad depende de la naturaleza de los taninos. Los productos formados pueden autocondensarse, provocando una condensación alcalina.

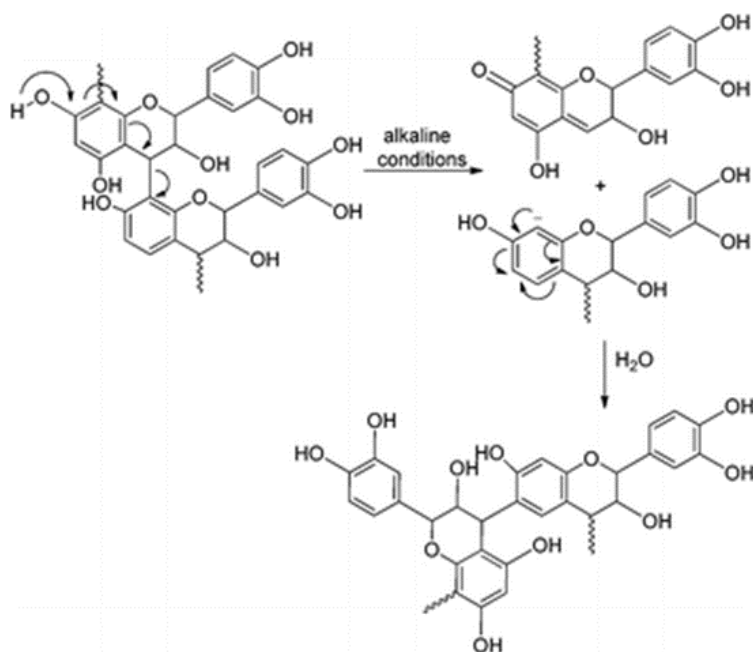


Figura 51. Autocondensación alcalina [57]

Existe una segunda reacción posible basada en la apertura del heterocíclico que incrementa su reactividad, resultando en una autocondensación parcial, como ocurre con los monómeros de catequina.

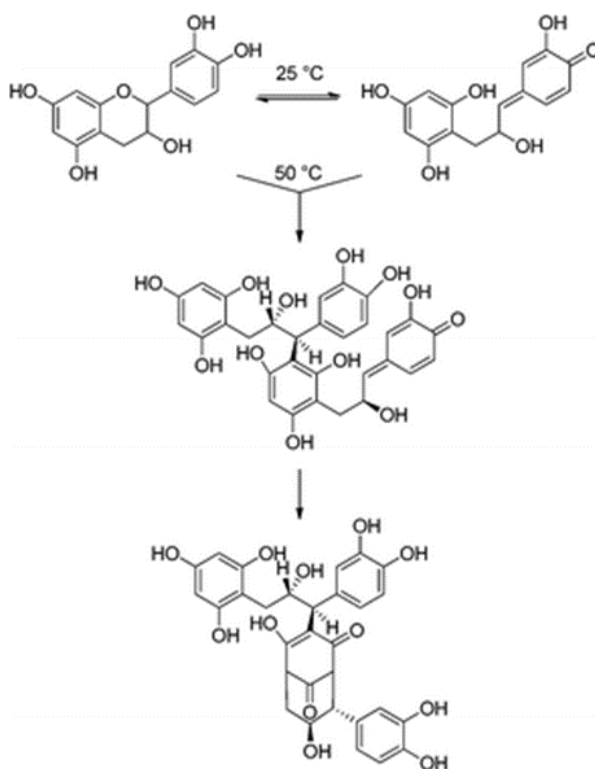


Figura 52. Reordenamiento en la catequina [57]

La sulfonación es un proceso de solubilización de los taninos donde interviene el bisulfito de sodio o el bisulfato de sodio, ambos permiten la apertura del heterociclo e inserción del grupo sulfónico (-SO₃-Na⁺) en la posición 2 después de la apertura del anillo. Este grupo polar incrementa la solubilidad y decrece la viscosidad de los taninos.

7.2. Desarrollo experimental

En el Capítulo 7 se llevará a cabo el proceso de sulfonación, la solubilización de los taninos del subproducto corteza de pino a fin y efecto de conseguir un extracto de pino menos astringente con tendencia a la deposición sobre la piel. Asimismo, se realizará una prueba de solubilización con ácido fosfórico, muy soluble en agua, que podría abrir el anillo heterocíclico y formar un carbocatión, el cual podría ser captado por un fenol, resorcinol o bien algún anillo fenólico de otras unidades presentes. La reacción se neutraliza finalmente con hidróxido sódico.

Primeramente, se realiza un estudio a nivel laboratorio para la definición del proceso de extracción que dé como resultado un mayor contenido en taninos. El procedimiento operativo está representado en la Figura 53.



Figura 53. Procedimiento operativo para la optimización del proceso de obtención de taninos

La evaluación de los extractos resultantes, así como de los residuos sólidos; se lleva a cabo mediante el ensayo normalizado ISO 14088:2012.

7.2.1. Barrido inicial

En primera instancia, se han definido las diferentes variables de las dos pruebas de extracción, con producto sulfonante y ácido fosfórico respectivamente.

PRUEBA 1. Extracción de taninos por sulfonación
- Medio solvente: agua destilada
- Ratio producto/solvente: 1:6 (*)
- Aditivo 1: Producto de sulfonación
- Concentración de aditivo: 2% p/p polvo corteza
- Tiempo de extracción: 60 min
- Temperatura de extracción: 60°C

Tabla 76. Descripción de las variables correspondientes a la prueba 1

(*) Relación mínima con la que se puede agitar, relaciones inferiores de producto/solvente forman productos compactos debido a la capacidad de absorción de la corteza.

Gómez (2004) [58] señala que la temperatura de extracción no debe exceder los 60 – 82°C, para evitar que los taninos precipiten y se oscurezcan (oxidándose). A la temperatura de ebullición del agua se propicia la precipitación de compuestos insolubles con la consecuente pérdida de taninos y el oscurecimiento del producto.

PRUEBA 2. Hidrólisis ácida de los taninos

- Medio disolvente: agua destilada
- Ratio producto/solvente: 1:6 (*)
- Aditivo 2: ácido fosfórico
- Concentración de aditivo: 2% sobre peso polvo corteza
- Tiempo de extracción: 60 min
- Temperatura de extracción: 60°C

Tabla 77. Descripción de variables correspondientes a la prueba 2

El proceso de extracción y separación de las fracciones solubles e insolubles puede verse en la Figura 54.



Figura 54. Proceso de extracción y separación de fracciones mediante filtración



Figura 55. Separación mediante filtro Buchner de las fracciones resultantes de la extracción de taninos mediante la intervención con aditivo 1



Figura 56. Separación mediante filtro Buchner de las fracciones resultantes de la extracción de taninos mediante la intervención con aditivo 2

En las Figura 55 y Figura 56 se observan las diferentes fracciones, líquido y sólido, de las pruebas iniciales con aditivo 1 y 2 respectivamente. Mientras el extracto resultante de la solubilización con aditivo 1 es marrón oscuro, el extracto resultante de la solubilización con aditivo 2 es rojizo oscuro.

Se han determinado los agentes curtiéres por el método del filtro de acuerdo con la norma ISO 14088:2012. Los resultados de estas primeras pruebas permitirán continuar con un proceso de optimización del sistema de extracción con mayor proyección.



Figura 57. Ensayo para la determinación de taninos de acuerdo con la ISO 14088:2012.
Fracción líquida y sólida de la extracción con aditivo 2 (izq);
Fracción líquida y sólida de la extracción con aditivo 1 (der)

El análisis cuantitativo de los agentes curtientes por el método del filtro (ISO 14088:2012) comprende tanto la determinación del porcentaje de taninos como el porcentaje de sólidos totales, sustancias solubles, sustancias insolubles, no taninos, taninos, humedad y el pH del extracto en solución. En la Tabla 78 se detallan los resultados del barrido inicial.

Parámetro	Un. medida	Extracción con aditivo 1		Extracción con aditivo 2	
		Líquido	Residuo sólido	Líquido	Residuo sólido
No taninos	%	0,8	0,6	1,3	0,7
Solubles	%	1,9	1,6	2,2	1,8
Totales	%	2,0	43,3	2,2	41,7
Taninos	%	1,1	1,0	0,9	1,1
Insolubles	%	0,1	41,6	0,0	39,9
Agua	%	98,0	56,7	97,8	58,3
pH solución		4,5	5,1	4,0	4,6

Tabla 78. Resultados de las fracciones resultantes del proceso de extracción y separación mediante el filtro Buchner

Observaciones:

- La fracción líquida presenta un bajo contenido en insolubles gracias a la separación realizada tras la extracción. No existen resultados significativos de qué método de extracción es el que debe dar inicio a la optimización. Es el ensayo de determinación de polifenoles por HPLC-DAD, el que permite diferenciar con

mayor claridad el proceso que presenta una mayor concentración de taninos con capacidad curtiente en el extracto líquido.

En el Anexo 4, se pueden observar el solapamiento de los cromatogramas correspondientes a las pruebas iniciales inyectadas por duplicado, así como una Tabla que resume el área de taninos identificados (A_i), el área total integrada (A_t), el porcentaje de área de taninos identificados con respecto al área total, el valor promedio de las inyecciones y la desviación estándar relativa.

Es en el ensayo cromatográfico donde se aprecia una diferencia significativa en el porcentaje de taninos identificados y porcentaje de no taninos identificados con respecto al área total de integración. Concretamente, el porcentaje de taninos identificados respecto del área total de compuestos eluidos mediante el método cromatográfico descrito en la Tabla 6, en la prueba de solubilización con producto de sulfonación es de 20,51% mientras que esta variable en la prueba de solubilización con ácido fosfórico es de 17,76% (véase el Anexo 5).

A la vista de los resultados, se prosigue el estudio con el aditivo que mayor prospección, es decir, el aditivo 1.

7.2.2. Proceso de optimización de la extracción de taninos a nivel laboratorio

La extracción sólido-líquido es un método convencional que precisa de un proceso de optimización. Por este motivo, se estudiarán las variables de solubilización de taninos con el objetivo de reducir los consumos de recursos, energía y tiempo operacional. En la Tabla 79 se establecen diferentes parámetros de estudio, los cuales son significativos en un proceso de extracción.

	Parámetro	Rango de valores		
1	Temperatura	60°C	80°C	100°C
2	Concentración	2%	4%	6%
3	Nº Extracciones	1	3	5

Tabla 79. Evolución del estudio de extracción con aditivo 1

Tras cada proceso de extracción, se realiza la separación de fracciones por filtración; y se lleva a cabo el ensayo de cuantificación de agentes de curtición por el método normalizado del filtro. Asimismo, se realiza ensayo de polifenoles por cromatografía líquida de alta resolución con detector DAD (HPLC-DAD) de las fracciones líquidas con objeto de corroborar el incremento en el contenido tánico.

7.2.2.1. Resultados del ensayo ISO 14088:2012

Se desarrollan los experimentos indicados en la Tabla 79 y se han ejecutado los ensayos de las fracciones resultantes de acuerdo con el método normalizado EN ISO 14088:2012. Se obtienen los porcentajes de no taninos, solubles, totales, taninos, insolubles y agua, así como el pH de la solución resultante. Los resultados son obtenidos por triplicado, pudiéndose descartar uno de los resultados.

Parámetro	Un. medida	Temperatura = 60°C		Temperatura = 80°C		Temperatura = 100°C	
		Líquido	Residuo sólido	Líquido	Residuo sólido	Líquido	Residuo sólido
No taninos	%	0,8	0,6	0,9	0,2	0,7	0,6
Solubles	%	1,9	1,6	2,2	1,7	2,2	2,1
Totales	%	2,0	43,3	2,4	40,0	2,3	34,1
Taninos	%	1,1	1,0	1,4	1,6	1,5	1,5
Insolubles	%	0,1	41,6	0,1	38,3	0,1	32,0
Agua	%	98,0	56,7	97,6	60,0	97,7	65,9
pH solución		4,5	5,1	4,6	5,0	4,6	5,0

Tabla 80. Tabla comparativa de los resultados obtenidos a diferentes temperaturas

Se observan ligeras diferencias entre los valores de los diferentes parámetros en las muestras extraídas a diferentes temperaturas. El incremento de temperatura por encima de 60°C provoca el incremento de sustancias solubles, entre ellas taninos. También se observa que el sólido resultante de las muestras, contiene todavía una concentración de taninos. La recuperación de éstos debe fundamentarse en diversas extracciones consecutivas.

En la siguiente Tabla puede observarse la influencia de la concentración de aditivo 1 (aditivo ligeramente básico) en el rendimiento tánico en el líquido resultante.

Parámetro	Un. medida	2% Aditivo 1 _s		4% Aditivo 1		6% Aditivo 1	
		Líquido	Residuo sólido	Líquido	Residuo sólido	Líquido	Residuo sólido
No taninos	%	0,9	0,6	1,3	0,2	1,8	0,4
Solubles	%	2,2	2,1	2,7	1,6	3,4	1,8
Totales	%	2,4	34,1	2,7	53,6	3,4	64,0
Taninos	%	1,4	1,5	1,5	1,5	1,6	1,3
Insolubles	%	0,1	32,0	0,0	52,0	0,0	62,2
Agua	%	97,6	65,9	97,3	46,4	96,5	36,0
pH solución		4,6	5,0	5,2	5,6	5,0	5,4

Tabla 81. Tabla comparativa de los resultados obtenidos a diferentes concentraciones

El incremento de concentración de producto de sulfonación sódico influye en el incremento de las sustancias solubles, pero no afecta sobre el contenido tánico. Este hecho puede asociarse a la solubilización de sustancias sin poder curtiente, tales como ligninas y carbohidratos [43][59].

Parámetro	1ª extracción	2ª extracción	3ª extracción	Residuo sólido final
% No taninos	0,9	0,5	0,8	0,3
% Solubles	2,2	1,3	1,1	0,5
% Totales	2,4	1,4	1,2	51,0
% Taninos	1,4	0,8	0,3	0,2
% Insolubles	0,1	0,1	0,0	50,5
% Agua	97,6	98,6	98,8	49,0
pH solución	4,6	4,8	4,8	5,2

Tabla 82. Tabla comparativa de los resultados de los extractos resultantes por extracción secuencial en una misma muestra

Se evidencia en la Tabla 82, la necesidad de realizar varias extracciones consecutivas para la extracción de la máxima cantidad de taninos de una fracción sólida mediante las ofertas de disolvente y aditivo descritas en la Tabla 79. Con la ejecución de hasta 3 extracciones consecutivas, se consigue reducir la cantidad de taninos en el residuo sólido final.

7.2.2.2. Conclusiones parciales de los resultados obtenidos en el ensayo ISO 14088:2012

Este capítulo se ha focalizado en la extracción acuosa con la intervención de un aditivo ligeramente básico (producto de sulfonación) con el cual producir la sulfonación de los taninos. Se ha llevado a cabo la optimización de la extracción mediante la selección escalonada de temperatura, concentración y número de extracciones. Se ha detectado que la temperatura y el número de extracciones son variables significativas mientras que la concentración de producto de sulfonación en el rango estudiado no es significativa.

7.2.2.3. Estudio cualitativo de los taninos por HPLC-DAD

Se ha llevado a cabo una identificación de los compuestos polifenólicos presentes en las muestras resultantes a través del método semi-cuantitativo de determinación de polifenoles con capacidad curtiende por HPLC-DAD. La identificación de un compuesto se confirma cuando existe correspondencia entre tiempo de retención y espectro UV-Vis del compuesto estudiado coincide con el espectro UV-Vis de un compuesto patrón comercial y/o extractos comerciales registrados en la librería digital (My Library) generada en 2019. También se puede producir una coincidencia espectral, por lo cual el compuesto comparte cromóforo con uno de los compuestos registrados en la librería digital.

En este apartado, se ha centrado en la integración automatizada (véanse los parámetros de integración establecidos en el Capítulo 2) e identificación de compuestos no tánicos y tánicos. En los Anexos 5 y 6, se tabulan las áreas de taninos identificados, no taninos, no identificados, área total y los porcentajes que representa cada grupo respecto al área

total. Asimismo, se han solapado los cromatogramas correspondientes tanto al estudio de influencia de la temperatura y de la concentración de producto de sulfonación en la extracción de taninos.

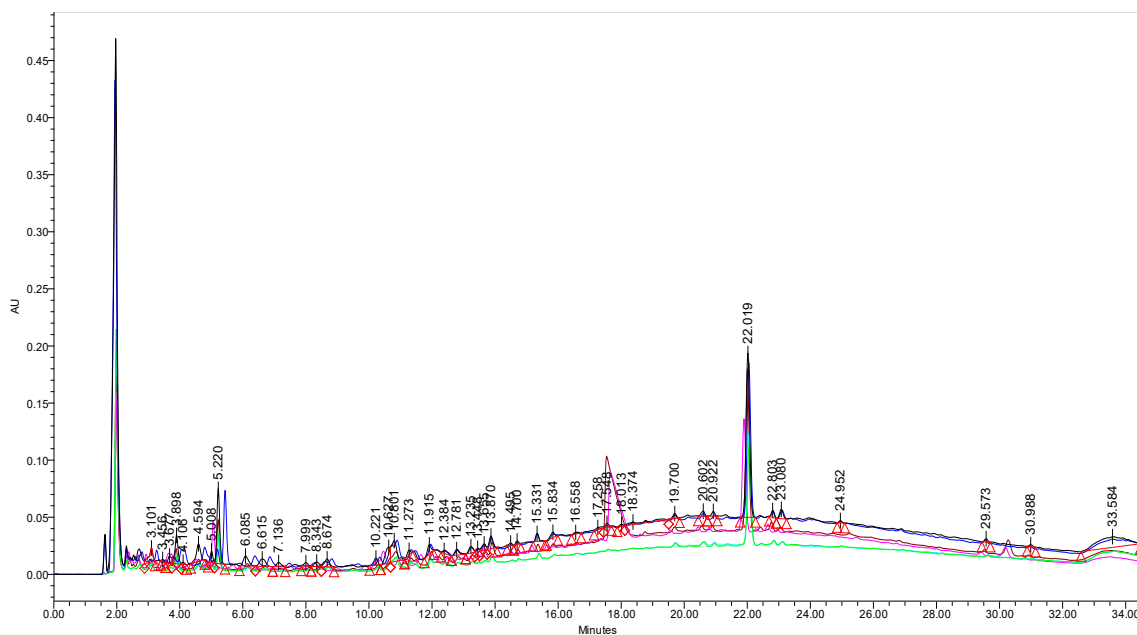


Figura 58. Solapamiento de los cromatogramas correspondientes a las pruebas realizadas a diferentes temperaturas (60, 80 y 100°C)

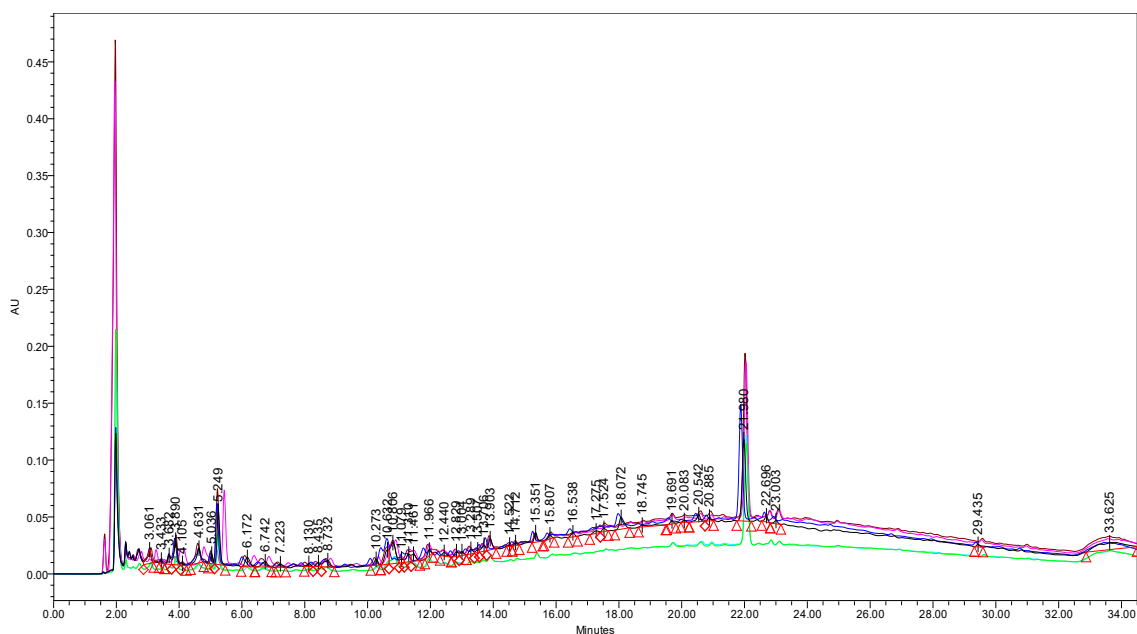
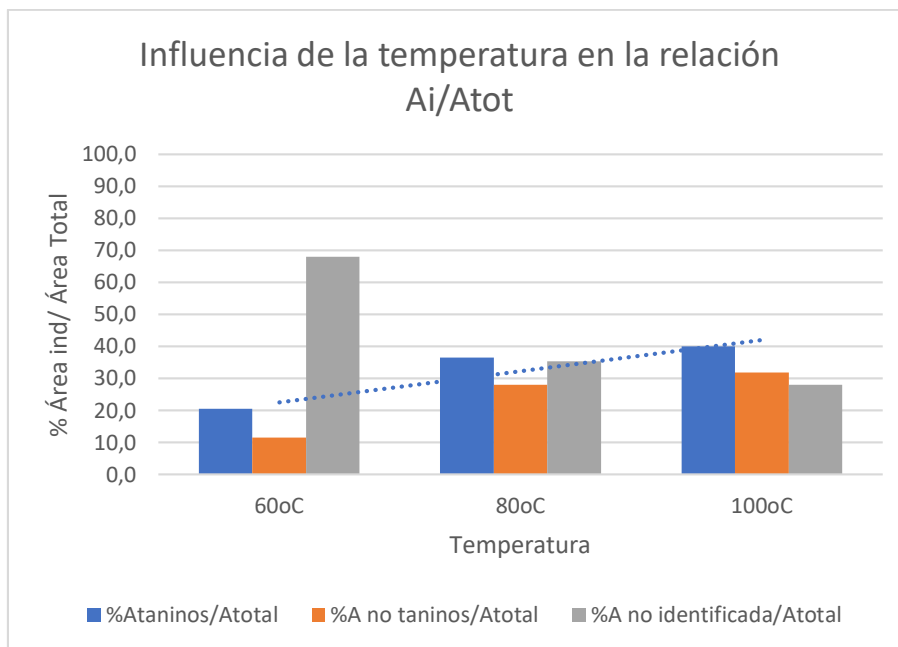
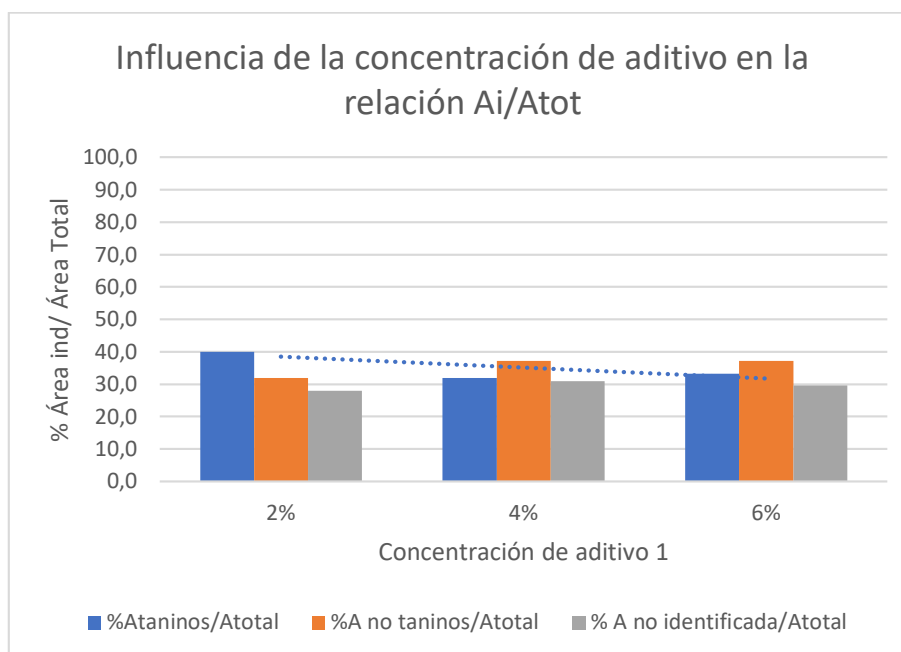


Figura 59. Solapamiento de los cromatogramas correspondientes a las pruebas realizadas con diferentes concentraciones (2, 4 y 6 % aditivo 1)

Los efectos de los factores temperatura y concentración han sido representados gráficamente y para poder corroborar las conclusiones extraídas con el ensayo de cuantificación de taninos por el método de filtro (EN ISO 14088:2012).



Gráfica 20. Representación gráfica de la relación Área del pico individual/ Área total integrada respecto a la temperatura



Gráfica 21. Representación gráfica de la relación Área del pico individual/ Área total integrada respecto a la concentración

Observaciones:

- La Gráfica 20 sugiere que el aumento de temperatura favorece la extracción de taninos y la posterior elución e identificación polifenoles con capacidad curtierte por HPLC-DAD.

- La Gráfica 21 sugiere un empeoramiento del contenido tánico y ligero aumento de sustancias no tánicas con respecto al incremento de la concentración de aditivo en la extracción.

7.2.2.4. Conclusiones parciales de los resultados obtenidos en el estudio cualitativo de los taninos por HPLC-DAD

La sección 7.2.2.3 consiste en un ensayo complementario a un ensayo estandarizado EN ISO 14088:2012 cuyas conclusiones coinciden en la influencia significativa de la temperatura. De igual modo, se constata que el aumento de la concentración de aditivo afecta negativamente en la capacidad de extraer compuestos fenólicos con capacidad curtiente. Teniendo en cuenta el rango de temperaturas y concentraciones estudiadas en el escalado laboratorio, las condiciones óptimas serían: $T = 100^{\circ}\text{C}$ y $[\text{aditivo } 1] = 2\%$.

7.2.3. Escalado piloto del proceso de extracción de taninos

Las condiciones establecidas en la actividad 7.2.2 se optimizan/escalán en un reactor autoclave, con el cual se puede alcanzar una determinada temperatura mediante el ajuste de presión de vapor de agua generado en una caldera. El reactor autoclave empleado es un prototipo de la casa comercial Bolarin Cardús, con capacidad volumétrica de 50L (véanse los anexos para seguir las instrucciones de uso del equipo).

Se realizaron 5 extracciones simples consecutivas en las mismas condiciones del ensayo (). Los extractos de corteza de pino aumentan su volumen inicial (10 litros) durante el proceso de extracción como consecuencia de la aplicación de vapor para el aumento de temperatura en la extracción, el volumen final de extracto líquido aumenta en cantidades entre 5 – 7 litros.



Figura 60. Reactor autoclave para la extracción de taninos en escalado piloto

Al finalizar la extracción, los extractos resultantes se filtran para separar la fracción líquida del residuo sólido, siendo la fracción líquida recogida en un contenedor opaco. Los extractos líquidos se dejan enfriar, se les añade un funguicida y se almacenan en la cámara frigorífica hasta su posterior aplicación sobre piel y/o ensayo.

Los extractos de corteza de pino se caracterizan de acuerdo con la norma EN ISO 14088:2012. Cada muestra se ensaya por triplicado.

Parámetro	Extracción 1	Extracción 2	Extracción 3	Extracción 4	Extracción 5
% No taninos	0,8	1,2	0,6	0,8	0,2
% Solubles	2,8	2,8	2,7	2,8	1,6
% Totales	3,1	2,9	3,1	3,0	2,2
% Taninos	2,0	1,6	2,1	2,0	1,4
% Insolubles	0,3	0,1	0,4	0,2	0,5
% Agua	96,9	97,1	96,9	97,0	97,8
pH solución	4,3	4,1	4,5	4,3	4,0
Densidad (°Be)	2,1	2,3	2,1	2,1	1,2

Tabla 83. Tabla resumen de los resultados obtenidos en el ensayo EN ISO 14088:2012 para las muestras de extracto de corteza de pino extraídas en el reactor presurizado.

Al observar la Tabla 83, el porcentaje de compuestos no tánicos no supera el 2% mientras que el porcentaje de taninos en los extractos líquidos analizados no supera el 2,1%. Se evidencia la necesidad de concentrar el extracto líquido con la finalidad de obtener un material curtiente con alto contenido en polifenoles con capacidad curtiente, que permita su aplicación en el proceso de curtición de piel con un bajo riesgo de crispación evitando así extender los periodos de curtición para promover su penetración hacia el interior de la piel. El fenómeno crispación superficial se ha ensayado con una curtición con el extracto de corteza diluido, véase el Anexo 7.

7.2.4. Proceso de atomización del extracto CP

El proceso de atomización permite obtener productos pulverulentos o aglomerados a partir de soluciones, emulsiones y suspensiones acuosas. El secado de extractos vegetales permite su concentración y, asimismo, su conservación y almacenamiento por un largo periodo de tiempo. Atendiendo a las indicaciones básicas descritas en el Anexo 8, referidas al funcionamiento del atomizador de laboratorio, Mini Spray Dryer; se han establecido unas condiciones que permitan obtener un producto seco en el menor tiempo operativo durante el proceso de atomización.



Figura 61. Proceso de atomización de extracto CP

Tinlet	150°C
Aspiración	100 %
Bomba	15 %
Nozzle cleaner	8
Toutlet	75 °C

Tabla 84. Condiciones establecidas para la atomización del extracto CP

Se ha estimado la productividad del equipo atomizador para la transformación del extracto de corteza de pino diluido (E-CD) en extracto de pino atomizado, así como la relación existente entre la cantidad de extracto atomizado (ATO) respecto la cantidad de extracto diluido partiendo de los valores promedio de líquido de alimentación, extracto atomizado en polvo y tiempo necesario para su obtención.

Líquido de alimentación consumido (CD)	1.600 g
Extracto ATO en polvo	29 g
Tiempo necesario	4 h

Tabla 85. Valores promedio del consumo de extracto de corteza de pino diluido, cantidad de extracto atomizado en polvo resultante y el tiempo necesario para su obtención

Los cálculos matemáticos han sido los siguientes:

$$\frac{29 \text{ g de extracto ATO}}{1600 \text{ g extracto CD}} \times \frac{1000 \text{ g extracto CD}}{1 \text{ kg extracto CD}} = \frac{18,13 \text{ g extracto ATO}}{1 \text{ kg extracto CD}}$$

$$\frac{29 \text{ g de extracto ATO}}{4 \text{ h}} = \frac{7,25 \text{ g extracto ATO}}{1 \text{ h}}$$

En la Figura 62 se puede observar la materia prima de la extracción junto al extracto de corteza de pino atomizado. Este último ha sido analizado de acuerdo con la norma ISO 14088:2012 con la finalidad de determinar el contenido de taninos y no taninos presentes en cada tipo de material.



Figura 62. Materia prima empleada en la extracción de taninos (izq) y el extracto CP ATO (der)

Parámetro	Un. medida	Resultados
No taninos	%	33,5
Solubles	%	78,6
Totales	%	92,6
Taninos	%	45,1

Insolubles	%	14,0
Agua	%	7,4
pH solución		4,5

Tabla 86. Resultados del ensayo ISO 14088:2012 para el extracto de corteza de pino atomizado

Los resultados presentes en la Tabla 86 corroboran el buen funcionamiento del proceso de atomización, con un porcentaje de humedad promedio de 7,4. El contenido de taninos es similar al de la tara a pesar de que ésta no se somete a modificación alguna. La modificación química del polvo de corteza de pino surge de la necesidad de reducir el porcentaje de materia insoluble, así como la reactividad de este material tánico con respecto a la piel, promoviendo su penetración en la piel y por ende, enlaces con el colágeno de la piel.

Para completar la caracterización del extracto CP, se ha realizado la evaluación por LC-DAD-ESI-TOF/MS del polvo de corteza de pino de 50 micras de tamaño, el extracto CD y el extracto ATO para realizar una caracterización en profundidad de la composición de matrices vegetales. El fundamento básico es la elusión de moléculas en la columna cromatográfica, las cuales están sometidas a presión. Las moléculas no pueden ser detectadas directamente por el espectrómetro de masas (MSD) porque la unidad espectrométrica opera en condiciones de vacío y requiere que el líquido pase por una interface, el sistema de ionización por electrospray (ESI), que elimine la fase móvil empleada en el cromatógrafo y transfiera el analito hacia la unidad cromatográfica. El TOF es el analizador de tiempo de vuelo que permite el tiempo de los iones toman enviar una distancia fija y de ahí, puede calcularse la relación masa/carga. es. La ecuación que vincula la relación m/z con el tiempo es la siguiente:

$$m/z = e \times E \times \left(\frac{t}{d}\right)^2$$

Donde,

e = Carga de un electrón ($1,60217733 \times 10^{19}$ Coulomb)

E = campo eléctrico potencial del pulso de extracción (V)

t = Tiempo de vuelo del ion (s)

d = longitud de la zona de deriva de campo libre (m)

La combinación de la fuente ESI con el analizador TOF en un tándem ESI-TOF/MS proporciona una herramienta a la hora de realizar un estudio de caracterización de extractos vegetales.

El detector de masas mide la relación m/z de iones exponiéndolos a un campo eléctrico o magnético que puede alterar el movimiento de los iones permitiendo que los iones sean clasificados según su masa. El detector puede medir y amplificar el ion actual para cuantificar la cantidad de iones clasificados.

En el caso de emplear dos detectores de masas, las moléculas con una relación m/z particular pueden elegirse para someterse a un análisis adicional fragmentando el ion mediante disociación inducida por colisión u otros procesos de fragmentación. Los iones fragmentados pueden ser detectados por una segunda unidad espectrométrica de masas.

Se ha hallado bibliografía referente a ensayos de caracterización por HPLC-ESI-DAD de polifenoles, en los cuales se han definido los iones precursores y producidos en la fragmentación de la molécula. [60][61][62]

Pico	ID compuesto	[M-H] ⁻	Iones producidos (m/z)
1	Taxifolina (dihidroquercetina)	303	303; 285
2	Derivado de quercetina	657	493; 327; 301; 255
3	Catequina	289	245; 203
4	Epicatequina	289	289; 203; 109
5	Butil éster de ácido quínico	247	247; 191
6	Dímero de procianidina	577	425
7	Dímero de procianidina B1 y B2	577	407

Tabla 87. Compuestos polifenólicos presentes en extractos vegetales

7.2.4.1. Introducción directa

Para poder analizar el grado de respuesta de las diferentes muestras y optimizar los valores de los parámetros de trabajo se analizaron por introducción directa [ESI (-)] de las soluciones preparadas de todas las muestras. La introducción directa consiste en introducir el analito sin que este pase por ninguna columna cromatográfica, pasando por la interfase, el analizador y el detector de masas.

El instrumento para la ejecución del ensayo y las condiciones MS están descritas a continuación.

Instrumento	LC/MSD-TOF (Agilent Technologies)
Técnica de masas (MS)	Electrospray (ion spray) (ESI-MS) Lectura de iones negativos
Condiciones espectrómetro	
Capilar:	4000V (+), 3500V (-)
Gas de secado:	10,0 L/min
Presión de nebulizador:	30 Psi
Fragmentador:	175V (+)
Escaneo:	105 – 2000 m/z

Fuente	Fuente con doble nebulizador que permite la introducción simultánea de referencia interna mediante nebulizador independiente para la medida de masas exactas.
--------	---

Tabla 88. Caracterización del equipo empleado en el ensayo por Introducción directa

Para las muestras sólidas se prepararon disoluciones de concentración aproximada de 800 ppm de cada una de éstas en agua ultrapura y en el caso de las muestras líquidas, se prepararon diluciones de las soluciones originales de 1/25.

- Polvo de corteza de pino marrón con tamaño de partícula < 50 micras (M1)
- Extracto líquido diluido de corteza de pino (M8)
- Extracto atomizado de corteza de pino (M7)

Una vez preparadas las disoluciones se homogeneizaron sometiéndolas a vórtice, sonicación 10 minutos y filtración con papel de filtro y posteriormente filtro de jeringa 0,45 micras antes de ser analizadas por LC/MS.

Se inyectan 10 µL de la disolución de la muestra preparada anteriormente en el espectrómetro a través del sistema HPLC Agilent 1100 utilizando una mezcla de H₂O:CH₃CN 1:1 acidificada con 0,1% de ácido fórmico como eluyente a un flujo de 220µL/min.

7.2.4.1.1. Polvo de corteza de pino (x<50 micras)

En ESI (-) se detectan los iones ionizados con carga negativa, los compuestos se ionizan perdiendo un protón. Los espectros de masas representados muestran valores de m/z comprendidos entre 105 y 1000 Da a pesar de que el rango se extendía hasta 2000 Da. Esto significa que no había iones precursores ni fragmentos másicos con valores superiores a 1000 Da.

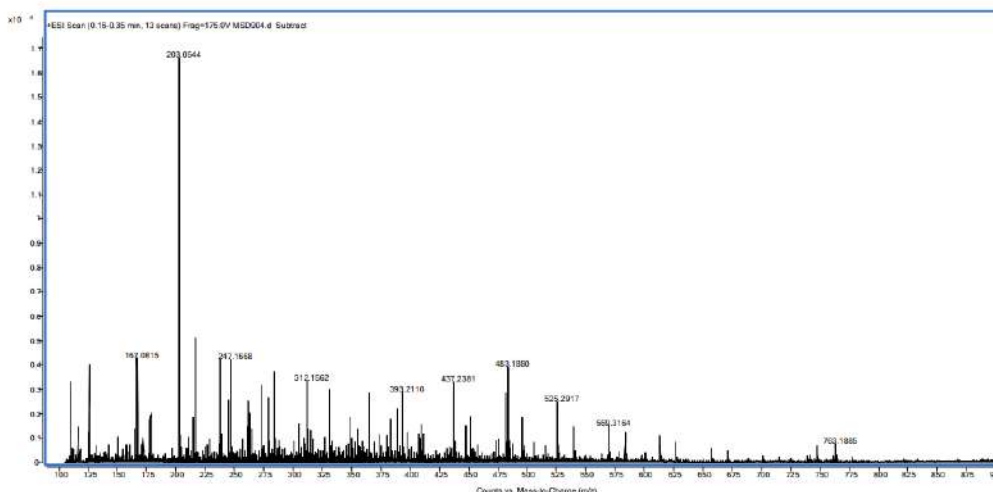


Figura 63. Espectro de masas ESI-TOF (-) correspondiente a la muestra de polvo de CP (x<50 micras)

Por ESI (-) las muestras presentan mayoritariamente unos valores de m/z = 303, 191, 160, 248, 162, 304, 311 y 577. Los valores de m/z superiores a 500 cumplen con la medida mínima de los polifenoles con carácter curtiente (taninos).

7.2.4.1.2. Extracto CP

Los espectros de masas representados muestran valores de m/z comprendidos entre 105 y 1000 Da a pesar de que el rango se extendía hasta 2000 Da. Esto significa que no había iones precursores ni fragmentos másicos con valores superiores a 1000 Da.

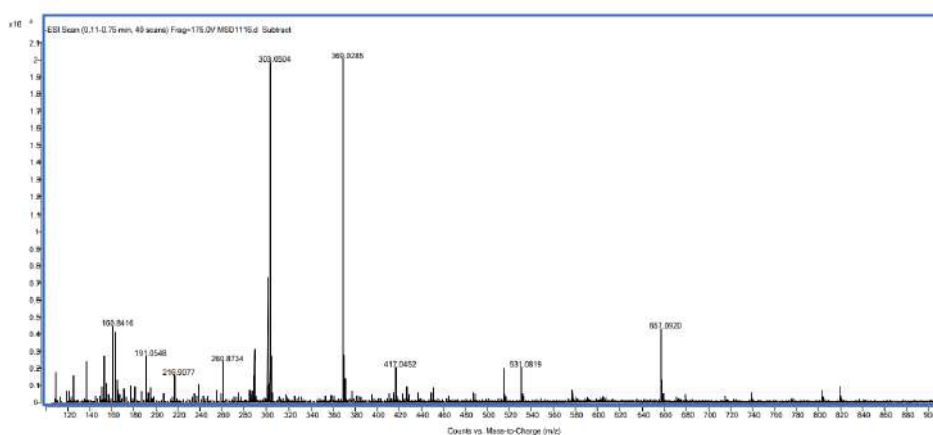


Figura 64. Espectro de masas ESI-TOF (-) correspondiente a la muestra de extracto de CP diluido

Por ESI (-) las muestras presentan mayoritariamente unos valores de m/z = 369, 303, 301, 657, 161, 163 y 290. Los valores de m/z superiores a 500 cumplen con la medida mínima de los polifenoles con carácter curtiente (taninos).

7.2.4.1.3. Extracto CP ATO

Los espectros de masas representados muestran valores de m/z comprendidos entre 105 y 1000 Da a pesar de que el rango se extendía hasta 2000 Da. Esto significa que no había iones precursores ni fragmentos másicos con valores superiores a 1000 Da.

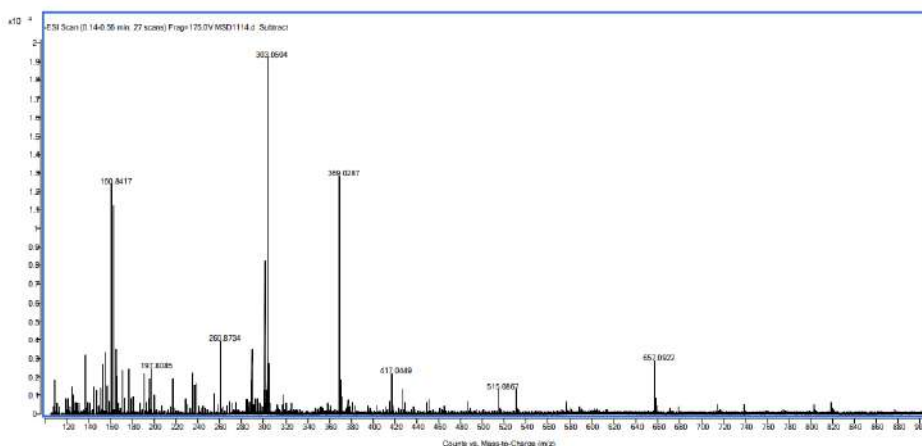


Figura 65. Espectro de masas ESI-TOF (-) correspondiente a la muestra de extracto CP ATO

Por ESI (-) las muestras presentan mayoritariamente unos valores de $m/z = 303, 369, 161, 261, 657$ y 198 . Los valores de m/z superiores a 500 cumplen con la medida mínima de los polifenoles con carácter curtiente (taninos).

7.2.4.2. Ensayo por HPLC-DAD/MS

La cromatografía líquida de alta resolución y técnica de separación de masas por electroespray. Se han preparado dos eluyentes que actúan de fase móvil:

- Fase móvil A: Agua ultrapura con 0,1% de ácido fórmico
- Fase móvil B: Acetonitrilo con 0,1% de ácido fórmico

Las muestras se cromatografían mediante un sistema HPLC Agilent 1100 y la columna XBridge Waters Phenyl siguiendo el método descrito en el Capítulo 2 en referencia a la caracterización por HPLC-DAD. En la salida de la columna, la muestra se detecta por un detector DAD Agilent G1315B (λ : 271; 216; 249; 274 nm) y, después de un Split, se introduce en la fuente de masas (220 $\mu\text{L}/\text{min}$). Los volúmenes de inyección son: 20 μL (muestras sólidas) y 25 μL (muestras líquidas).

El programa cromatográfico está definido en la Tabla 89.

Tiempo (min)	Fase móvil A	Fase móvil B
0	95	5
6	95	5
30	74	26
34	0	100
36	0	100
40	95	5
45	95	5

Tabla 89. Programa cromatográfico para las muestras a ensayar

Se han analizado las muestras cromatográficamente en las condiciones anteriormente descritas para ESI (-). Se han registrado los cromatogramas TIC (-), estos son independientes de la longitud de onda ya que miden otra propiedad: los valores m/z . De hecho, hay veces en las cuales por DAD no se detecta banda alguna y en cambio, en el TIC se observan variaciones de masas. El TIC permite ver todo aquello que llega a la fuente independientemente de si absorbe o no en el detector DAD y, por tanto, el ensayo por ESI es más exhaustivo que por DAD. (Véase el Anexo 9, donde se muestra el TIC del compuesto identificado y el intervalo cromatográfico en el que aparece el pico correspondiente al TIC).

Para facilitar la búsqueda de compuestos, se seleccionaron determinados compuestos polifenólicos detectados en la muestra CP (véase el Capítulo 2), compuestos lignanos identificados en muestras de corteza de pino piñonero [63] y monómeros de la lignina (alcoholes sinápico, coniferílico y *p*-cumarílico). La lignina ha sido detectada en concentraciones considerables (23%) en la corteza de *Pinus pinaster* [8]. Las ligninas están formadas por compuestos fenólicos polimerizados con los azúcares, son insolubles en ácido y solubles en álcalis fuertes como el NaOH. Las masas moleculares de los derivados solubles de la lignina comprenden un intervalo de valores amplio. No obstante, la mayoría de valores de masas moleculares para ligninas aisladas se sitúa entre los valores 1000 y 1200. El motivo por el cual se han seleccionado los monómeros indicados anteriormente, es que las ligninas son copolímeros que se obtiene a partir de tres unidades monoméricas de fenil propano (monolignoles) básicas: alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico.

En la Tabla 90, se detallan la fórmula empírica del compuesto, la masa molecular con la pérdida de un protón $[M-H]^-$ teórica y experimental, el error (ppm) y el posible compuesto que podría corresponderse con la fórmula empírica.

El cálculo del error expresado en ppm se obtiene a partir de la fórmula:

$$E(\text{ppm}) = \frac{(m/z \text{ teórica} - m/z \text{ experimental}) \times 10^6}{m/z \text{ teórica}}$$

Núm.	Fórmula	Muestra	Tr (min)	[M-H] ⁻ teórico	[M-H] ⁻ experimental	Error (ppm)	Posible compuesto definido por [M-H] ⁻
1	C ₇ H ₆ O ₄	CP - x<50 micras	5,38	153,0193	153,0196	1,88	Ácido protocatecuico
		Extracto CP	5,47	153,0193	153,0196	0,39	Ácido protocatecuico
		Extracto CP ATO	5,46	153,0193	153,0193	0,33	Ácido protocatecuico
2	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	CP - x<50 micras	12,22	289,0718	289,0719	0,36	(+)-catequina
		Extracto CP	12,51	289,0718	289,018	0,02	(+)-catequina
		Extracto CP ATO	12,33	289,0718	289,0714	1,09	(+)-catequina
3	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	CP - x<50 micras	16,08	289,0718	289,0718	0,08	(-)-epicatequina
		Extracto CP	16,97	289,0718	289,0719	0,43	(-)-epicatequina
		Extracto CP ATO	16,77	289,0718	289,0715	0,85	(-)-epicatequina
4	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	CP - x<50 micras	11,58	577,1351	577,1357	0,99	Procianidina B
		Extracto CP	11,87	577,1351	577,1353	0,24	Procianidina B
		Extracto CP ATO	11,71	577,1351	577,1353	0,93	Procianidina B
5	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	CP - x<50 micras	12,59	577,1351	577,1350	0,18	Procianidina B
		Extracto CP	12,70	577,1351	577,1352	0,17	Procianidina B
		Extracto CP ATO	12,64	577,1351	577,1362	1,79	Procianidina B
6	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	CP - x<50 micras	22,71	303,0510	303,0505	1,84	(+)-taxifolina
		Extracto CP	23,03	303,0510	303,0504	1,97	(+)-taxifolina
		Extracto CP ATO	22,83	303,0510	303,0509	0,44	(+)-taxifolina
7	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	CP - x<50 micras	23,75	303,0510	303,0505	1,61	(-)-taxifolina
		Extracto CP	24,08	303,0510	303,0505	1,67	(-)-taxifolina
		Extracto CP ATO	23,87	303,0510	303,0508	0,66	(-)-taxifolina
8	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	CP - x<50 micras	- - -	301,0354	n.d.	n.d.	- - -
		Extracto CP	32,37	301,0354	301,0352	0,62	Quercetina
		Extracto CP ATO	32,21	301,0354	301,0352	0,69	Quercetina
9	C ₁₉ H ₂₂ O ₅	CP - x<50 micras	30,44 ⁽¹⁾	329,1394	329,1392	0,69	4-[3-hidroximetil-5-(3-hidroxiopropil)-2,3-dihidroxi-benzofuran-2-il]-2-metoxifenol
		Extracto CP	30,63 ⁽¹⁾	329,1394	329,1398	0,94	4-[3-hidroximetil-5-(3-hidroxiopropil)-2,3-dihidroxi-benzofuran-2-il]-2-metoxifenol

		Extracto CP ATO	30,55 ⁽¹⁾	329,1394	329,1391	1,01	4-[3-hidroximetil-5-(3-hidroxiopropil)-2,3-dihidroxi-benzofuran-2-il]-2-metoxifenol
10	C ₂₀ H ₂₆ O ₇	CP - x<50 micras	n.d.	377,1606	n.d.	n.d.	1-[4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-[4-(3-hidroxiopropil)-2-metoxifenoxi]-propà-1,3-diol
		Extracto CP	n.d.	377,1606	n.d.	n.d.	1-[4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-[4-(3-hidroxiopropil)-2-metoxifenoxi]-propà-1,3-diol
		Extracto CP ATO	n.d.	377,1606	n.d.	n.d.	1-[4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-[4-(3-hidroxiopropil)-2-metoxifenoxi]-propà-1,3-diol
11	C ₂₀ H ₂₂ O ₇	CP - x<50 micras	31,76 ⁽¹⁾	373,1293	373,1296	1,32	Pinopalustrin
		Extracto CP	31,98 ⁽¹⁾	373,1293	373,1298	3,23	Pinopalustrin
		Extracto CP ATO	31,87 ⁽¹⁾	373,1293	373,1298	1,82	Pinopalustrin
12	C ₉ H ₁₂	CP - x<50 micras	n.d.	119,0866	n.d.	n.d.	Fenil propano
		Extracto CP	n.d.	119,0866	n.d.	n.d.	Fenil propano
		Extracto CP ATO	n.d.	119,0866	n.d.	n.d.	Fenil propano
13	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	CP - x<50 micras	n.d.	209,0819	n.d.	n.d.	Alcohol sinápico
		Extracto CP	n.d.	209,0819	n.d.	n.d.	Alcohol sinápico
		Extracto CP ATO	n.d.	209,0819	n.d.	n.d.	Alcohol sinápico
14	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	CP - x<50 micras	n.d.	179,0714	n.d.	n.d.	Alcohol coniferílico
		Extracto CP	n.d.	179,0714	n.d.	n.d.	Alcohol coniferílico
		Extracto CP ATO	n.d.	179,0714	n.d.	n.d.	Alcohol coniferílico
15	C ₉ H ₁₀ O ₂	CP - x<50 micras	n.d.	149,0608	n.d.	n.d.	Alcohol p-cumarílico
		Extracto CP	n.d.	149,0608	n.d.	n.d.	Alcohol p-cumarílico
		Extracto CP ATO	n.d.	149,0608	n.d.	n.d.	Alcohol p-cumarílico

Tabla 90. Tabla resumen de los posibles compuestos presentes en la muestra CP y los extractos resultantes de la modificación química de la misma

(1) Se detecta su posible presencia a modo de mezcla de compuestos.

Observaciones:

- Se puede corroborar la presencia de (+)-catequina, (+)-taxifolina, el ácido protocatecuico y la procianidina B2 en la muestra CP, extracto CP y extracto CP ATO.
- Se han indicado como posibles compuestos presentes en las muestras: pinopalustrin, (-)-taxifolina, quercetina, (-)-epicatequina y 4-[3-hidroximetil-5-(3-hidroxipropil)-2,3-dihidroxibenzofuran-2-il]-2-metoxifenol. Su presencia en las muestras debería corroborarse con el ensayo del patrón del compuesto en cuestión.
- Entre las sustancias no tánicas se pueden diferenciar los derivados de la quercetina, flavan-3-oles y los posibles lignanos que se corresponderían con las fórmulas empíricas introducidas en el programa cromatográfico y con la bibliografía sobre éstos. En referencia a las sustancias tánicas, se detectan dímeros de catequina con capacidad curtiente.
- La lignina es un compuesto polifenólico de elevado peso molecular, 10.000 u. Es altamente insoluble, y su presencia en el baño de curtición va en detrimento de la penetración de aquellos compuestos polifenólicos con capacidad curtiente hacia el interior de la piel. En una búsqueda de fracciones solubles de la lignina que resultantes de la extracción de taninos, los resultados han sido negativos: (1) no se detectan m/z superiores a 1.000 y (2) no se detectan las m/z de los monómeros básicos de formación de la lignina (ácido sinápico, ácido coniferílico y ácido p-cumarílico).
- Se podría concluir que el producto de sulfonación empleado en la extracción de taninos no es tan agresivo como el hidróxido sódico y no ha fragmentado la posible lignina presente en el material objeto de estudio (CP) y ésta ha sido eliminada del extracto CP mediante la separación física por filtración.

Conclusiones

La realización de la Tesis cumple con los objetivos establecidos: (1) recuperación de subproductos productos de la explotación forestal del pino (CP, PP y RPP) como fuentes de polifenoles y (2) validación del material CP como producto curtiente/ re-curtiente.

El estudio de recuperación de subproductos (CP, PP y RPP) está desarrollado en el Capítulo 2. Éste se fundamenta en la modificación física y posterior caracterización química de los materiales objeto de estudio. Cabe destacar los aspectos:

- La corteza de pino, la piña y los restos de poda son mayormente materia orgánica (>80%) de ahí que constituyan una fuente de energía en forma de biomasa.
- Se evidencia la influencia del tamaño de partícula en la extracción de taninos. Las fracciones de polvo con menor tamaño de partícula presentan un mayor contenido en polifenoles.
- En el ensayo de determinación semi-cuantitativa relativa de ácidos grasos presentes en las muestras estudiadas, se detectaron compuestos derivados de terpenos y esteroides en las muestras PP y RPP. Algunos de los compuestos identificados coinciden con los detectados en la muestra de resina de pino blanco. Los compuestos eluidos e integrados correspondientes a la muestra de CP son ácidos grasos y alcoholes grasos.
- Ha sido posible la caracterización de polifenoles de las muestras objeto de estudio por cromatografía líquida de alta resolución y separación en fase reversa. Se detectaron determinados cromóforos de taninos catequínicos de los extractos vegetales de quebracho y mimosa comerciales, así como cromóforos de compuestos polifenólicos (procianidina B2, (-)-epicatequina galato, etc.) en las muestras de CP y RPP. Se identificó el monómero de los taninos condensados (catequina) y (+)-taxifolina en la muestra de CP. Los resultados señalan el carácter catequínico de la corteza de pino y de los restos de poda.
- La piña presenta un bajo contenido polifenoles. Se detectan compuestos solubles no tánicos tales como: ácido vanílico, ácido trans-ferúlico, ácido p-cumárico y ácido protocatecuico.
- A la vista de los resultados de los materiales objeto de estudio obtenidos de acuerdo con la norma ISO 14088:2012, la corteza de pino presenta una mayor prospección en el sector del cuero.

Para la validación del material CP como producto curtiente y/o re-curtiente, se han desarrollado los procesos de curtición (Capítulo 3) y re-curtición (Capítulo 4), prototipos de cueros a nivel piloto-industrial (Capítulo 5) y se ha evaluado el impacto ambiental del

proceso de obtención del polvo de CP y el proceso de curtición con polvo de corteza de pino (Capítulo 6). Cabe destacar los siguientes aspectos:

- El punto de mayor penetración del polvo de corteza de pino al interior de la piel, se produce a pH 4 – 4,5.
- El material CP presenta un alto contenido en sustancias insolubles que se acumulan en el baño de curtición y tienden a la deposición superficial en la piel.
- Para el estudio de curtición combinada, se ha escogido un diseño experimental simplex {3,3} con centroides. Se ha estudiado la combinación de polvo de corteza de pino con extractos atomizados de quebracho y mimosa en diferentes concentraciones. La mejor combinación del polvo de CP se produce con extracto de mimosa atomizado en una oferta de 40% y 21,4% respectivamente.
- La formulación de curtición combinada óptima utilizando polvo de corteza de pino se ha escalado a nivel piloto-industrial, así como, un cuero curtido con polvo de CP. Estas no alcanzan las recomendaciones ONUDI en términos de exigencias mínimas de resistencia física y otros ensayos químicos. No obstante, el sector de la marroquinería tiene una amplia gama de productos cuya producción podría llevarse a cabo con cueros vegetales obtenidos con polvo de CP.
- La evaluación ambiental de los sistemas de producción de material de curtiente muestra un menor impacto del proceso de obtención de polvo de CP con respecto al extracto de mimosa atomizado. Este hecho se debe a la extracción y concentración de los taninos de la mimosa y, sobre todo, al impacto asociado al transporte de este material de Sud-África a Europa.
- La evaluación ambiental de los sistemas de curtición muestra un mayor impacto en el proceso de curtición con polvo de CP debido a que se emplea mayor cantidad de agua, y esto supone un incremento de energía para generar el efecto mecánico en los bombos y penetración de los productos en la piel.

Por último, se ha llevado a cabo un estudio de extracción de taninos del material CP (Capítulo 7). Se ha establecido el método de extracción acuoso en presencia de 2% de producto de sulfonación como óptimo. Tras la extracción, separación de fracciones y concentración por atomización, se consigue un extracto CP ATO con un contenido de taninos del 45%, contenido equiparable al de un extracto de mimosa atomizado. En el ensayo por HPLC-DAD-MSD se detecta la necesidad de purificar el extracto para acabar de eliminar parte de las sustancias insolubles remanentes en el extracto atomizado.

Recomendaciones

Durante el desarrollo de la Tesis se han detectado diversos aspectos del extracto CP ATO que se podrían mejorar:

- Clarificación del extracto líquido mediante la intervención de ácido oxálico, el cual jugaría un factor determinante en el blanqueamiento del extracto y al mismo tiempo actuar como secuestrante de iones metálicos, evitando así la posible aparición de manchas en el cuero semi-elaborado.
- En los ensayos por HPLC-DAD-MSD muestran que el extracto CP ATO no es puro, sino que hay moléculas que no corresponden a compuestos derivados de catequina. Estas impurezas no han sido identificadas en este trabajo, pero, se podrían caracterizar y purificar el extracto CP eliminando las sustancias no deseadas.
- Mejora del producto curtiente final a través de la modificación física por medio de una mezcla con polifosfatos, por ejemplo, el tripolifosfato sódico que jugaría un factor como dispersante y al mismo tiempo estabilizante de la piel.

Por otro lado, la caracterización de los restos de poda señala un comportamiento catequínico de los taninos, cuya concentración tánica ronda el 5%. Se debería estudiar la recuperación y concentración de los taninos de los restos de poda y su aplicación en la estabilización de la piel.

Bibliografia

- [1] TFL, "Restricted substances in leather," 2017. https://www.tfl.com/media/03-tfl.com-and-intranet/salesfolder/sf_tfl_eco_tec_restricted_substances_in_leather_glo_en.pdf.
- [2] P. Ferreira-Santos, E. Zanuso, Z. Genisheva, C. M. R. Rocha, and J. A. Teixeira, "Green and sustainable valorization of bioactive phenolic compounds from pinus by-products," *Molecules*, vol. 25, no. 12. MDPI AG, Jun. 01, 2020, doi: 10.3390/molecules25122931.
- [3] O. Yesil-Celiktas, F. Otto, and H. Parlar, "A comparative study of flavonoid contents and antioxidant activities of supercritical CO₂ extracted pine barks grown in different regions of Turkey and Germany," *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 229, no. 4, pp. 671–677, 2009, doi: 10.1007/s00217-009-1101-5.
- [4] P. Venugopal, R. Julkunen-Tiitto, K. Junninen, and J. Kouki, "Phenolic compounds in scots pine heartwood: Are kelo trees a unique woody substrate?," *Can. J. For. Res.*, vol. 46, no. 2, pp. 225–233, Nov. 2015, doi: 10.1139/cjfr-2014-0498.
- [5] P. Ferreira-Santos, Z. Genisheva, R. N. Pereira, J. A. Teixeira, and C. M. R. Rocha, "Moderate Electric Fields as a Potential Tool for Sustainable Recovery of Phenolic Compounds from Pinus pinaster Bark," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 9, pp. 8816–8826, May 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b00780.
- [6] R. P. F. F. da Silva, T. A. P. Rocha-Santos, and A. C. Duarte, "Supercritical fluid extraction of bioactive compounds," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 76. Elsevier B.V., pp. 40–51, Feb. 01, 2016, doi: 10.1016/j.trac.2015.11.013.
- [7] D. M. Fradinho *et al.*, "Chemical characterisation of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal," *Ind. Crops Prod.*, vol. 16, no. 1, pp. 23–32, 2002, doi: 10.1016/S0926-6690(02)00004-3.
- [8] I. J. Seabra, R. B. Chim, P. Salgueiro, M. E. M. Braga, and H. C. de Sousa, "Influence of solvent additives on the aqueous extraction of tannins from pine bark: potential extracts for leather tanning," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 93, no. 4, pp. 1169–1182, Apr. 2018, doi: 10.1002/jctb.5478.
- [9] M. de la L. Cádiz-Gurrea, S. Fernández-Arroyo, and A. Segura-Carretero, "Pine bark and green tea concentrated extracts: Antioxidant activity and comprehensive characterization of bioactive compounds by HPLC-ESI-QTOF-MS," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 15, no. 11, pp. 20382–20402, Sep. 2014, doi: 10.3390/ijms151120382.
- [10] S. Bianchi, I. Krosiakova, R. Janzon, I. Mayer, B. Saake, and F. Pichelin, "Characterization of condensed tannins and carbohydrates in hot water bark

- extracts of European softwood species,” *Phytochemistry*, vol. 120, pp. 53–61, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.phytochem.2015.10.006.
- [11] L. Chupin, S. L. Maunu, S. Reynaud, A. Pizzi, B. Charrier, and F. Charrier-EL Bouhtoury, “Microwave assisted extraction of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark: Impact of particle size and characterization,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 65, pp. 142–149, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.11.052.
- [12] C. M. R. Rocha *et al.*, “Electric field-based technologies for valorization of bioresources,” *Bioresource Technology*, vol. 254. Elsevier Ltd, pp. 325–339, Apr. 01, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.068.
- [13] Y. S. Park *et al.*, “Antioxidant activity and analysis of proanthocyanidins from pine (*Pinus densiflora*) needles,” *Nutr. Res. Pract.*, vol. 5, no. 4, pp. 281–287, 2011, doi: 10.4162/nrp.2011.5.4.281.
- [14] M. Z. M. Salem *et al.*, “methylated fatty acids from heartwood and bark of *Pinus sylvestris*, *Abies alba*, *Picea abies*, and *Larix decidua*: Effect of strong acid treatment,” *BioResources*, vol. 10, no. 4, pp. 7715–7724, 2015, doi: 10.15376/biores.10.4.7715-7724.
- [15] B. Zywicki, T. Reemtsma, and M. Jekel, “Analysis of commercial vegetable tanning agents by reversed-phase liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry and its application to wastewater,” *J. Chromatogr. A*, vol. 970, no. 1–2, pp. 191–200, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0021-9673(02)00883-X.
- [16] P. Zou *et al.*, “Characterization and bioactivity of polysaccharides obtained from pine cones of *Pinus koraiensis* by graded ethanol precipitation,” *Molecules*, vol. 18, no. 8, pp. 9933–9948, Aug. 2013, doi: 10.3390/molecules18089933.
- [17] G. G. Fady, Bruno; Semerci, Hacer; Vendramin, “Technical guidelines for genetic conservation and use for Aleppo pine (*Pinus halepensis*) and Brutia pine (*Pinus brutia*),” Italia, 2003.
- [18] “*Pinus halepensis* - EUFORGEN European forest genetic resources programme.” <http://www.euforgen.org/species/pinus-halepensis/> (accessed Apr. 04, 2021).
- [19] “Pino carrasco – El medi natural del Bages.” <https://elmedinaturaldelbages.cat/es/species/pino-carrasco-pinus-halepensis-es/> (accessed Apr. 04, 2021).
- [20] A. Ávalos and E. Pérez-Urria, “Metabolismo secundario de plantas,” *Reduca (Biología). Ser. Fisiol. Veg.*, vol. 2, no. 3, pp. 119–145, 2009.
- [21] A. Ramírez and C. Delgadillo, “Efecto de los frutos de *Acacia farnesiana* en la dieta caprina: presencia de compuestos bioactivos y actividad antioxidante de la leche,” 2017.

- [22] J. Santos Ucha, "Formulación y caracterización de adhesivos para tableros de madera empleando taninos de la cáscara de castaña y de la corteza de eucalipto," Universidade de Santiago de Compostela, 2013.
- [23] E. Haslam, *Plant polyphenols*. Cambridge University Press, 1989.
- [24] M. de Perinat, "Lavado del cuero en seco," 2000.
http://www.edym.net/Confeccion_en_piel_gratis/part03/lecc14/capitulo_1402c3.html (accessed Apr. 05, 2021).
- [25] M. Black, M. Canova, S. Rydin, B. Maria Scalet, S. Roudier, and L. Delgado Sancho, *Documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) para el curtido de cueros y pieles*. 2013.
- [26] "Perspective on Leather | ICT Leather." <https://leathercouncil.org/introduction-to-leather/perspective-on-leather-its-place-in-the-world/> (accessed Apr. 05, 2021).
- [27] "Shortage of raw materials for EU tanners - Euroleather." <https://www.euroleather.com/news/latest/98-shortage-of-raw-materials-for-eu-tanners> (accessed Apr. 05, 2021).
- [28] "European leather industry - Euroleather." <https://www.euroleather.com/about-us/european-leather-industry> (accessed Apr. 05, 2021).
- [29] "Original | ITALPROGETTI SPA | Divisione Tannery." <https://tannery.italprogetti.it/original/> (accessed Apr. 05, 2021).
- [30] *Aplicaciones del manual media a sectores industriales. Sector Curtido de pieles animales*. Madrid: Escuela de Organización Industrial, 1997.
- [31] *Curtición vegetal*. Bleicherweg, Zurich: Tanning Extract Producers Federation.
- [32] F. Montero, Gregorio; Mayor, Ana; Pascual, Adrián; Rodríguez, Ed., *La situación de los bosques y el sector forestal en España*, Sociedad E. Louzirán (Pontevedra), 2013.
- [33] M. Lída, M. Holčapek, T. Řezanka, and N. Kabátová, "High-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry and gas chromatography-flame ionization detection characterization of Δ^5 -polyenoic fatty acids in triacylglycerols from conifer seed oils," *J. Chromatogr. A*, vol. 1146, no. 1, pp. 67–77, 2007, doi: 10.1016/j.chroma.2007.01.122.
- [34] W. Höll and S. Priebe, "Speicherlipide im Stamm- und Wurzelholz von *Tilia cordata* Mill. von der Winterruhe zur Wachstumsphase," *Holzforschung*, vol. 39, no. 1, pp. 7–10, Jan. 1985, doi: 10.1515/hfsg.1985.39.1.7.

- [35] P. Duran, "Aceites y grasas," *Analíticos en Aliment. Métodos Of. análisis.*, pp. 1–82, 1999.
- [36] C. . Allinger, N.L; Cava, M.P; De Jongh, D.C.; Johnson, C.R.; Lebel, N.A.; Stevens, *Química orgánica*. Barcelona: Ed. Reverté, 1971.
- [37] B. Amri, I.; Gargouri, S.; Hamrouni, L.; Jamoussi, "Chemical composition, phytotoxic and antifungal activities of Pinus pinea essential oil," *J. Pest. Sci.*, vol. 85, pp. 199–207, 2012.
- [38] E. Melo, R; Matamala, L.; Chassin-Trubert, L.; Hermosilla, R.; Lyon, *Estudio de Extractos tánicos nacionales*. Concepción: Corporación de Fomento de la Producción, 1974.
- [39] L. Chupin, S. L. Maunu, S. Reynaud, A. Pizzi, B. Charrier, and F. Charrier-EL Bouhtoury, "Microwave assisted extraction of maritime pine (Pinus pinaster) bark: Impact of particle size and characterization," *Ind. Crops Prod.*, vol. 65, pp. 142–149, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.11.052.
- [40] S. Sorolla *et al.*, "Study of the qualitative and semi-quantitative analysis of grape seed extract by HPLC," *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, vol. 113, no. 3, pp. 88–93, 2018.
- [41] E. M. H. P. Mateus, "Characterization of Pinus spp. needles by gas chromatography and mass spectrometry: Application to plant-insect interactions," pp. 1–322, 2008, [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10362/1979>.
- [42] J. Soler i Solé, *Procesos de curtidos*. [Igalada] : Consorci Escola Tècnica d'Igalada, 2008.
- [43] A. D. Covington, *Tanning chemistry: The Science of Leather*. Great Britain: RSC Publishing, 2009.
- [44] J. Redwa, "Dyeing of silk using natural dyes extracted from local plants," *Int. J. Sci. Eng. Res.*, vol. 5, no. 11, pp. 809–818, 2014.
- [45] "Alertan sobre la tala indiscriminada de quebracho | El Federal | Conciencia Colectiva." <https://www.elfederal.com.ar/alertan-sobre-la-tala-indiscriminada-de-quebracho/> (accessed Jul. 10, 2021).
- [46] "Quebracho Colorado, el árbol forestal argentino que era desconocido para la ciencia | CONICET." <https://www.conicet.gov.ar/quebracho-colorado-el-arbol-forestal-argentino-que-era-desconocido-para-la-ciencia/> (accessed Jul. 10, 2021).
- [47] A. G. Zarrilli, "Transformaciones ambientales y producción agroforestal: El Gran Chaco Argentino en el siglo XX," *Rev. História Debates e Tendências*, vol. 16, no.

- 1, Aug. 2016, doi: 10.5335/HDTV.16N.1.6253.
- [48] A. Jorge, T. Sebastián, and G. Ruben, "Diagnóstico ambiental del chaco argentino." Dirección de Conservación del Suelo y Lucha contra la Desertificación, 2004.
- [49] J. Soler i Solé, *Procesos de curtidos*. Igualada: Consorci Escola Tècnica d'Igualada, 2002.
- [50] A. Bacardit, J. Díaz, C. Casas, and L. Ollé, "Low carbon products to design innovative leather processes. Part III: Optimization of an eco-friendly formulation using Tara," *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, vol. 110, no. 9, pp. 302–309, 2015.
- [51] M. Font, J.; Rius, A.; Marsal, A.; Hauber, C.; Tommaselli, "Prevention of chromium (VI) formation by improving the tannery processes," 2006.
- [52] A. Palop, R; Ballús, O.; Manich, A.M; Marsal, "Leather ageing and hexavalent chromium formation as a functional of the fatliquoring agent. Part III: Interaction with synthetic and vegetable retanning agents," *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, vol. 94, no. 4, pp. 70–76, 2010.
- [53] C. Devikavathi, G.; Suresh, S; Rose, C.; Murahidharan, "Prevention of carcinogenic Cr (VI) formation in leather - A three pronged approach for leather products," *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 21, pp. 7–13, 2014.
- [54] "Planes y Programas." <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/Planes-y-Programas.aspx> (accessed Apr. 06, 2021).
- [55] AENOR, "UNE EN ISO 14040. Gestión medioambiental. Análisis del Ciclo de Vida. Principios y Marco de Referencia," Madrid, 2006.
- [56] J. . Hernes, P.J; Hedges, "Tannin signatures of barks, needles, leaves, cones and wood at the molecular level," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 68, pp. 1293–1307, 2004.
- [57] A. Arbenz and L. Avérous, "Green Chemistry CRITICAL REVIEW Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures," 2015, doi: 10.1039/c5gc00282f.
- [58] E. D. Gómez Orozco, "Comparación del porcentaje de extracto tánico de la corteza y de la madera de encino (*Quercus tristis* Liebm) proveniente de un bosque natural," 2004.
- [59] R. . Foo, LY.; McGraw, GW.; Hemingway, "Condensed tannins: preferential substitution at the interflavanoid bond by sulphite ion," *J Chem. Soc. Chem. Commun*, vol. 12, pp. 672–673, 1983.

- [60] O. López-fernández, R. Domínguez, M. Pateiro, P. E. S. Munekata, G. Rocchetti, and J. M. Lorenzo, "Determination of polyphenols using liquid chromatography–tandem mass spectrometry technique (LC–MS/MS): A review," *Antioxidants*, vol. 9, no. 6, pp. 1–27, 2020, doi: 10.3390/antiox9060479.
- [61] V. Verardo, D. Arráez-Román, A. Segura-Carretero, E. Marconi, A. Fernández-Gutiérrez, and M. F. Caboni, "Determination of free and bound phenolic compounds in buckwheat spaghetti by RP-HPLC-ESI-TOF-MS: Effect of thermal processing from farm to fork," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 14, pp. 7700–7707, 2011, doi: 10.1021/jf201069k.
- [62] M. de la L. Cádiz-Gurrea, S. Fernández-Arroyo, and A. Segura-Carretero, "Pine bark and green tea concentrated extracts: Antioxidant activity and comprehensive characterization of bioactive compounds by HPLC-ESI-QTOF-MS," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 15, no. 11, pp. 20382–20402, 2014, doi: 10.3390/ijms151120382.
- [63] K. Sinkkonen, J.; Karonen, M.; Liimantainen, J.; Pihlaja, "Spectral Assignments and Reference Data. Lignans from the bark extract of *Pinus sylvestris* L.," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 44, pp. 633–636, 2006, doi: 10.1002/mrc.1780.
- [64] *II Symposium Internacional de curtición vegetal*. Escuela Superior de Tenerife Igualada, 1990.

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición química/nutricional de los subproductos del pino [2]	3
Tabla 2. Establecimiento de nomenclatura simple para los subproductos de la explotación forestal del pino	17
Tabla 3. Tabla resumen de los reactivos químicos empleados en el ensayo.....	19
Tabla 4. Condiciones cromatográficas	22
Tabla 5. Rampa gradual de trabajo	22
Tabla 6. Condiciones del análisis por HPLC	24
Tabla 7. Resumen de los patrones analizados por HPLC en fase inversa con las condiciones descritas en el apartado 2.2.4.2 Condiciones cromatográficas	26
Tabla 8. Resultados de los análisis de humedad, cenizas y sustancias extraíbles con diclorometano	26
Tabla 9. Detalle de los compuestos identificados en la muestra CP.....	29
Tabla 10. Detalles de cada pico identificado en la muestra PP	31
Tabla 11. Detalles de cada pico identificado en la muestra RPP	34
Tabla 12. Detalles de cada pico identificado en la muestra de resina de pino blanco..	36
Tabla 13. Resultados de la composición de las muestras CP, PP y RPP trituradas según ISO 14088:2012	38
Tabla 14. Resultados de los análisis por el método de campana para cada intervalo de tamaño de partículas.....	39
Tabla 15. Resultados de los diferentes productos que componen la muestra CP dependiendo del tamaño de partícula	41
Tabla 16. Picos identificados del cromatograma obtenido por HPLC-UV de la corteza triturada.....	44
Tabla 17. Tabla resumen de los compuestos identificados en la muestra de piña 250<x<100 µm	46
Tabla 18. Tabla resumen de los compuestos identificados de la muestra de restos de poda 500<x<250 µm	48
Tabla 19. Tabla resumen del corte transversal de la piel y del estado del poro en función del pH de curtición	53
Tabla 20. Tabla resumen con los diferentes grados de penetración del polvo de corteza de pino en función del pH de trabajo	53
Tabla 21. Formulación de curtición vegetal con polvo de corteza de pino	55
Tabla 22. Diseño experimental simplex {3,3} definido	58
Tabla 23. Formulación de curtición del diseño experimental simplex {3,3}.....	59

Tabla 24. Resultados de los parámetros analizados del baño de curtición con polvo de corteza de pino	61
Tabla 25. Resultados de los ensayos físicos realizados en la piel crust vegetal de polvo de corteza de pino	62
Tabla 26. Resultados de los parámetros físicos analizados de cada una de las pruebas del diseño experimental	63
Tabla 27. Tabla de efectos estimados del modelo completo para la resistencia a la tracción	63
Tabla 28. Tabla ANOVA para la resistencia a la tracción.....	64
Tabla 29. Tabla de efectos estimados del modelo completo para la elongación.....	65
Tabla 30. Tabla ANOVA para la elongación.....	66
Tabla 31. Tabla de efectos estimados del modelo completo para la temperatura de contracción	67
Tabla 32. Tabla ANOVA para la temperatura de contracción.....	67
Tabla 33. La combinación de curtientes en cantidad para la obtención del parámetro Temperatura de contracción optimizado.....	68
Tabla 34. Tabla de efectos estimados del modelo completo para la blandura	69
Tabla 35. Tabla ANOVA para la blandura	69
Tabla 36. La combinación de curtientes en cantidad para la obtención del parámetro Blandura optimizado	70
Tabla 37. Tabla de efectos estimados del modelo completo para el Datacolor.....	71
Tabla 38. Tabla ANOVA para el Datacolor.....	72
Tabla 39. Fórmula de curtido wet-white.....	76
Tabla 40. Proceso de re-curtición sobre sustrato wet-white.....	78
Tabla 41. Proceso de re-curtición sobre sustrato piel vegetal.....	80
Tabla 42. Proceso de re-curtición sobre sustrato piel cromada	83
Tabla 43. Resultados parámetros físicos de la re-curtición sobre sustrato piel wet-white	84
Tabla 44. Tabla resumen de resultados de los parámetros analizados en los baños de la re-curtición sobre sustrato wet-white	85
Tabla 45. Resultados parámetros físicos de la re-curtición sobre sustrato piel vegetalizado.....	86
Tabla 46. Resultados de los ensayos realizados en el baño de curtición con corteza de pino.....	87
Tabla 47. Resultados de los diferentes procesos de re-curtido sobre sustrato curtido con polvo de corteza de pino	87

Tabla 48. Resultados parámetros físicos de la re-curtición sobre sustrato piel cromado	88
Tabla 49. Resultados de los diferentes procesos de re-curtido sobre sustrato piel cromado.....	89
Tabla 50. Formulación de curtición vegetal convencional con mimosa y quebracho...	92
Tabla 51. Fórmula de curtición combinada de extracto de mimosa y polvo de corteza de pino	95
Tabla 52. Formulación de post-curtición de la piel curtida por el método tradicional .	96
Tabla 53. Fórmula 100% polvo de corteza de pino	99
Tabla 54. Tabla resumen de la evaluación organoléptica.....	101
Tabla 55. Resultados de los ensayos realizados sobre la piel curtida con los extractos de mimosa y quebracho atomizados.....	101
Tabla 56. Resultados de los ensayos realizados sobre la piel curtida con los extractos de mimosa atomizada y polvo de corteza de pino.....	102
Tabla 57. Resultados de los ensayos físico-químicos y de solideces realizados en piel curtida convencional	103
Tabla 58. Resultados de los parámetros analizados en los baños residuales de curtición convencional.....	104
Tabla 59. Resultados del ensayo químico del baño de curtición convencional de acuerdo con la norma ISO 14088	104
Tabla 60. Resultados de los ensayos físico-químicos y solideces realizados en piel curtida 100% polvo de corteza	105
Tabla 61. Recomendaciones de calidad de ONUDI para cueros de guarnicionería, marroquinería y tapicería	106
Tabla 62. Evaluación de los resultados obtenidos para los cueros en crust respecto a la recomendación ONUDI para cueros vegetales	107
Tabla 63. Resultados de los parámetros analizados en los baños residuales del proceso para la obtención del cuero en crust con polvo de corteza de pino.....	108
Tabla 64. Resultados del ensayo químico del baño de curtición convencional de acuerdo con la norma ISO 14088	109
Tabla 65. Descripción de las categorías de impacto	119
Tabla 66. Registro de entradas y salidas del sistema productivo de polvo de corteza	120
Tabla 67. Contribución de flujos en el impacto del proceso productivo del polvo de corteza	121
Tabla 68. Registro de entradas y salidas del sistema productivo de mimosa atomizada	123
Tabla 69. Contribución de los flujos del sistema productivo del extracto de mimosa atomizado	124

Tabla 70. Formulació de curtició combinada de polvo de CP con extracto de mimosa atomizado	126
Tabla 71. Formulació convencional.....	126
Tabla 72. Registro de entradas y salidas del sistema productivo de pieles con polvo de CP y extracto de mimosa atomizado	129
Tabla 73. Registro de entradas y salidas del sistema productivo de pieles convencionales	129
Tabla 74. Valores de impacto en las diferentes categorías estudiadas para los procesos de producción de polvo de CP y extracto de mimosa atomizada y la reducción de impacto que se deduce	130
Tabla 75. Valores de impacto en las diferentes categorías estudiadas para el proceso de curtición con polvo de corteza de pino y extracto de mimosa atomizado y el incremento del impacto que se le supone	133
Tabla 76. Descripción de las variables correspondientes a la prueba 1	142
Tabla 77. Descripción de variables correspondientes a la prueba 2	143
Tabla 78. Resultados de las fracciones resultantes del proceso de extracción y separación mediante el filtro Buchner	145
Tabla 79. Evolución del estudio de extracción con aditivo 1.....	146
Tabla 80. Tabla comparativa de los resultados obtenidos a diferentes temperaturas	147
Tabla 81. Tabla comparativa de los resultados obtenidos a diferentes concentraciones	147
Tabla 82. Tabla comparativa de los resultados de los extractos resultantes por extracción secuencial en una misma muestra.....	148
Tabla 83. Tabla resumen de los resultados obtenidos en el ensayo EN ISO 14088:2012 para las muestras de extracto de corteza de pino extraídas en el reactor presurizado.	152
Tabla 84. Condiciones establecidas para la atomización del extracto CP.....	152
Tabla 85. Valores promedio del consumo de extracto de corteza de pino diluido, cantidad de extracto atomizado en polvo resultante y el tiempo necesario para su obtención.....	153
Tabla 86. Resultados del ensayo ISO 14088:2012 para el extracto de corteza de pino atomizado	154
Tabla 87. Compuestos polifenólicos presentes en extractos vegetales	155
Tabla 88. Caracterización del equipo empleado en el ensayo por Introducción directa	156
Tabla 89. Programa cromatográfico para las muestras a ensayar.....	158
Tabla 90. Tabla resumen de los posibles compuestos presentes en la muestra CP y los extractos resultantes de la modificación química de la misma	161
Tabla 91. Puntos representados en la recta de calibrage del ácido vanílico	192

Tabla 92. Puntos representados en la recta de calibrage del ácido trans-ferúlico.....	193
Tabla 93. Puntos representados en la recta de calibrage del ácido protocatecuico....	195
Tabla 94. Puntos representados en la recta de calibrage del ácido p-cumárico	196
Tabla 95. Puntos representados en la recta de calibrage de la (+)-catequina	198
Tabla 96. Puntos representados en la recta de calibrage de la Procianidina B2.....	199
Tabla 97. Puntos representados en la recta de calibrage de la (+)-Taxifolina.....	201
Tabla 98. Registro en la librería espectral de los picos más importantes del Quebracho ATO	209
Tabla 99. Registro en la librería espectral de los picos más importantes de Mimosa ME	211
Tabla 100. Registro en la librería espectral de los picos más importantes de Mimosa ME.....	212
Tabla 101. Distribución de taninos catequínicos de Mimosa ME y Mimosa Clarotan con respecto al tiempo de retención	213
Tabla 102. Listado de productos químicos empleados en el estudio de la curtición ..	214
Tabla 103. Resultados obtenidos del ensayo de determinación de los polifenoles presentes en las muestras por HPLC-DAD.....	215
Tabla 104. Estudio de la influencia de la temperatura en la extracción mediante el ensayo HPLC-DAD.....	216
Tabla 105. Estudio de la influencia de la concentración de Na ₂ S ₂ O ₅ en la extracción mediante el ensayo HPLC-DAD.....	217
Tabla 106. Tabla resumen de los productos comerciales para la realización del estudio	218
Tabla 107. Curtición vegetal con extracto de corteza de pino diluido	219
Tabla 108. Resultados de los ensayos físicos y de solidez realizados a la piel curtida con E-CP.....	220
Tabla 109. Tabla resumen del caudal (mL/min) en función del % Pump.....	223
Tabla 110. Tabla resumen del caudal (mL/min) en función del % Pump.....	224
Tabla 111. Número Nozzle cleaner y el tiempo transcurrido entre limpiezas	224
Tabla 112. Establecimiento de los parámetros para la deshidratación del producto .	225

Índice de Figuras

Figura 1. Pino Carrasco (<i>Pinus halepensis</i>) [19]	2
Figura 2. Taninos hidrolizables (ácido gálico y ácido elágico) y monómeros de taninos condensados (catequina y galatocatequina) [21]	4
Figura 3. Estructuras de los componentes principales de las dos familias de taninos hidrolizables [22]	5
Figura 4. Ésteres de ácido hexahidroxidifénico (A); Ácido hexahidroxidifénico (B); Ácido elágico (C) [22]	6
Figura 5. Estructuras de los cuatro dímeros principales de las procianidinas [22]	7
Figura 6. Enlace entre el colágeno y el tanino [24]	8
Figura 7. Etapas del proceso productivo del cuero (curtición con cromo)	10
Figura 8. Industria de la piel europea 2020 [28]	14
Figura 9. Bombos de propileno [29]	15
Figura 10. Extracción sólido-líquido (söxhlet) de las muestras	20
Figura 11. Tamizadora analítica	23
Figura 12. Espectro ultravioleta de dos patrones de polifenoles.	25
Figura 13. Espectro ultravioleta de dos muestras comerciales.	25
Figura 14. Cromatograma CG-MSD de los ácidos grasos de la muestra CP	28
Figura 15. Cromatograma de ácidos grasos de la muestra PP	30
Figura 16. Cromatograma de ácidos grasos de la muestra RPP	33
Figura 17. Cromatograma de ácidos grasos de resina de pino blanco	35
Figura 18. Enrase de las soluciones acuosas de las muestras CP, PP y RPP	37
Figura 19. Pesaje de los sólidos remanentes del secado de 24 horas	38
Figura 20. Cromatograma obtenido por HPLC-DAD de la muestra CP triturada	43
Figura 21. Cromatograma obtenido por HPLC-DAD de la muestra PP triturada	43
Figura 22. Cromatograma obtenido por HPLC-DAD de la muestra RPP triturada	43
Figura 23. Cromatograma de la piña 250<x<100 µm (106 g/L)	46
Figura 24. Cromatograma de los restos de poda 500>x>250 µm (42 g/L)	47
Figura 25. Solapamiento de los cromatogramas correspondientes a diferentes intervalos de tamaño de partícula de CP: x<50 µm (verde claro); 50<x<100 µm (azul cielo); 100<x<250 µm (negro); 250<x<500 µm (lila); 500 µm<x<1mm (azul oscuro) ...	48
Figura 26. Solapamiento de los cromatogramas correspondientes a diferentes intervalos de tamaño de partícula de PP: 50<x<100 µm (negro); 100<x<250 µm (azul oscuro); 250<x<500 µm (verde claro); 500µm<x<1mm (verde oscuro)	49

Figura 27. Solapamiento de los cromatogramas correspondientes a diferentes intervalos de tamaño de partícula de RPP: 50<x<100 µm (negro); 100<x<250 µm (azul claro); 250<x<500 µm (verde claro); 500µm<x<1mm (azul oscuro)	49
Figura 28. Aspecto de las pruebas experimentales de curtición con polvo de corteza de pino	52
Figura 29. Piel curtida con polvo de corteza de pino	57
Figura 30. Diseño experimental simplex {3,3} con centroides. Valores descodificados	58
Figura 31. Primeras seis pruebas del diseño experimental	60
Figura 32. Repetición de las pruebas 4 y 5. Realización de las pruebas restantes	60
Figura 33. Muestras de piel wet-white re-curtida con tara (izda.) y piel wet-white con polvo de corteza de pino (der.)	78
Figura 34. Piel curtida con polvo de corteza y re-curtida con polvo de corteza de pino (flor, izda superior; carne, izda inferior); Piel curtida con polvo de corteza y re-curtida con polvo de tara (flor, der. Superior; carne, der. Inferior)	81
Figura 35. Aplicación de una formulación de re-curtición sobre substrato piel cromado	83
Figura 36. Piel curtida con extractos vegetales de mimosa y quebracho.....	93
Figura 37. Aspecto de la muestra de piel curtida con mimosa atomizada y polvo de corteza de pino	95
Figura 38. Cuero en crust resultante de una curtición con extractos vegetales comerciales, tintura y engrase	97
Figura 39. Aspecto de la piel curtida con polvo de corteza de pino	100
Figura 40. Cinturón y estuche fabricados con el cuero acabado curtido con 100% pino	108
Figura 41. Ciclo de vida de un producto.....	113
Figura 42. Fases de un ACV de acuerdo a ISO 14040	114
Figura 43. Diagrama de flujo del proceso de obtención de polvo de corteza para la curtición vegetal	119
Figura 44. Diagrama de flujo del proceso de obtención de extracto de mimosa atomizado	122
Figura 45. Diagrama de flujo del proceso de curtición con polvo CP y extracto de mimosa atomizado	127
Figura 46. Diagrama de flujo del proceso de curtición convencional.....	128
Figura 47. Vía de reacción con catequina, aplicable en taninos condensados [57]	138
Figura 48. Resumen de las reacciones químicas de los taninos heterocíclicos [57]....	139
Figura 49. Degradación de los taninos en catequinas y antocianinas	140
Figura 50. Autocondensación ácida de la hidrólisis de los taninos heterocíclicos [57]	140

Figura 51. Autocondensación alcalina [57]	141
Figura 52. Reordenamiento en la catequina [57]	141
Figura 53. Procedimiento operativo para la optimización del proceso de obtención de taninos	142
Figura 54. Proceso de extracción y separación de fracciones mediante filtración.....	143
Figura 55. Separación mediante filtro Buchner de las fracciones resultantes de la extracción de taninos mediante la intervención con aditivo 1	144
Figura 56. Separación mediante filtro Buchner de las fracciones resultantes de la extracción de taninos mediante la intervención con aditivo 2	144
Figura 57. Ensayo para la determinación de taninos de acuerdo con la ISO 14088:2012. Fracción líquida y sólida de la extracción con aditivo 2 (izq); Fracción líquida y sólida de la extracción con aditivo 1 (der)	145
Figura 58. Solapamiento de los cromatogramas correspondientes a las pruebas realizadas a diferentes temperaturas (60, 80 y 100°C)	149
Figura 59. Solapamiento de los cromatogramas correspondientes a las pruebas realizadas con diferentes concentraciones (2, 4 y 6 % aditivo 1)	149
Figura 60. Reactor autoclave para la extracción de taninos en escalado piloto	151
Figura 61. Proceso de atomización de extracto CP	152
Figura 62. Materia prima empleada en la extracción de taninos (izq) y el extracto CP ATO (der)	153
Figura 63. Espectro de masas ESI-TOF (-) correspondiente a la muestra de polvo de CP (x<50 micras)	156
Figura 64. Espectro de masas ESI-TOF (-) correspondiente a la muestra de extracto de CP diluido	157
Figura 65. Espectro de masas ESI-TOF (-) correspondiente a la muestra de extracto CP ATO	158
Figura 66. Mecanismo de campana para la determinación de no taninos.....	185
Figura 67. Estructura química del ácido vanílico (izda.) y espectro UV del ácido vanílico (der.)	192
Figura 68. Solapamiento de las diferentes concentraciones de ácido vanílico representadas en la Gráfica 22.....	193
Figura 69. Estructura química del ácido trans-ferúlico (izda.) y espectro UV del ácido trans-ferúlico (der.)	193
Figura 70. Solapamiento de las diferentes concentraciones de ácido trans-ferúlico representadas en la Gráfica 23.....	194
Figura 71. Estructura química del ácido protocatecuico (izda.) y espectro UV del ácido protocatecuico (der.).....	195
Figura 72. Solapamiento de las diferentes concentraciones de ácido protocatecuico representadas en la Gráfica 24.....	196

Figura 73. Estructura química del ácido p-cumárico (izda.) y espectro UV del ácido p-cumárico (der.)	196
Figura 74. Solapamiento de las diferentes concentraciones de ácido protocatecuico representadas en la Gráfica 25.....	197
Figura 75. Estructura química de la (+)-catequina (izda.) y espectro UV de la (+)-catequina (der.)	198
Figura 76. Solapamiento de las diferentes concentraciones de (+)-catequina representadas en la Gráfica 26.....	199
Figura 77. Estructura química de la Procianidina B2 (izda.) y espectro UV de la Procianidina B2 (der.)	199
Figura 78. Solapamiento de las diferentes concentraciones de Procianidina B2 representadas en la Gráfica 27	200
Figura 79. Estructura química de la Taxifolina (izda.) y espectro UV de la Taxifolina (der.)	201
Figura 80. Solapamiento de las diferentes concentraciones de (+)-Taxifolina representadas en la Gráfica 28.....	202
Figura 81. Espectro UV y tiempo de retención de galato de ácido gálico	203
Figura 82. Espectro UV y tiempo de retención de galato de (-)-catequina	203
Figura 83. Espectro UV y tiempo de retención de galato de (-)-epigalocatequina.....	204
Figura 84. Espectro UV y tiempo de retención del (-)-galocatequina.....	205
Figura 85. Espectro UV y tiempo de retención del galato de (-)-epigalocatequina.....	205
Figura 86. Espectro UV y tiempo de retención de la procianidina B1	206
Figura 87. Espectro UV y tiempo de retención de la procianidina A2	207
Figura 88. Espectro UV y tiempo de retención de la procianidina B1	207
Figura 89. Cromatograma de Quebracho ATO (800mg/L)	208
Figura 90. Cromatograma de Mimosa ME (800 mg/L).....	210
Figura 91. Cromatograma de la Mimosa Clarotan	211
Figura 92. Solapamiento de los cromatogramas correspondientes a las extracciones de taninos con producto de sulfonación y ácido fosfórico	215
Figura 93. Aspecto de la piel recién extraída del bombo.....	220
Figura 94. Observación microscópica. Corte transversal (Ampliación x5) (inf)	220
Figura 95. Montaje del sistema de atomización y componentes principales.....	222
Figura 96. Principio de funcionamiento de la alimentación y dispersión de muestras.....	223
Figura 97. Cromatogramas de las muestras en los que se señalan compuestos con peso molecular 577 g/mol	227
Figura 98. Compuesto de 577,135 g/mol en el tiempo de retención 11,7 min aprox.	227
Figura 99. Compuesto de 577,135 g/mol en el tiempo de retención 12,6 min aprox.	228

Figura 100. Cromatogramas de las muestras en los que se señalan compuestos con peso molecular 329 g/mol.....	229
Figura 101. Compuesto de 329,139 g/mol en el tiempo de retención 30,5 min aprox.	229
Figura 102. Compuesto de 373,129 g/mol en el tiempo de retención 31,8 min aprox.	230

Índice de Gráficas

Gráfica 1. Distribución de los compuestos eluidos cromatográficamente de la muestra CP	29
Gráfica 2. Distribución de los compuestos eluidos cromatográficamente de la muestra PP	31
Gráfica 3. Distribución de los compuestos eluidos cromatográficamente de la muestra RPP	34
Gráfica 4. Distribución de los compuestos eluidos cromatográficamente de la muestra de resina de pino	36
Gráfica 5. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en el contenido en taninos en el material CP.....	39
Gráfica 6. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en el contenido en taninos de los materiales PP y RPP.....	40
Gráfica 7. Representación gráfica de la variancia de resultados de cada producto que compone la corteza de pino dependiendo del tamaño de partícula	41
Gráfica 8. Representación gráfica de la función Penetración en función del pH	54
Gráfica 9. Representación gráfica correspondiente a la superficie de respuesta estimada para la Resistencia a la tracción.....	65
Gráfica 10. Representación gráfica correspondiente a la superficie de respuesta estimada para la Elongación.....	66
Gráfica 11. Representación gráfica correspondiente a la superficie de respuesta estimada para la Temperatura de contracción (TC).....	68
Gráfica 12. Superficie de respuesta estimada de contornos para la temperatura de contracción	68
Gráfica 13. Representación gráfica correspondiente a la superficie de respuesta estimada para la Blandura.....	70
Gráfica 14. Superficie de respuesta estimada de contornos para la blandura.....	71
Gráfica 15. Representación gráfica correspondiente a la superficie de respuesta estimada para el Datacolor	72

Gráfica 16. Contribución de las diferentes etapas del proceso de obtención del polvo de CP en las categorías de impacto estudiadas.....	131
Gráfica 17. Contribución de las diferentes etapas del proceso de obtención de extracto de mimosa atomizado en las categorías de impacto estudiadas.....	132
Gráfica 18. Contribución de los productos/energía empleados en el proceso de curtición con polvo de CP y extracto de mimosa atomizado	134
Gráfica 19. Contribución de los productos/energía empleados en el proceso de curtición vegetal convencional.....	135
Gráfica 20. Representación gráfica de la relación Área del pico individual/ Área total integrada respecto a la temperatura	150
Gráfica 21. Representación gráfica de la relación Área del pico individual/ Área total integrada respecto a la concentración	150
Gráfica 22. Representación del Área en función de la concentración de ácido vanílico	192
Gráfica 23. Representación del Área en función de la concentración de ácido transferúlico.....	194
Gráfica 24. Representación del Área en función de la concentración de ácido protocatecuico.....	195
Gráfica 25. Representación del Área en función de la concentración de ácido p-cumárico	197
Gráfica 26. Representación del Área en función de la concentración de (+)-catequina	198
Gráfica 27. Representación del Área en función de la concentración de Procianidina B2	200
Gráfica 28. Representación del Área en función de la concentración de (+)-Taxifolina	201

Anexo 1

Determinación de los compuestos presentes en los extractos vegetales [64]

El análisis comprende la determinación de los porcentajes de sólidos totales, sustancias solubles, sustancias insolubles, no taninos, taninos, humedad y el pH del extracto en solución.

Método de ensayo

- Sólidos totales: Por gravimetría.
- Sustancias solubles: Por gravimetría, previo filtrado con filtro Millipore.
- Sustancias insolubles: Diferencia entre sólidos totales y solubles.
- No taninos: Por gravimetría, después de efectuar una extracción de taninos mediante polvo de piel ligeramente cromado.
- Taninos: Diferencia entre solubles y no taninos.
- Humedad: Por evaporación directamente del extracto sólido y por diferencia de pesada.
- Cenizas: Por calcinación.
- pH diferencial: Empleo del pH-metro.

Material necesario

- 1 matriz de 1000 ml
- 1 vasos de precipitados de 250 ml
- 2 vasos de precipitados de 100 ml
- 1 pipeta de 50 ml
- 1 pipeta de 10 ml
- 1 matraz de 100ml
- 2 – 4 cápsulas de Petri
- 2 – 4 crisoles de porcelana
- 1 vidrio de reloj
- 1 embudo
- 1 mechero Bunsen
- 1 triángulo de tierra refractaria
- 1 mufla
- 1 equipo de filtrado Millipore, modelo OM O41 o similar, con los accesorios necesarios para el filtrado a presión reducida. Se utilizan filtros de tipo HA de 0,4 micrómetros de tamaño de poro (referencia de filtros: MILLIPORE-HAWPO4700).
- 1 estufa
- 1 erlenmeyer de 250 c.c (boca ancha)
- 1 campana de extracción

- 1 tubo capilar en forma de “U” invertida con un brazo más largo que el otro. Diámetro interior= 1mm.
- 1 balanza analítica

Reactivos

- Ácido sulfúrico 2 N
- Ácido clorhídrico concentrado
- Cloruro férrico al 20%
- Polvo de piel ligeramente cromado. Es muy práctico utilizar el polvo de piel Freiberg estandarizado de PILK: “Forschungsinstitut Leder und Kunststoffbahnen”, procedente de Alemania.

Método operativo

Preparación de la solución analítica

- Se disuelven 5,5 g (o los que sean necesarios en función de la riqueza tánica que se prevea) de extracto en agua y se enrasa a 1000mL en un matraz aforado.
- Si se quiere efectuar la disolución de forma rápida, debe emplearse agua hirviendo, transfiriendo a la solución al matraz cuando esté fría. Se recomienda efectuar la disolución con agua fría, teniendo la precaución de agitar la solución durante el tiempo que sea necesario.

Sólidos totales

Para la obtención de los sólidos totales se emplean cápsulas de Petri debidamente lavadas y desecadas en una estufa a 100°C durante una hora, tras la cual se pesa y anota el valor. Se pipetea 50 ml de la solución analítica homogeneizada. Se introduce la cápsula en la estufa a 100°C ± 1°C (procurar no superar los 100°C) hasta alcanzar un peso constante. El periodo habitual son 24 horas. Tras el tiempo establecido, se enfría en un desecador y se pesa posteriormente en una balanza analítica.

Se debe considerar el peso constante de 2 pesadas consecutivas en un intervalo de 1 hora no difieran en más de 2 miligramos.

El valor de los sólidos totales se obtiene por diferencia.

Sustancias solubles

Las sustancias solubles se obtienen por filtración de la solución analítica a través de un filtro de Millipore de 0,45 micrómetros de tamaño de poro mediante una máquina de vacío que ejerza una ligera presión (aproximadamente 0,5 – 0,8 atmosferas) para acelerar el proceso.

Se deben despreciar los primeros 100 ml del filtrado con el fin de eliminar los restos que puedan quedar de la anterior filtración o lavado.

De los 100 o 120 ml filtrados posteriormente, se pipetea 50 ml y se transfieren en una cápsula de Petri tarada. Se introduce la cápsula en la estufa a $100^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ (procurar no superar los 100°C) hasta alcanzar un peso constante. El periodo habitual son 24 horas. Tras el tiempo establecido, se enfría en un desecador y se pesa posteriormente en una balanza analítica.

No taninos

Para la determinación del contenido de NO taninos es necesaria la preparación de campanas de extracción en las cuales se introduce un pellizco de algodón seguido de 7 gramos de polvo de piel. La incorporación de algodón evita la obturación del orificio de salida de la campana con el polvo de piel.

¡NOTA! Se debe procurar una distribución de piel uniforme, ejerciendo una ligera presión con el fin de compactar el polvo de piel y evitar que se desprenda al realizar el montaje posterior.

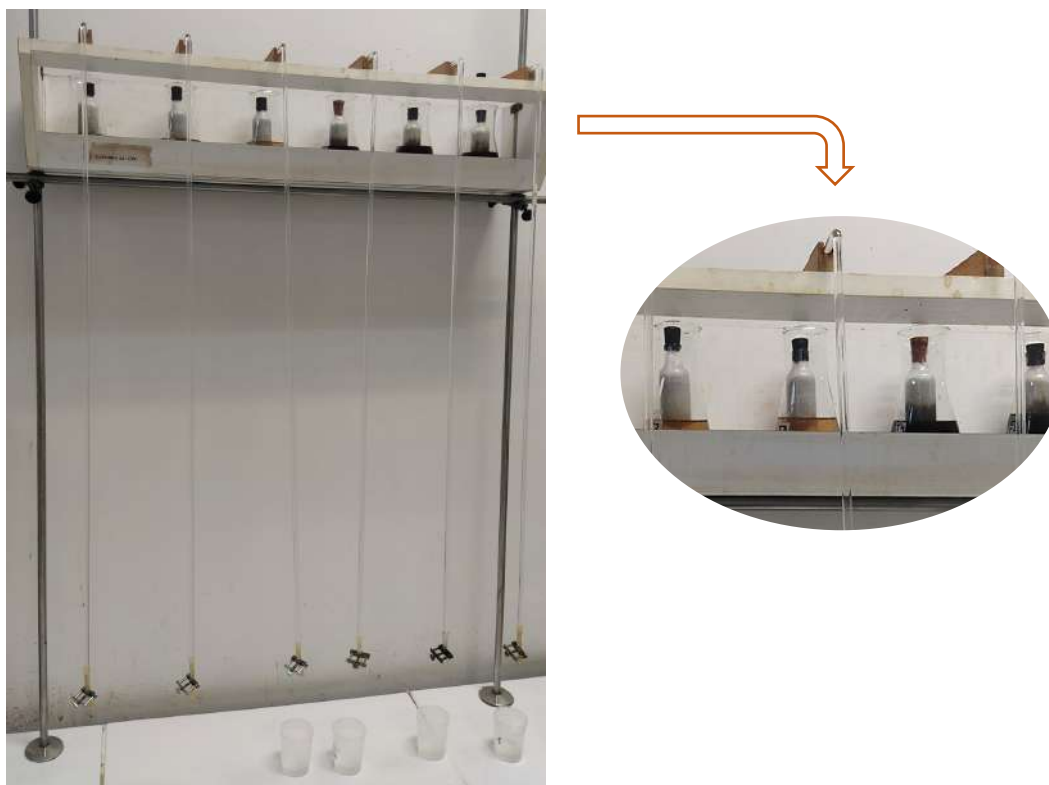


Figura 66. Mecanismo de campana para la determinación de no taninos

La parte superior de la campana (lado donde está situado el algodón) se conecta con el brazo más corto del tubo capilar en forma de “U” (véase Figura 66).

A continuación, la campana se introduce en un erlenmeyer de 250 ml de boca ancha, el cual contiene la solución analítica. Se dejan transcurrir aproximadamente 30 minutos, los cuales permiten una buena impregnación de la piel y el algodón.

Tras la impregnación, se procede a la succión por la parte inferior del tubo de vidrio para iniciar la extracción, la cual continua por si sola. Se debe regular el flujo del capilar, a un goteo de 9 – 10 gotas por minuto.

¡NOTA! Una mala regulación puede desembocar en una bajada de los taninos por el capilar, teniéndose que repetir el análisis. Se desprecian los 30 ml, los cuales se analizan con unas gotas de un indicador de cloruro férrico diluido al 20%, con lo que se descarta la presencia de taninos en la solución que baja por el tubo capilar. La presencia de taninos se observa al viraje de la solución con el indicador anaranjado a un negro.

Los siguientes 50 ml se transfieren a una cápsula de Petri al igual que en los otros apartados para posteriormente introducirse en la estufa hasta alcanzar un peso constante y pesar con balanza analítica.

Taninos

El valor del contenido de taninos se obtiene por diferencia entre el porcentaje de solubles y el porcentaje de no taninos.

Humedad (método directo)

Se pesan unos 2 – 5 gramos de extracto sólido en un crisol previamente desecado y tarado. Se introduce en la estufa a una temperatura de 100°C hasta alcanzar el peso constante y posteriormente desecar y pesar de nuevo.

La diferencia de los pesos da el valor de humedad de la muestra.

Cenizas

Se pesan unos 2 gramos de extracto sólido en un crisol previamente desecado y tarado. Se calienta el crisol mediante la llama de un mechero Bunsen. Dependiendo de si se requiere o no el contenido de sulfatos, se añaden 3 gotas de sulfúrico concentrado en las muestras quemadas y ligeramente enfriadas. Se vuelve a quemar durante un par de minutos y se introduce el crisol en la mufla primero a 500°C y posteriormente a 800°C, desecando y pesando entre operación y operación.

pH

Se determina el pH de la solución analítica mediante el electrodo de vidrio que incorpora el pH-metro, previamente calibrado con tampones de pH 7 y 4.

Cálculos

Sólidos totales

$$\text{Sólidos totales} = \frac{a \times 1000 \times 1000}{50 \times b} = 2000 \times \frac{a}{b} = A$$

Donde:

a= residuo obtenido en gramos (diferencia de pesada)

b= g de extracto contenidos en la solución analítica

Humedad indirecta

$$\text{Humedad (método indirecto)} = 1 - \% \text{ Sólidos totales}$$

Sustancias solubles

$$\% \text{ Sust. solubles} = 2000 \times \frac{c}{b} = C$$

Donde:

c= g de residuo obtenido de la solución filtrada

Sustancias insolubles

$$\% \text{ Sust. insolubles} = A - C$$

Donde:

A= Porcentaje de sólidos totales

C= Porcentaje de sustancias solubles

No taninos

$$\% \text{ No taninos} = \frac{d \times 1000 \times 100}{50 \times b} = 2000 \times \frac{d}{b} = D$$

Donde:

d= g de residuo obtenido de la solución extraída

b= g de extracto contenidos en la solución analítica

Taninos

$$\% \text{ Taninos} = C - D$$

Donde:

C= porcentaje de sustancias solubles

D= porcentaje de no taninos

Humedad (método directo)

$$\% \text{ Humedad} = \frac{e \times 100}{f}$$

Donde:

e= g de humedad (diferencia de peso)

b= g de extracto puestos en el crisol

Cenizas

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{g \times 100}{h}$$

Donde:

g= g de cenizas (diferencia de peso)

h= g de extracto puestos en el crisol

Observaciones

Nota 1: El uso de soluciones analíticas preparadas con varios días de anticipación, provoca diferencias de un 3 – 4 % en los resultados con respecto a soluciones preparadas de un día para otro. Se debe preparar la solución analítica el mismo día del análisis.

Nota 2: Es conveniente hacer todas las gravimetrías por duplicado y sacar la media de ambos resultados.

Nota 3: La solución analítica debe prepararse de tal modo que:

$$\% \text{ Taninos} \times \text{Pesada inicial del extracto}$$

La concentración de taninos en la solución debe presentar un valor comprendido entre 3,75 y 4,25 g/L. En caso contrario, se debe repetir el análisis tomando una nueva pesada inicial más aproximada.

Cantidades aproximadas de materiales que deben tomarse para el análisis tánico

Maderas, cortezas, frutos, hojas, etc.

Maderas de castaño frescas	50 – 55 g
Madera de castaño seca	38 – 42 g
Madera de quebracho	19 – 21 g
Corteza de encina	35 – 45 g
Corteza de hemlock	32 – 36 g
Corteza de mimosa	10 – 14 g
Corteza de mangle	10 – 12 g
Corteza de pino	30 – 35 g
Mirabolano sin hueso	8 – 10 g
Mirabolano entero	12 – 14 g
Cúpulas de valonea	14 – 15 g
Valonea en briznas	9 – 10 g
Diví-diví	10 – 12 g
Zumaque	15 – 16 g

Extractos curtientes sólidos

Castaño	5,5 g
Zumaque	5,5 g
Mangle	5,5 g
Quebracho natural	5,5 g
Quebracho soluble	5,5 g
Mimosa	5,5 g
Gambier cúbico	12 – 14 g
Gambier en bloque	14 – 16 g

Extractos líquidos

Castaño (30%)	13 – 14 g
Madera de encina	16 g
Mirabolano (25%)	16 g
Zumaque	16 g
Quebracho (natural y soluble)	12 g
Mimosa	11 – 13 g
Hemlock	11 – 13 g
Corteza de pino	13 g
Sulfito de celulosa	16 – 18 g

Baños tánicos de 10 – 13 °Be	30 – 40 g
Baños tánicos de 14 – 16 °Be	25 – 30 g
Baños tánicos de 17 – 19 °Be	20 – 25 g

Anexo 2

Caracterización de los polifenoles comerciales por HPLC-DAD

Los patrones fenólicos son sólidos blanquecinos, que han sido inyectados por cromatografía líquida de alta presión (HPLC) con detección por matriz de diodos (DAD), diodos que son capaces de medir la luz en el rango UV/Vis. El tratamiento de patrones consiste en la pesada de y disolución con 95-100% agua ultrapura (Millipore) y/o 0-5% metanol para facilitar la completa solubilización de los patrones. Para la elaboración de una recta de calibrage, se han realizado diferentes diluciones a partir de las soluciones madre. Las soluciones se filtran con filtros de jeringa de nylon de 0,45 micrómetros y se recogen en viales que se introducen en el cromatógrafo líquido para la separación de los compuestos presentes en la muestra.

El método de adquisición está limitado a la captación del cromatograma a 271nm, longitud en la cual pueden detectarse tanto los taninos hidrolizables como los catequínicos. El método de procesamiento del cromatograma se estableció una amplitud de pico de 15 y umbral de 200.000 para integrar de manera automatizada el pico representado en el cromatograma.

El pico representado en el cromatograma corresponde al polifenol comercial analizado. A este pico le corresponde un espectro UV y un tiempo de retención, el espectro UV se registrada en la librería digital (My library) creada en el curso 19/20.

Se han analizado los siguientes polifenoles no tánicos: ácido vanílico, ácido trans ferúlico, ácido protocatecuico, p-cumárico y (+)-catequina.

Ácido vanílico

El ácido vanílico es un compuesto fenólico comercializado en forma de polvo blanca-amarilla que se utiliza como agente aromatizante. Este compuesto con nºCAS 121-34-6, es un intermedio en la producción de vainillina a partir de ácido ferúlico. Presenta un peso molecular de 168,14 g/mol, se le puede clasificar como **NO TANINO** (< 300g/mol).

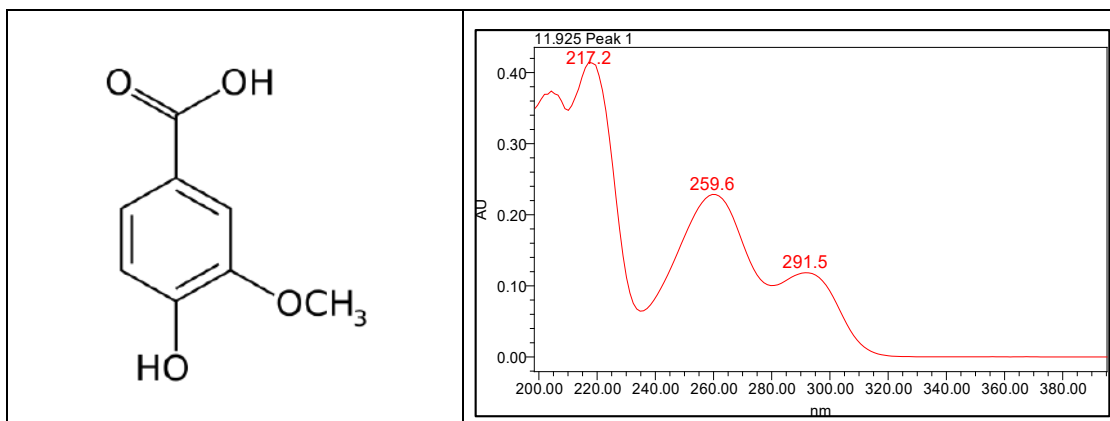
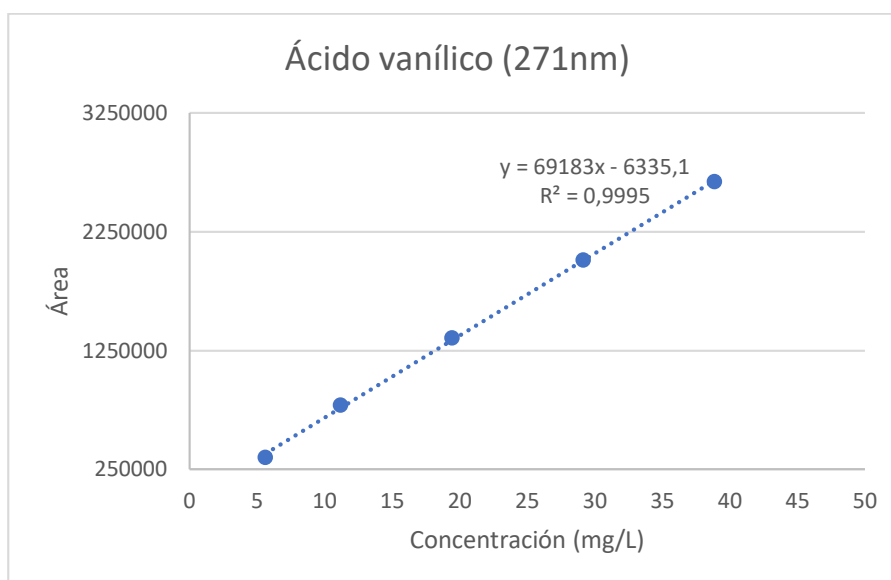


Figura 67. Estructura química del ácido vanílico (izda.) y espectro UV del ácido vanílico (der.)

La recta de calibrage se ha llevado a cabo mediante 5 puntos correspondientes a las siguientes concentraciones del compuesto:

Tiempo de ret. (min)	Concentr. real (mg/L)	Área
12,14	5,59	351.185
12,17	11,17	789.765
11,93	19,42	1.353.915
11,94	29,13	2.009.179
11,95	38,84	2.669.618

Tabla 91. Puntos representados en la recta de calibrage del ácido vanílico



Gráfica 22. Representación del Área en función de la concentración de ácido vanílico

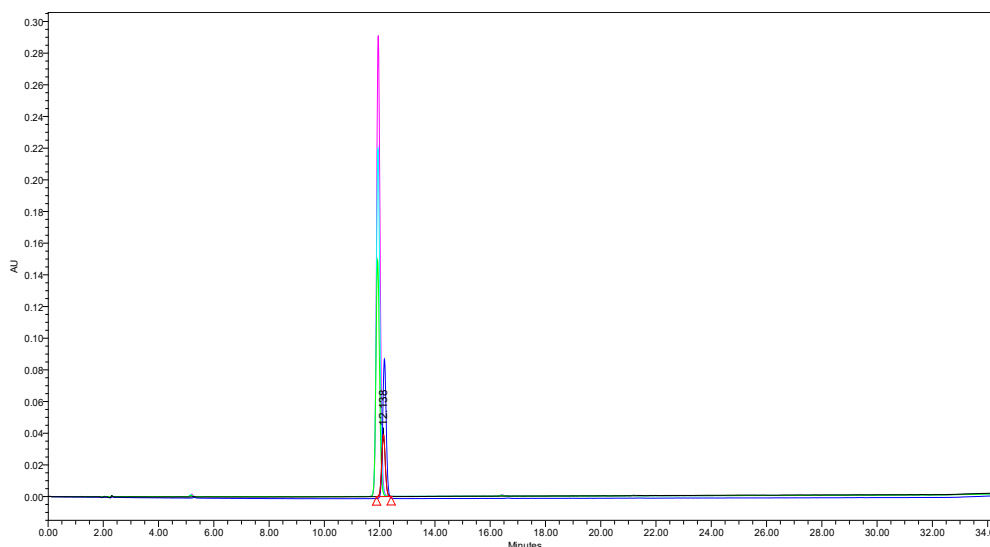


Figura 68. Solapamiento de las diferentes concentraciones de ácido vanílico representadas en la Gráfica 22

Ácido trans-ferúlico

El ácido ferúlico es un compuesto fenólico se encuentra en las paredes celulares de las plantas. Actúa como mecanismo de auto-preservación, se encarga de fortalecer la pared celular, protegiéndola de posibles daños de microbios y la radiación del sol. Este compuesto con n^oCAS 537-98-4 presenta un peso molecular de 194,18 g/mol por lo que se puede clasificar como **NO TANINO** (<300g/mol).

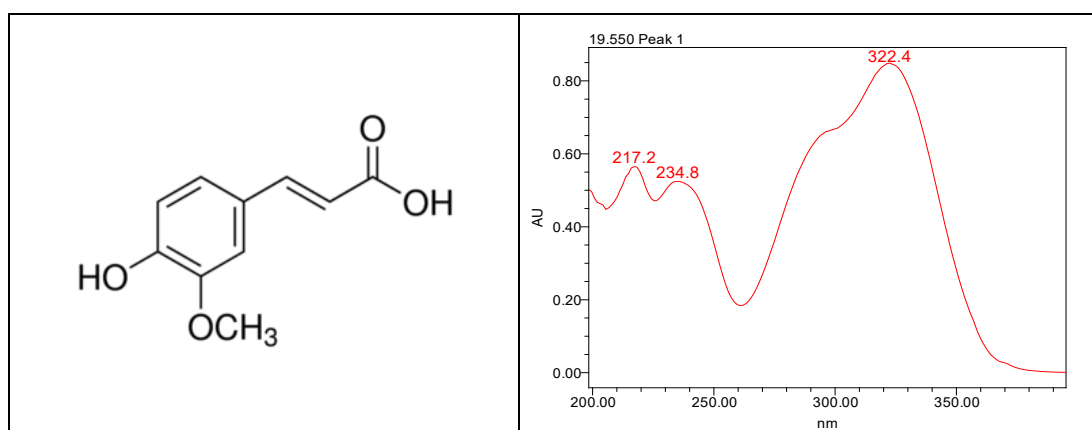
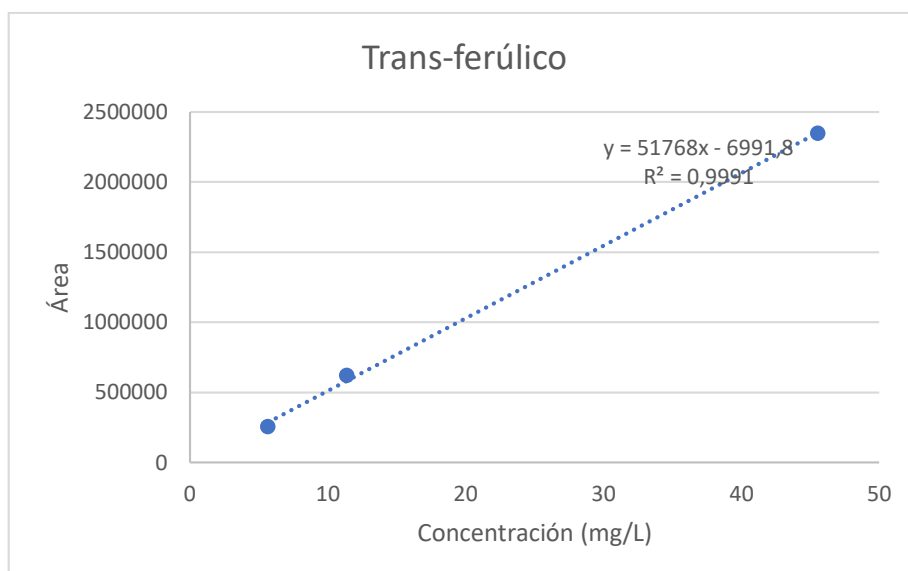


Figura 69. Estructura química del ácido trans-ferúlico (izda.) y espectro UV del ácido trans-ferúlico (der.)

La recta de calibrage se ha llevado a cabo mediante 3 puntos correspondientes a las siguientes concentraciones del compuesto:

Tiempo de ret. (min)	Concentr. real (mg/L)	Área
19,57	5,64	253.774
19,56	11,39	619.012
19,55	45,54	2.345.230

Tabla 92. Puntos representados en la recta de calibrage del ácido trans-ferúlico



Gráfica 23. Representación del Área en función de la concentración de ácido trans-ferúlico

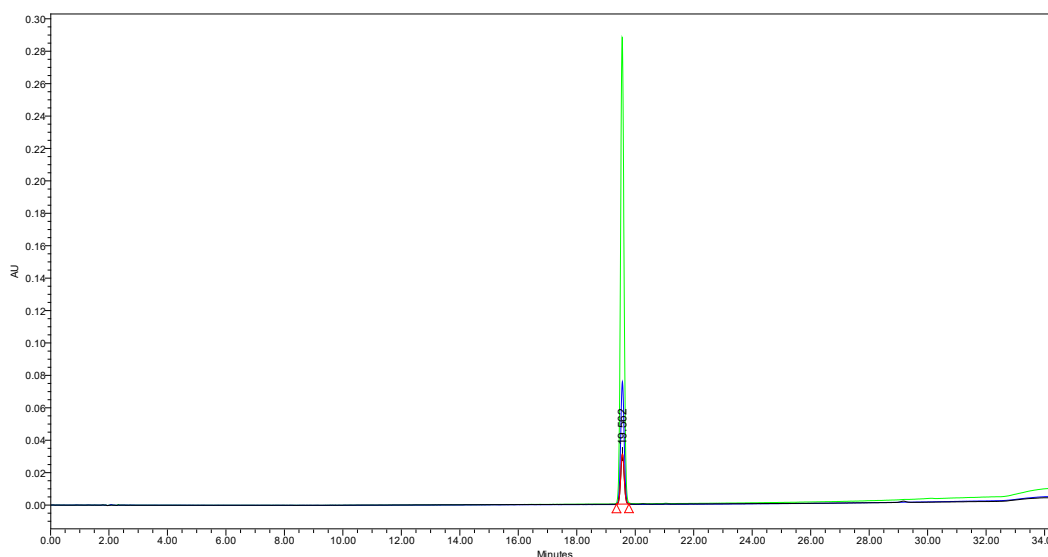


Figura 70. Solapamiento de las diferentes concentraciones de ácido trans-ferúlico representadas en la Gráfica 23

Ácido protocatecuico

El ácido protocatecuico, también conocido como ácido 3,4-dihidroxibenzoico, es un compuesto fenólico comercializado en forma de polvo ligeramente marronoso. Este compuesto con nºCAS 99-50-3, presenta un peso molecular de 154,12 g/mol, se le puede clasificar como **NO TANINO** (< 300g/mol).

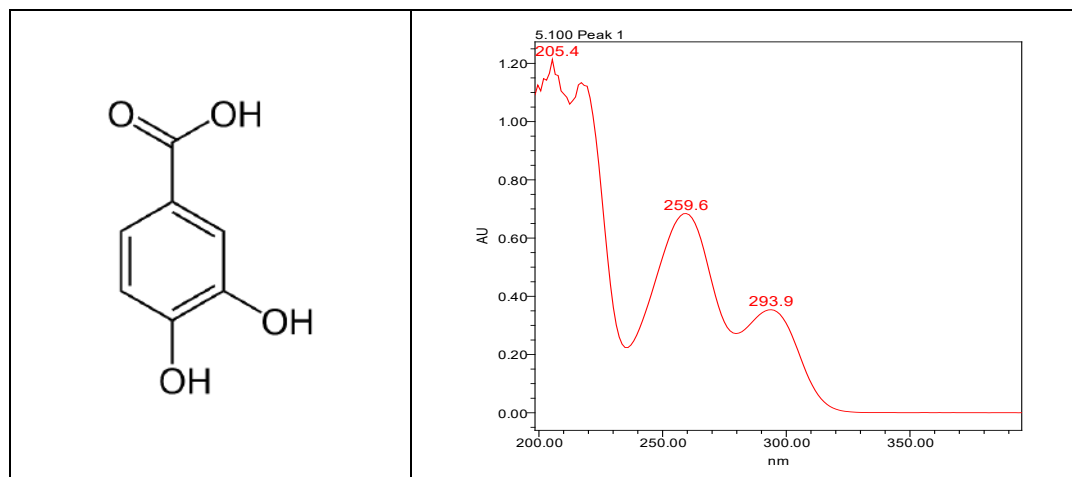
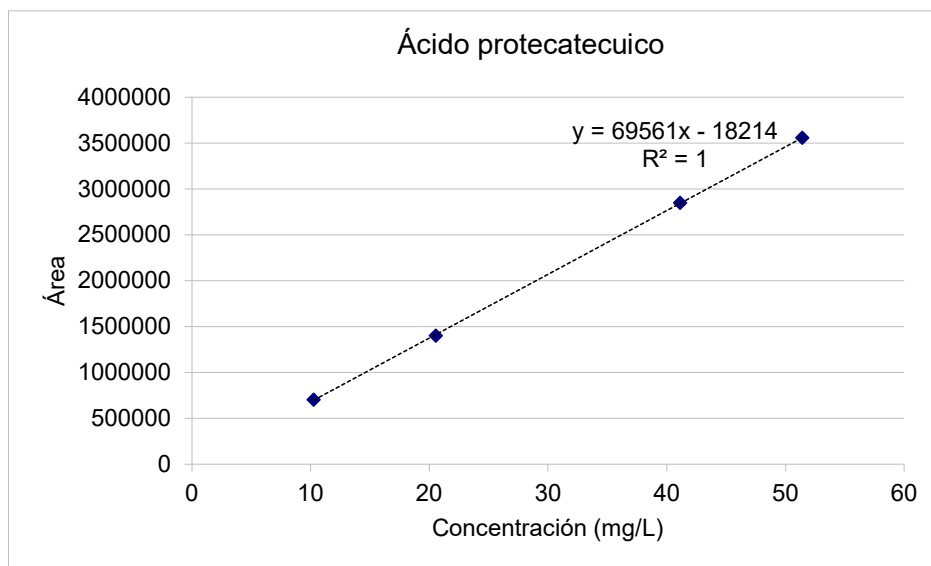


Figura 71. Estructura química del ácido protocatecuico (izda.) y espectro UV del ácido protocatecuico (der.)

La recta de calibrage se ha llevado a cabo mediante 4 puntos correspondientes a las siguientes concentraciones del compuesto:

Tiempo de ret. (min)	Concentr. real (mg/L)	Área
5,19	10,28	704.082
5,18	20,56	1.401.945
5,18	41,13	2.845.303
5,16	51,41	3.558.536

Tabla 93. Puntos representados en la recta de calibrage del ácido protocatecuico



Gráfica 24. Representación del Área en función de la concentración de ácido protocatecuico

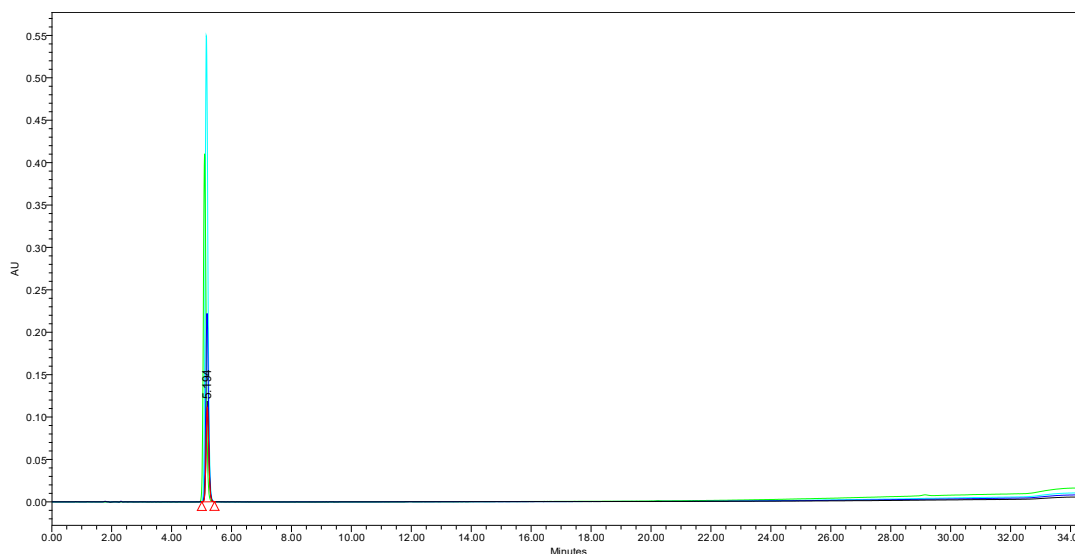


Figura 72. Solapamiento de las diferentes concentraciones de ácido protocatecuico representadas en la Gráfica 24

Ácido p-cumárico

El ácido p-cumárico es un compuesto derivado hidroxilado del ácido cinámico. Este compuesto es el isómero más común del ácido cumárico, está registrado con n^oCAS 501-98-4 y presenta un peso molecular de 164,16 g/mol, por lo cual puede clasificarse como **NO TANINO** (< 300g/mol).

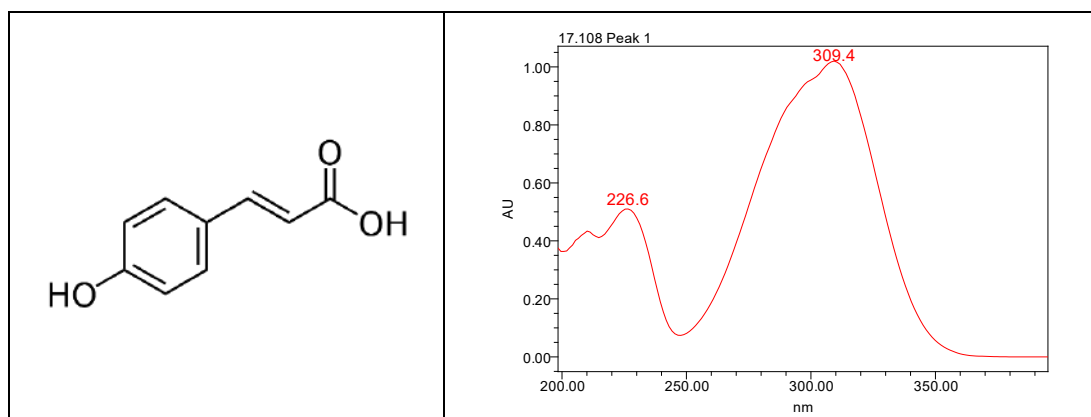
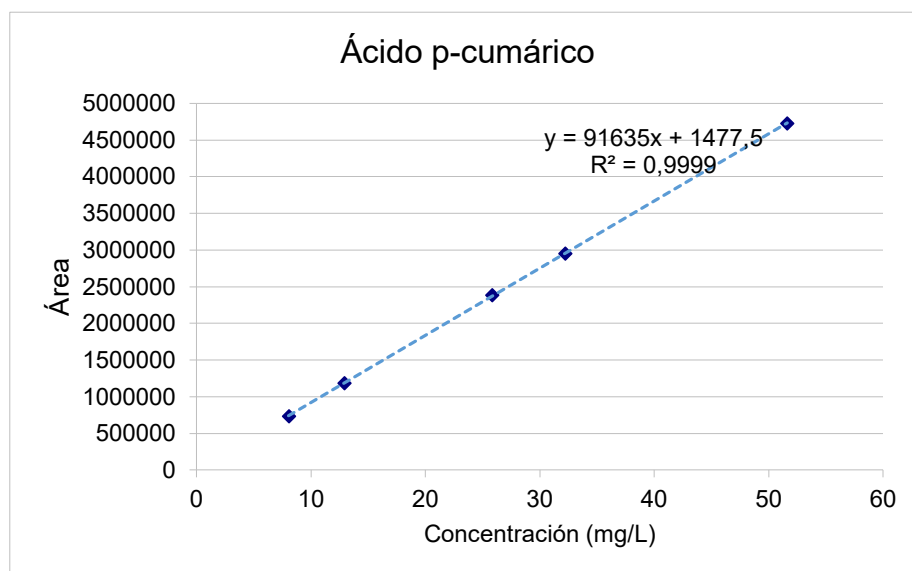


Figura 73. Estructura química del ácido p-cumárico (izda.) y espectro UV del ácido p-cumárico (der.)

La recta de calibración se ha llevado a cabo mediante 5 puntos correspondientes a las siguientes concentraciones del compuesto:

Tiempo de ret. (min)	Concentr. real (mg/L)	Área
17,10	7,81	728.088
17,08	12,51	1.184.763
17,10	25,03	2.384.165
17,10	31,23	2.949.980
17,08	50,05	4.723.386

Tabla 94. Puntos representados en la recta de calibración del ácido p-cumárico



Gráfica 25. Representación del Área en función de la concentración de ácido p-cumárico

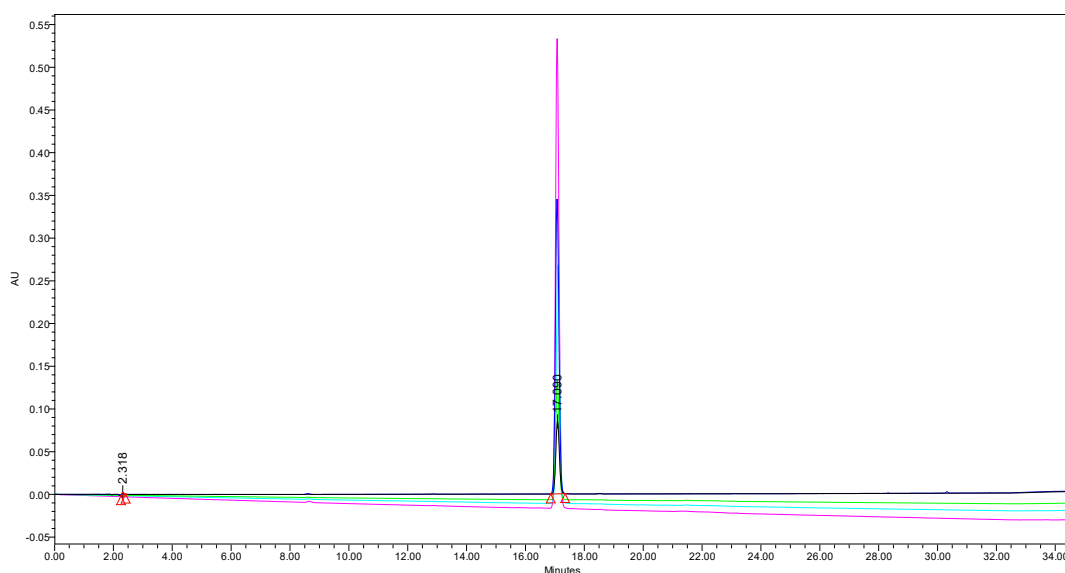


Figura 74. Solapamiento de las diferentes concentraciones de ácido protocatecuico representadas en la Gráfica 25

(+)-catequina

La catequina es un compuesto fenólico, un metabolito secundario de las plantas. Pertenece al grupo de los flavan-3-oles (o simplemente flavanoles). La (+)-catequina es el isómero más común de la catequina con nºCAS 154-23-4. Presenta un peso molecular de 290,28 g/mol, se le puede clasificar como **NO TANINO** (< 300g/mol). La catequina es la unidad básica en la formación de proantocianidinas, un tipo de tanino condensado.

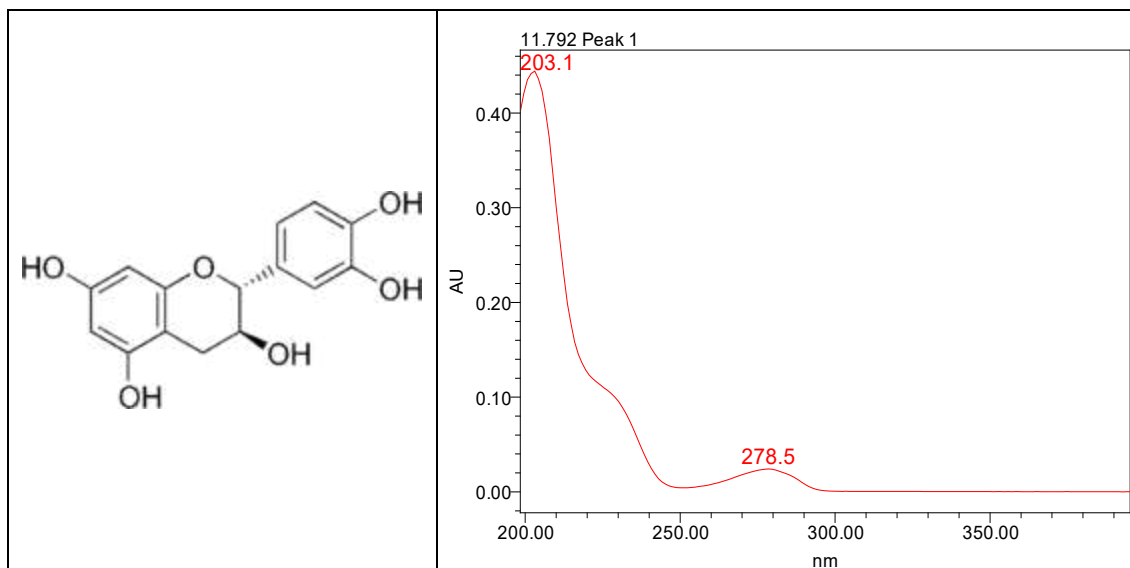
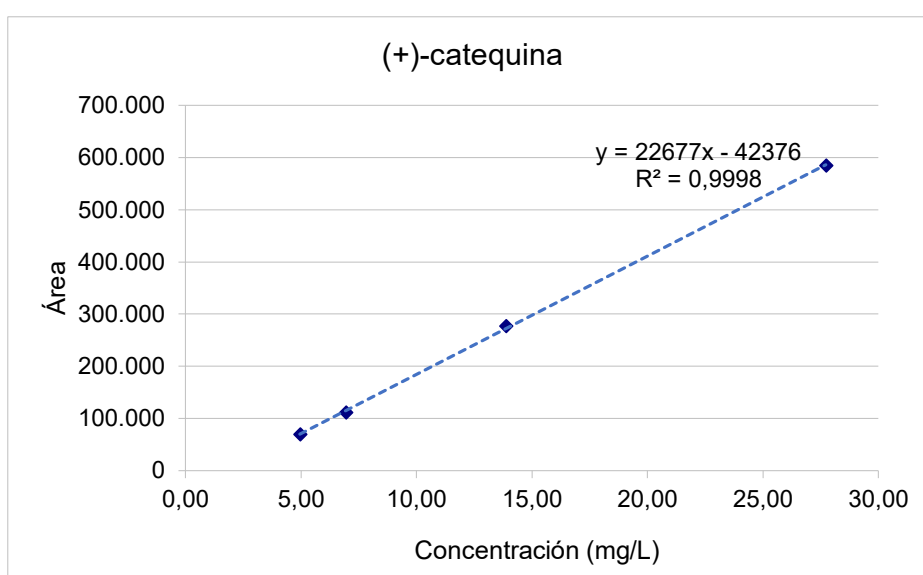


Figura 75. Estructura química de la (+)-catequina (izda.) y espectro UV de la (+)-catequina (der.)

La recta de calibrage se ha llevado a cabo mediante 4 puntos correspondientes a las siguientes concentraciones del compuesto:

Tiempo de ret. (min)	Concentr. real (mg/L)	Área
11,78	4,95	69.616
11,79	6,93	111.609
11,80	13,86	277.092
11,76	27,72	584.473

Tabla 95. Puntos representados en la recta de calibrage de la (+)-catequina



Gráfica 26. Representación del Área en función de la concentración de (+)-catequina

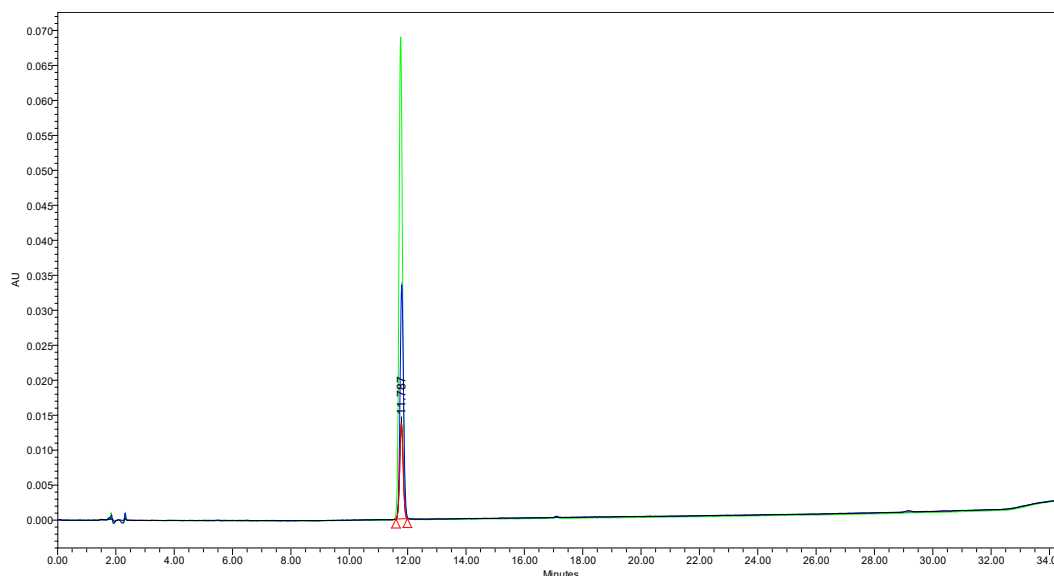


Figura 76. Solapamiento de las diferentes concentraciones de (+)-catequina representadas en la Gráfica 26

Procianidina B2

La procianidina B2 es un compuesto fenólico, un metabolito secundario de las plantas. Es una proantocianidina de tipo B, que está presente en las plantas, especialmente en semillas de uva, manzanas y semillas de cacao. Presenta un peso molecular de 578,52 g/mol, se puede clasificar como TANINO (>300g/mol), de tipo tanino condensado.

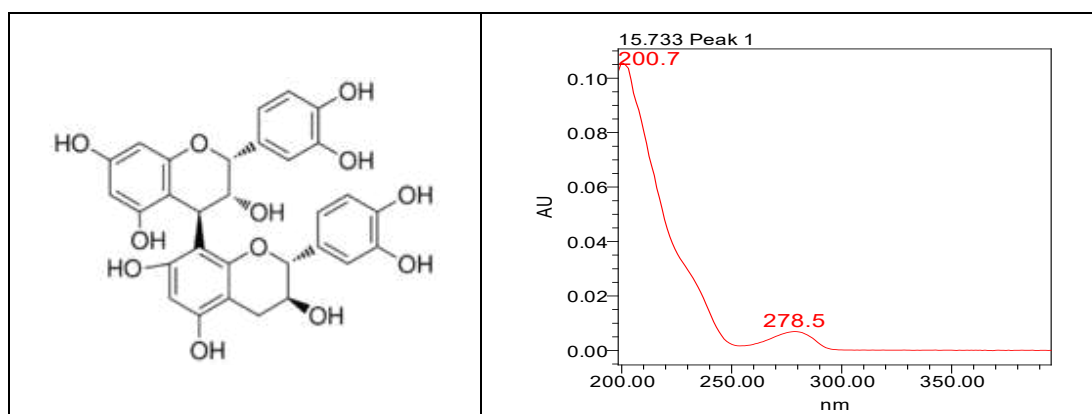
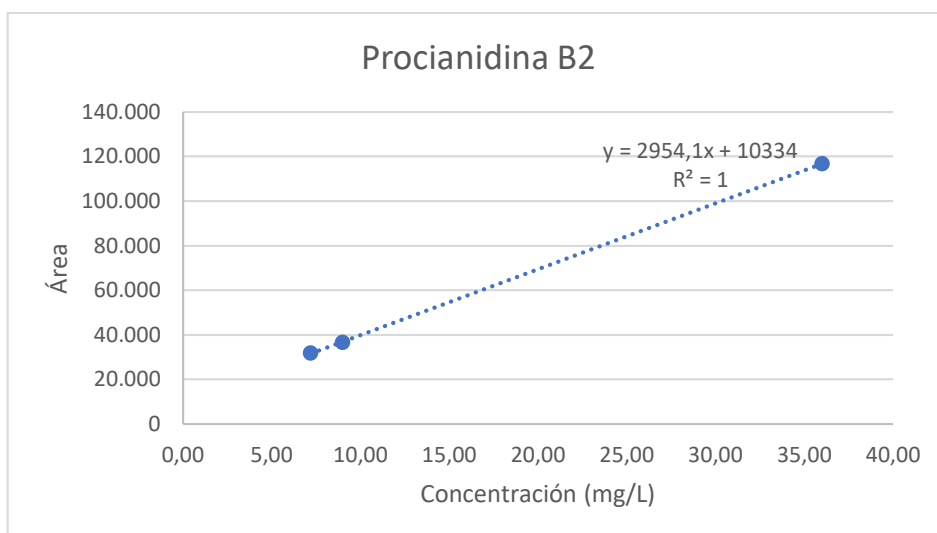


Figura 77. Estructura química de la Procianidina B2 (izda.) y espectro UV de la Procianidina B2 (der.)

La recta de calibrado se ha llevado a cabo mediante 3 puntos correspondientes a las siguientes concentraciones del compuesto:

Tiempo de ret. (min)	Concentr. real (mg/L)	Área
15,78	36,00	116.698
15,74	9,00	36.627
15,72	7,20	31.878

Tabla 96. Puntos representados en la recta de calibrado de la Procianidina B2



Gráfica 27. Representación del Área en función de la concentración de Procianidina B2

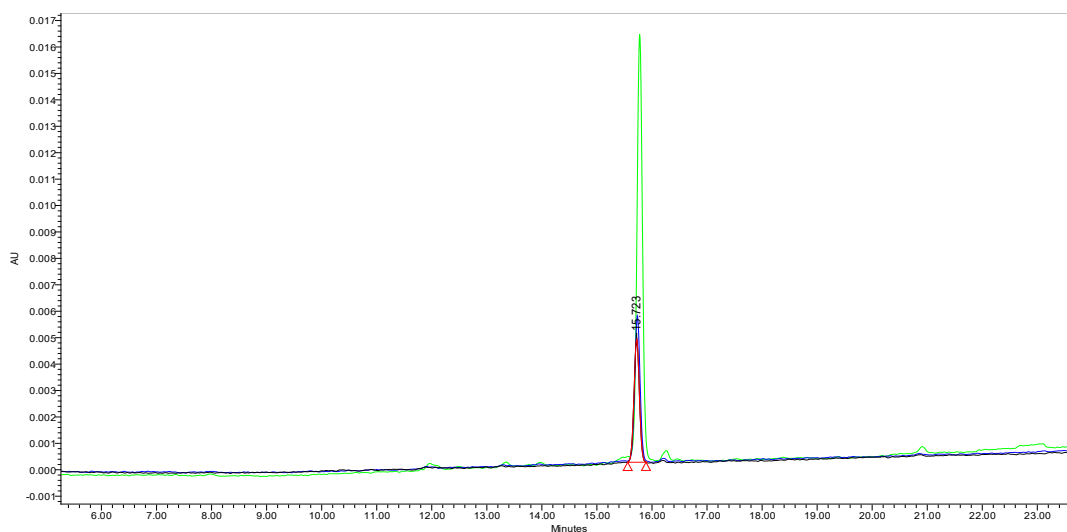


Figura 78. Solapamiento de las diferentes concentraciones de Procianidina B2 representadas en la Gráfica 27

(+)-Taxifolina

La (+)-taxifolina, también conocida como, (+)-dihidroquercitina, es un flavanonol, un tipo de flavonoide. Se puede encontrar en las coníferas, en los alarces, pinos y cedros. Promueve la estabilización de las formas fibrilares de colágeno. Presenta un peso molecular de 304,25 g/mol, se puede clasificar como NO TANINO.

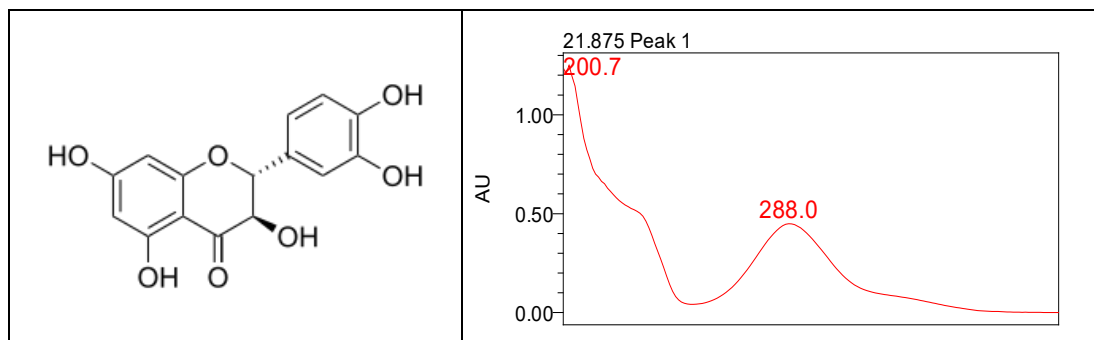
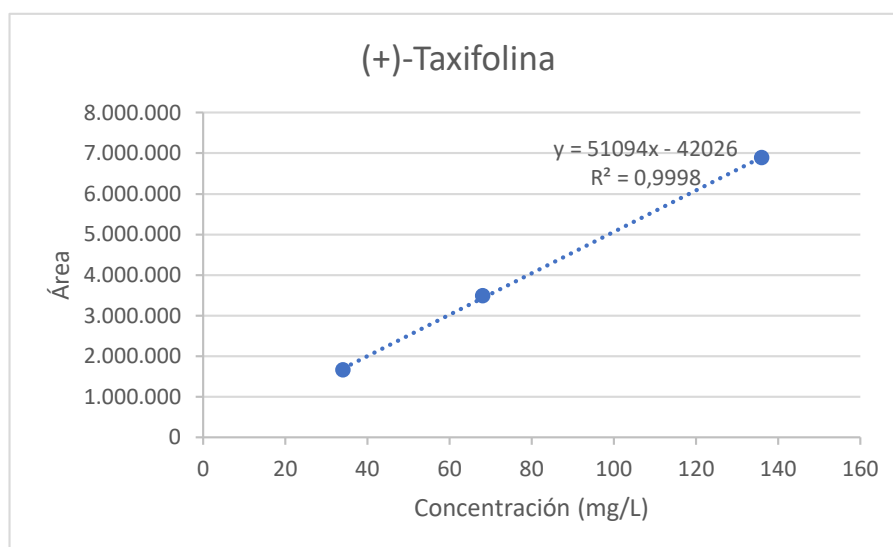


Figura 79. Estructura química de la Taxifolina (izda.) y espectro UV de la Taxifolina (der.)

La recta de calibrage se ha llevado a cabo mediante 3 puntos correspondientes a las siguientes concentraciones del compuesto:

Tiempo de ret. (min)	Concentr. real (mg/L)	Área
21,87	34	1.663.534
21,87	68	3.479.785
21,93	136	6.890.905

Tabla 97. Puntos representados en la recta de calibrage de la (+)-Taxifolina



Gráfica 28. Representación del Área en función de la concentración de (+)-Taxifolina

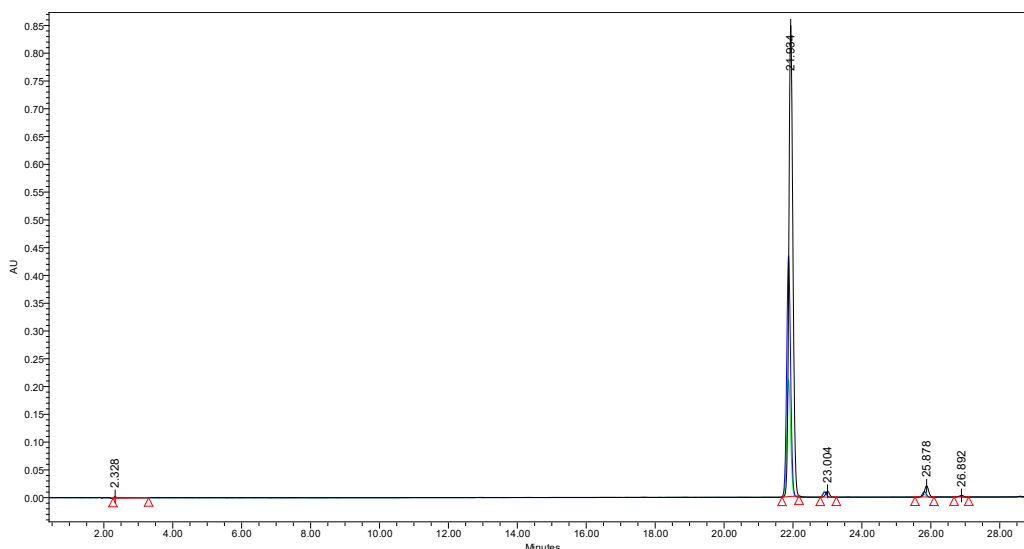
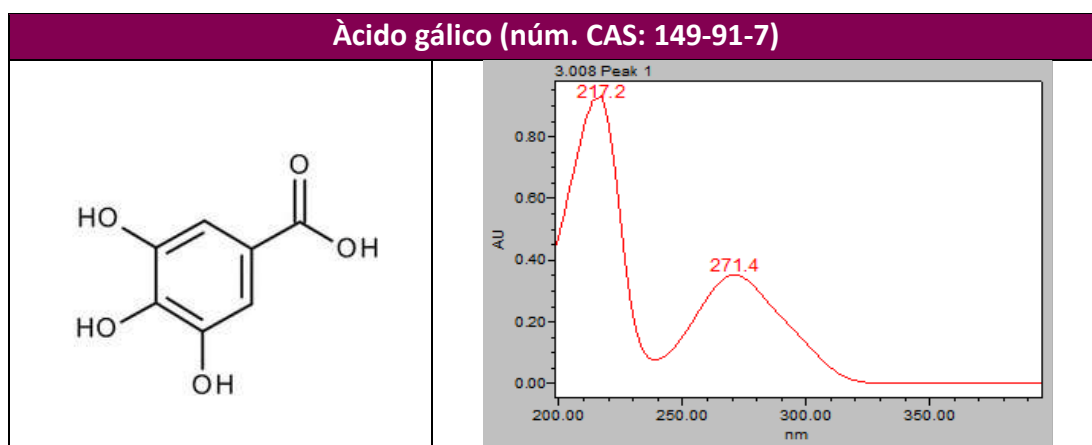


Figura 80. Solapamiento de las diferentes concentraciones de (+)-Taxifolina representadas en la Gráfica 28

Todos los compuestos ensayados son compuestos fenólicos cuyo espectro UV ha sido registrado en la librería digital My library generada en el curso 19/20. En la Tabla 6, se han resumido los parámetros de interés de los compuestos analizados.

Los espectros de los compuestos fenólicos (galatocatequina, epigalocatequina, procianidina B1, procianidina A2, ácido gálico, penta-o-galoil-B-D-glucosa, galato de epicatequina, entre otros) en la librería digital Grapetannins generada en el curso 15/16 sirven para identificar cromóforos en las muestras ensayadas. A continuación, se registran los compuestos mencionados, el tiempo de retención que diferirá ligeramente en la actualidad al cambio de columna y el espectro UV del compuesto en cuestión.



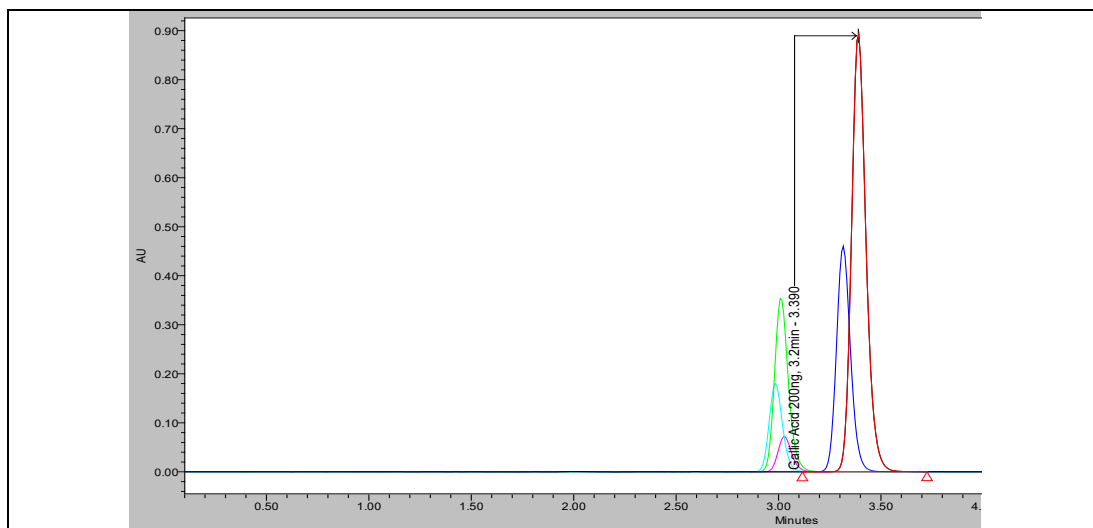


Figura 81. Espectro UV y tiempo de retención de galato de ácido gálico

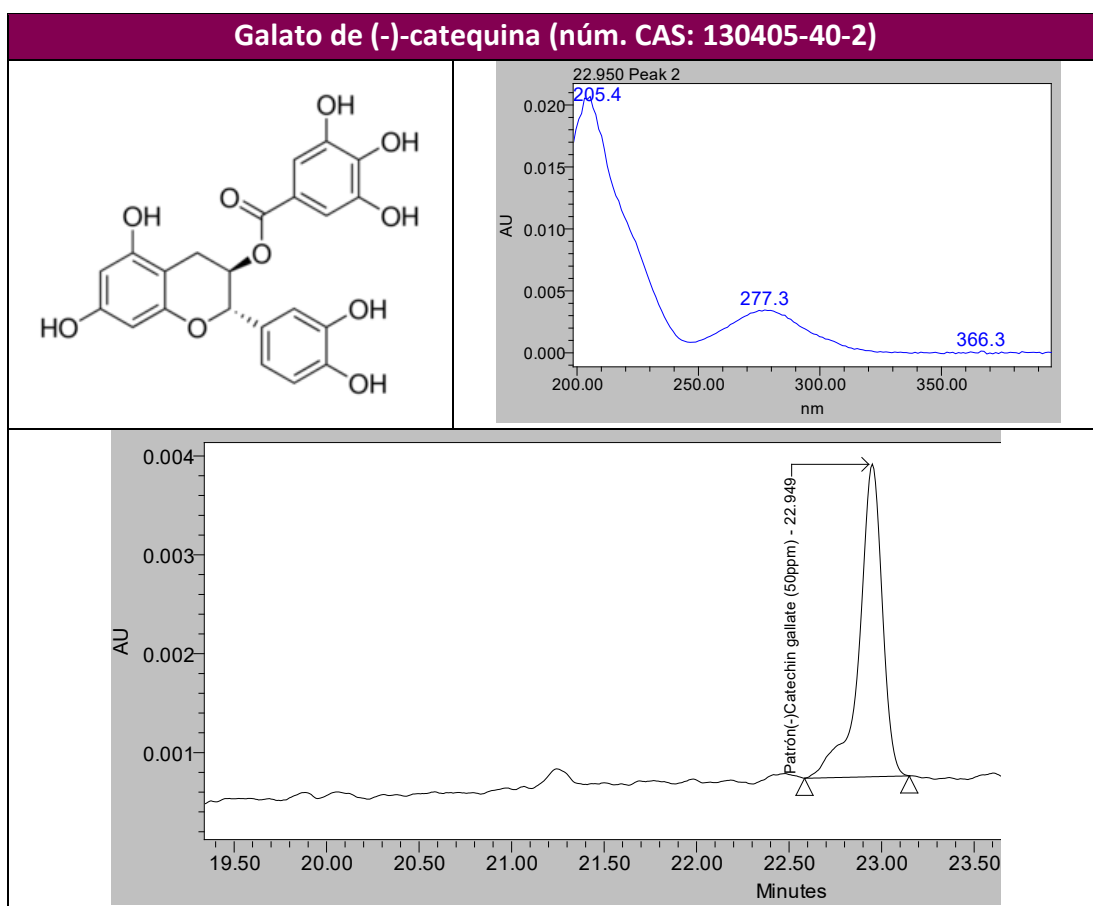


Figura 82. Espectro UV y tiempo de retención de galato de (-)-catequina

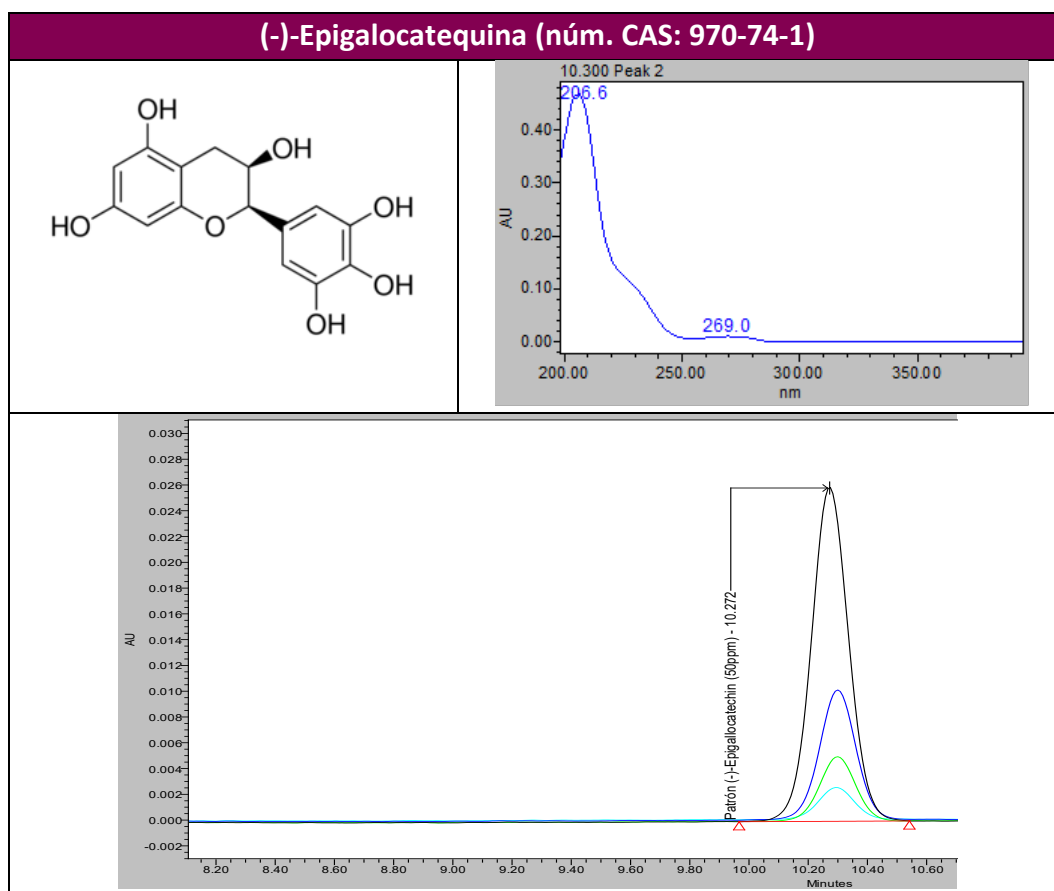
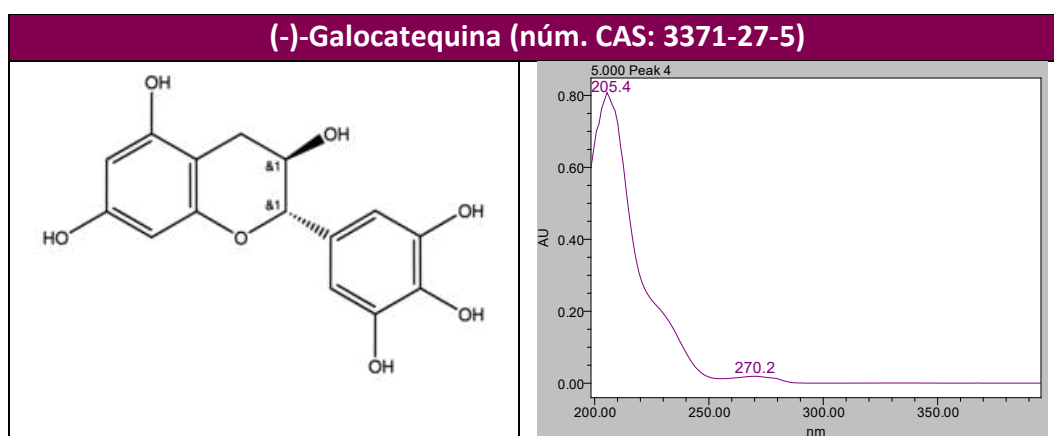


Figura 83. Espectro UV y tiempo de retención de galato de (-)-epigalocatequina



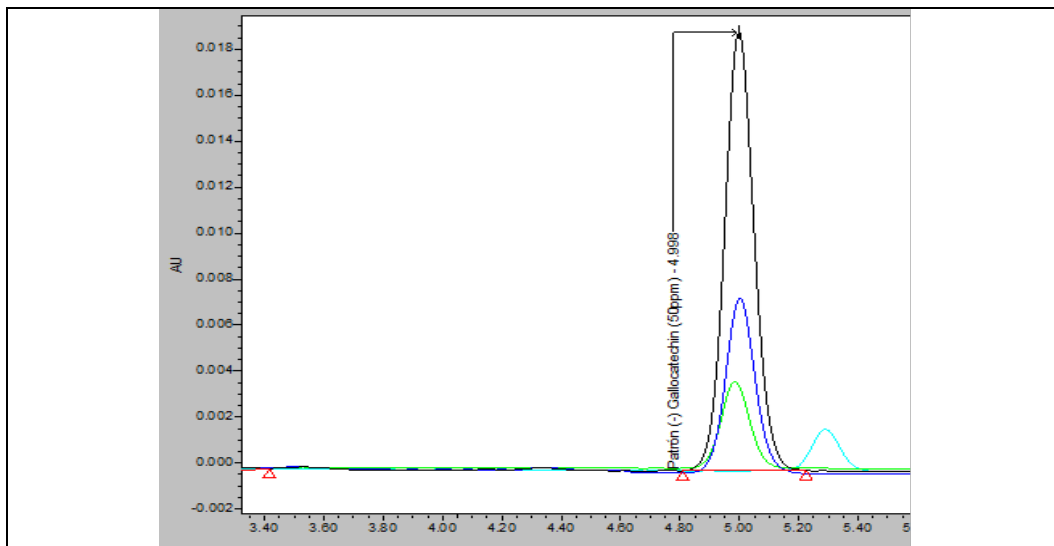


Figura 84. Espectro UV y tiempo de retención del (-)-gallocatequina

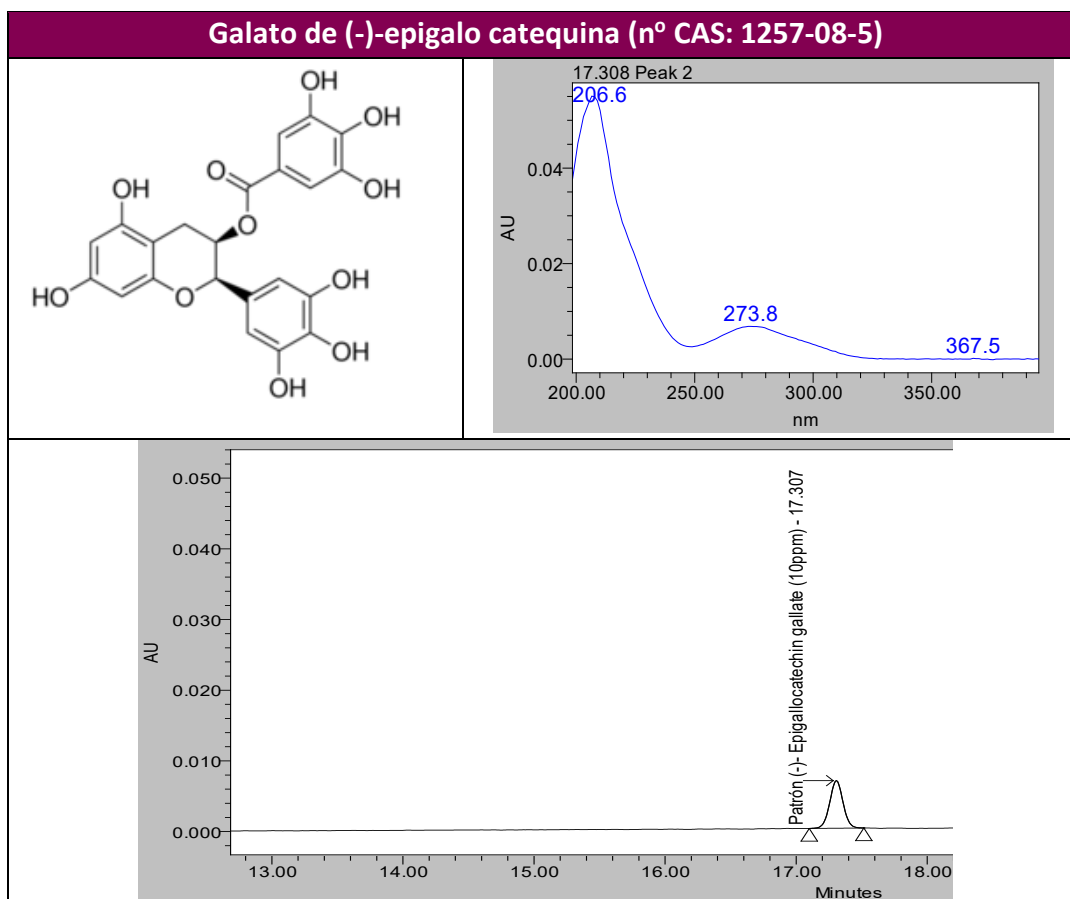


Figura 85. Espectro UV y tiempo de retención del galato de (-)-epigalocatequina

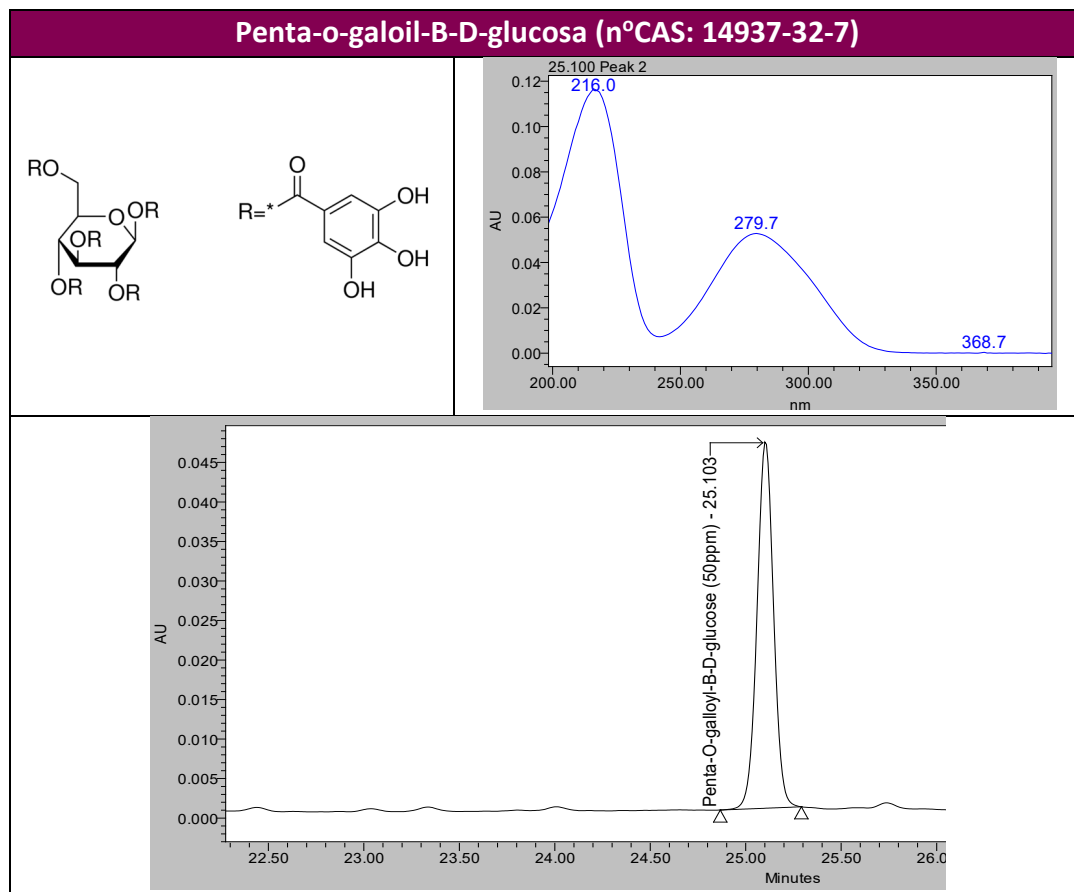
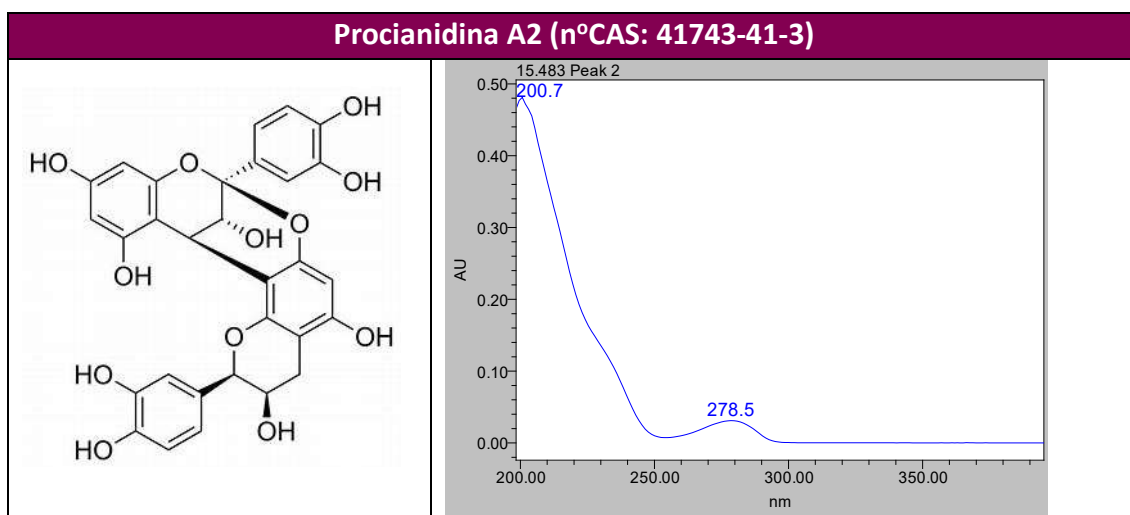


Figura 86. Espectro UV y tiempo de retención de la procianidina B1



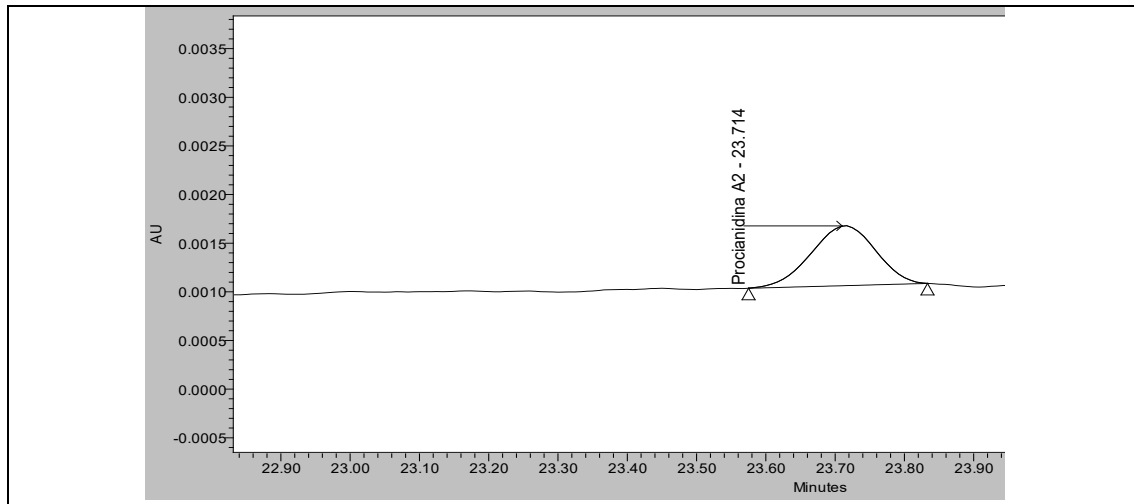


Figura 87. Espectro UV y tiempo de retención de la procianidina A2

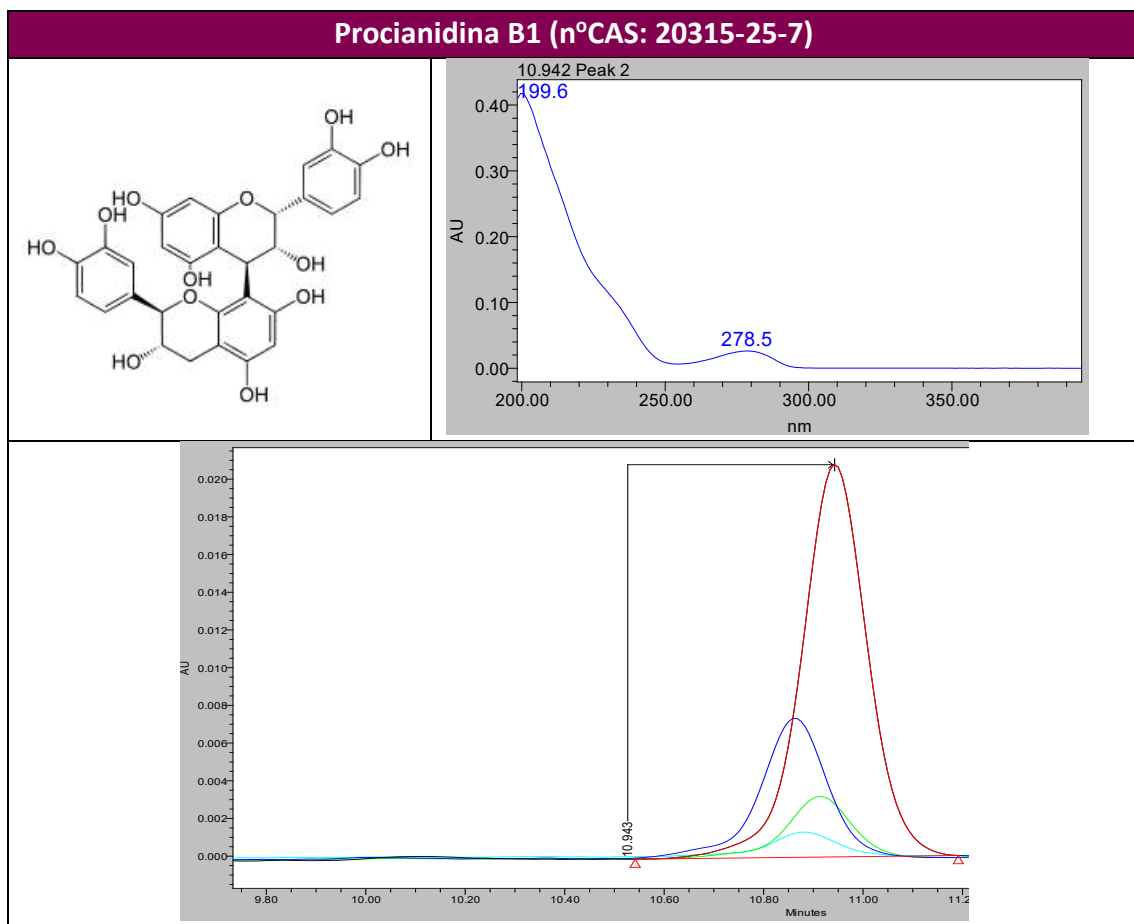


Figura 88. Espectro UV y tiempo de retención de la procianidina B1

Anexo 3

Caracterización de los extractos comerciales de Quebracho y Mimosa

La librería de A3 Leather Innovation Center, donde se ha realizado esta tesis doctoral, registra los picos más importantes de diferentes extractos vegetales comerciales como son la tara, el castaño, la mimosa y el quebracho. Esta librería sirvió para detectar el dominio catequínico en los subproductos de restos de poda y corteza de pino. Por este motivo, nuevas muestras comerciales de quebracho y mimosa se han trabajado de manera cualitativa, siendo los picos más representativos introducidos en la librería espectral. Todos los picos identificados antes del ácido gálico quedan excluidos ya que son considerados no taninos y también, podrían ser causados por el ruido del equipo. En las siguientes tablas los compuestos no tánicos serán marcados con un color anaranjado.

Quebracho ATO

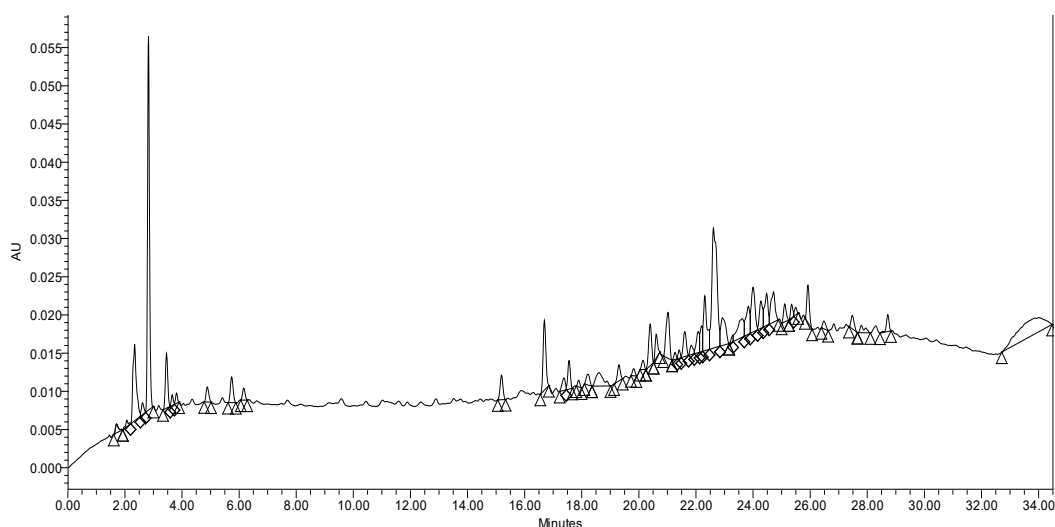


Figura 89. Cromatograma de Quebracho ATO (800mg/L)

Pico	Tiempo ret. (min)	Identificación	ID interna	Área
1	3,46	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 1	41.005
2	3,66			6.501
3	3,81			6.321
4	4,89	Cromóforo del ácido protocatecuico		12.955
5	5,74			22.710
6	6,16			9.666
7	15,19	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 2	21.807
8	16,69	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 3	61.417
9	17,38	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 4	13.031
10	17,56	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 5	22.953

11	17,89	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 6	4.759
12	18,22	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 7	12.037
13	18,60	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 8	32.644
14	19,30	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 9	14.705
15	19,82			5.691
16	20,14	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 10	7.484
17	20,40	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 11	38.730
18	20,61	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 12	18.596
19	21,02	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 13	51.073
20	21,27	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 14	4.916
21	21,41	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 15	5.412
22	21,61	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 16	24.295
23	21,84	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 17	9.214
24	22,08	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 18	19.930
25	22,20	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 19	19.367
26	22,31	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 20	60.655
27	22,61	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 21	196.284
28	22,93	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 22	44.036
29	23,30	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 23	3.614
30	23,62	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 24	40.043
31	23,83	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 25	35.186
32	24,00	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 26	53.644
33	24,28	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 27	27.669
34	24,48	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 28	35.402
35	24,72	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 29	40.847
36	25,11	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 30	15.136
37	25,35	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 31	9.749
38	25,49	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 32	5.718
39	25,92	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 33	30.187
40	26,48	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 34	7.696
41	27,48	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 35	13.406
42	27,79			11.187
43	28,72	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 36	14.140
44	33,69	Tanino catequínico - Quebracho ATO	Quebracho 37	140.930

Tabla 98. Registro en la librería espectral de los picos más importantes del Quebracho ATO

Mimosa ME

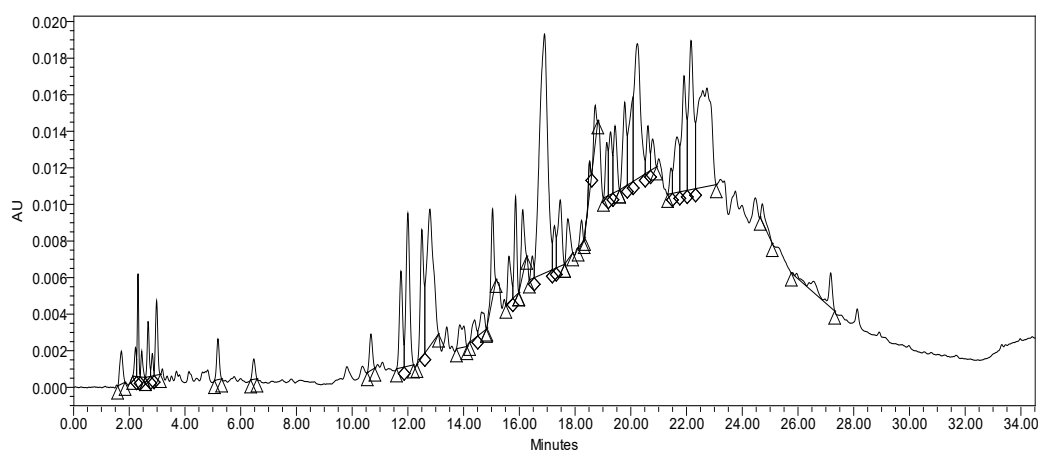


Figura 90. Cromatograma de Mimosa ME (800 mg/L)

Pico	Tiempo ret. (min)	Identificación	Área
1	2,98	Ácido gálico	23.167
2	5,18		14.487
3	6,47		7.589
4	10,67		14.781
5	11,75	Tanino catequínico de Mimosa ME, 11.75min, 12022020	42.015
6	12,00	Tanino catequínico de Mimosa ME, 15.04min, 12022020	75.547
7	12,50	Tanino catequínico de Mimosa ME, 11.75min, 12022020	60.307
8	12,79	Tanino catequínico de Mimosa ME, 19.78min, 12022020	125.055
9	13,86		18.301
10	14,39		10.404
11	14,65		13.109
12	15,04	Tanino catequínico de Mimosa ME, 15.04min, 12022020	34.112
13	15,63	Tanino catequínico de Mimosa ME, 15.62min, 12022020	20.723
14	15,87	Tanino catequínico de Mimosa ME, 19.43min, 12022020	33.309
15	16,12	Tanino catequínico de Mimosa ME, 19.43min, 12022020	27.456
16	16,47		7.840
17	16,90	Tanino catequínico de Mimosa ME, 19.43min, 12022020	262.428
18	17,26	Tanino catequínico de Mimosa ME, 19.78min, 12022020	16.774
19	17,47	Tanino catequínico de Mimosa ME, 17.47min, 12022020	36.630
20	17,74		19.783
21	18,23	Tanino catequínico de Mimosa ME, 18.23min, 12022020	7.953
22	18,52		9.800
23	18,72	Tanino catequínico de Mimosa ME, 20.25min, 12022020	13.417
24	19,14	Tanino catequínico de Mimosa ME, 19.13min, 12022020	18.719
25	19,27	Tanino catequínico de Mimosa ME, 19.28min, 12022020	28.366
26	19,44	Tanino catequínico de Mimosa ME, 19.43min, 12022020	30.081
27	19,78	Tanino catequínico de Mimosa ME, 19.78min, 12022020	42.350
28	20,08	Tanino catequínico de Mimosa ME, 20.25min, 12022020	45.800

29	20,23	Tanino catequínico de Mimosa ME, 19.78min, 12022020	115.107
30	20,62	Tanino catequínico de Mimosa ME, 22.74min, 12022020	18.739
31	20,78	Tanino catequínico de Mimosa ME, 22.84min, 12022020	13.191
32	21,44	Tanino catequínico de Mimosa ME, 21.44min, 12022020	8.611
33	21,66	Tanino catequínico de Mimosa ME, 22.84min, 12022020	38.570
34	21,91	Tanino catequínico de Mimosa ME, 22.17min, 12022020	70.404
35	22,16	Tanino catequínico de Mimosa ME, 22.17min, 12022020	101.509
36	22,73	Tanino catequínico de Mimosa ME, 22.74min, 12022020	180.415
37	24,72	Tanino catequínico de Mimosa ME, 24.73min, 12022020	11.028
38	27,17		30.827

Tabla 99. Registro en la librería espectral de los picos más importantes de Mimosa ME

Mimosa Clarotan

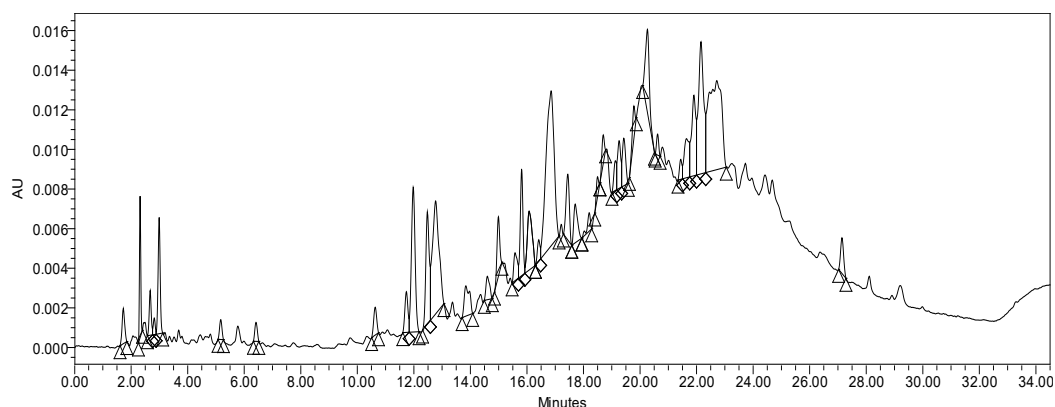


Figura 91. Cromatograma de la Mimosa Clarotan

Pico	Tiempo ret. (min)	Identificación	Área
1	2,99		30.169
2	5,17		5.857
3	6,42		5.875
4	10,63		10.255
5	11,73	Tanino catequínico de Mimosa Clarotan, 11.73min, 12022020	15.447
6	11,98	Tanino catequínico de Mimosa Clarotan, 11.98min, 12022020	66.615
7	12,48	Tanino catequínico de Mimosa Clarotan, 12.48min, 12022020	47.842
8	12,77	Tanino catequínico de Mimosa Clarotan, 16.85min, 12022020	93.547
9	13,84		19.877
10	14,60	Tanino catequínico de Mimosa Clarotan, 14.60min, 12022020	10.510
11	14,99	Tanino catequínico de Mimosa Clarotan, 14.98min, 12022020	20.043
12	15,58		12.079
13	15,81	Tanino catequínico de Mimosa Clarotan, 15.80min, 12022020	34.953
14	16,08	Tanino catequínico de Mimosa ME, 17.08min, 120220	35.757

15	16,42		6.972
16	16,85	Tanino catequínico de Mimosa Clarotan, 16.85min, 12022020	155.770
17	17,45	Tanino catequínico de Mimosa Clarotan, 17.45min, 12022020	26.855
18	17,71		18.223
19	18,20		6.835
20	18,50		5.625
21	18,70		8.825
22	19,13		9.503
23	19,26	Tanino catequínico de Mimosa Clarotan, 19.26min, 12022020	19.308
24	19,43	Tanino catequínico de Mimosa ME, 19.43min, 12022020	19.205
25	19,78		11.157
26	20,26	Tanino Mimosa ME, 20.25min, 12022020	40.392
27	20,62		5.555
28	21,44		6.181
29	21,64	Tanino catequínico de Mimosa Clarotan, 21.64min, 12022020	24.448
30	21,91	Tanino catequínico de Mimosa ME, 22.84min, 12022020	42.513
31	22,16	Tanino catequínico de Mimosa ME, 22.17min, 12022020	86.949
32	22,72	Tanino catequínico de Mimosa ME, 22.74min, 12022020	146.039
33	27,14		13.394

Tabla 100. Registro en la librería espectral de los picos más importantes de Mimosa ME

En las Tabla 99 y Tabla 100 se identifican varios picos con un mismo compuesto tánico de mimosa registrado previamente en la librería espectral. Esto se debe a que existe similitud espectral, es decir, que estos compuestos comparten cromóforo. Para facilitar la identificación de compuestos en el Capítulo 2, más concretamente en la caracterización de los compuestos fenólicos de los subproductos de la explotación forestal del pino, se ha registrado una tabla que relaciona la distribución de tiempos de retención y compuestos tánicos catequínicos de mimosa, tanto de Mimosa ME como de Mimosa Clarotan.

Tr (min)	ID	ID interna
11,75	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 1
11,98	Tanino catequínico - Mimosa Clarotan	Mimosa 2
12,48	Tanino catequínico - Mimosa Clarotan	Mimosa 3
14,60	Tanino catequínico - Mimosa Clarotan	Mimosa 4
14,98	Tanino catequínico - Mimosa Clarotan	Mimosa 5
15,04	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 6
15,62	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 7
15,80	Tanino catequínico - Mimosa Clarotan	Mimosa 8
16,85	Tanino catequínico - Mimosa Clarotan	Mimosa 9
17,08	Tanino catequínico - Mimosa Clarotan	Mimosa 10
17,47	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 11
18,23	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 12
18,82	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 13

19,13	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 14
19,28	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 15
19,43	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 16
19,78	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 17
20,25	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 18
21,44	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 19
21,64	Tanino catequínico - Mimosa Clarotan	Mimosa 20
22,17	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 21
22,74	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 22
22,84	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 23
24,73	Tanino catequínico - Mimosa ME	Mimosa 24

Tabla 101. Distribución de taninos catequínicos de Mimosa ME y Mimosa Clarotan con respecto al tiempo de retención

Anexo 4

Detalles de los productos comerciales de curtición

Producto	Familia	Proveedor	Naturaleza
EDTA	Auxiliar de curtición	---	Secuestrante de iones de metales pesados y alcalinotérreos
BASYNTAN D	Curtición	BASF	Producto de condensación del fenol que proporciona cueros claros y uniformes cuando se recurte sobre cromo o bien en combinación con curtientes vegetales. Da plenitud.
TANIGAN VR	Curtición	Lanxess-Simar	Tanino orgánico sintético basado en sulfonas con propiedades de gran relleno y flor firme. Puede ser utilizado como componente principal para reducir, incluso sustituir taninos vegetales. Mejora las propiedades de solidez a la luz y el amarilleamiento.
RELUGAN GT50	Curtición	BASF	Aldehído glutárico en solución acuosa. Confiere mayor plenitud a los cueros y pieles, tacto más blando sin hacerlos pesados. Aumenta la estabilidad al lavado y sudor.
RETANAL A4	Curtición	Cromogenia Units	Condensado del ácido naftalen-sulfónico.
BASYNTAN RS3	Curtición	BASF	Agente precurtiente previa curtición vegetal. Acelera la penetración de los curtientes vegetales y de cueros pálidos, con una flor fina.
RELUGAN RE	Agente polimérico	BASF	Resina acrílica. Mejora la plenitud y la suavidad de cueros recurtidos sin afectar al carácter típico de la piel curtida al cromo.
DERMINOL OS1	Engrase sulfitado	Clariant	Aceite de pescado sulfitado. Engrase universal que confiere agradable tacto y no da olor al cuero. Sólido a los electrolitos y sales de cromo. Excelente suavidad, blandura y penetración.
LIPODERNM LICKER A1	Engrase sulfitado	BASF	Engrasante a base de ésteres sulfitados especialmente desarrollado para el engrase de cueros muy blandos. Estable en baños de piquel y curtición.
LEATHEROIL FC2/52	Engrase sulfatado	Pulcra	Aceite sulfatado. Agente engrasante para napa de vestimenta y cueros blandos.
TRUPON PBE	Engrase crudo	Trumpler	Triglicéridos y aceites sintéticos. Usado como aceite crudo, proporciona un excelente relleno comparable al que se obtiene con un aceite de pata de buey.
CORIPOL A	Engrase sintético	TFL	Aceite sintético a base de lecitina.
K-THIO S30	Conservante	Krab Chemical	Biocida a base de tiocianometiltio (benzotiosol). Para pieles en piquel, remojo, curtición y recurtición. Contiene un 30% de TCMTB. Aplicación: piquel (0,04 – 0,1 %) y (0,05 – 0,15%)

Tabla 102. Listado de productos químicos empleados en el estudio de la curtición

Anexo 5

Determinación de polifenoles de los extractos por HPLC-DAD

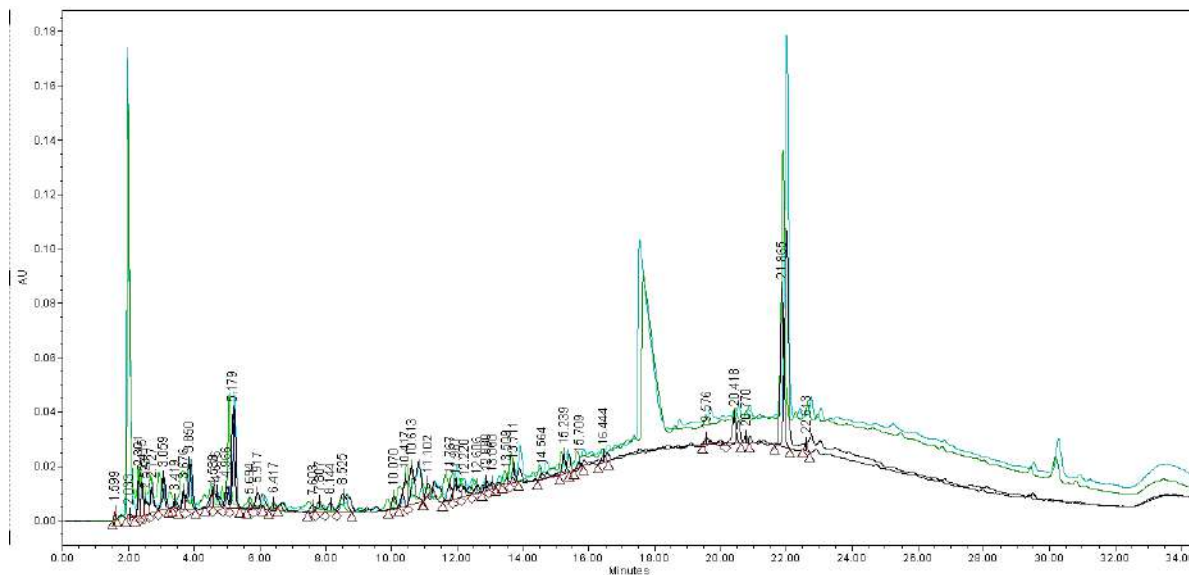


Figura 92. Solapamiento de los cromatogramas correspondientes a las extracciones de taninos con producto de sulfonación y ácido fosfórico

ID Muestra	Pmuestra (g)	Vol (mL)	Conc (mg/L)	Área NO TANINOS ident	Área TANINOS ident	Área Compuestos no ident	Área TOTAL	% $\frac{\text{Á}_{\text{Taninos ident}}}{\text{Á}_{\text{total}}}$	% $\frac{\text{Á}_{\text{Taninos ident}}}{\text{Á}_{\text{total}}}$ promedio	Desvest. M	RSD (%)
60C_1h_2%Na2S2O5_1	4,9728	25	198.912	578.007	876.093	3.073.380	4.527.481	19,35	20,51	1,63301955	7,96
60C_1h_2%Na2S2O5_2	5,0075	25	200.300	559.710	1.185.793	3.729.840	5.475.342	21,66			
60C_1h_2%H3PO4_1	5,0728	25	202.912	435.516	405.985	1.398.396	2.239.898	18,13	17,76	0,50998264	2,87
60C_1h_2%H3PO4_2	5,0300	25	201.200	399.082	447.539	1.724.859	2.571.480	17,40			

Tabla 103. Resultados obtenidos del ensayo de determinación de los polifenoles presentes en las muestras por HPLC-DAD

Anexo 6

Estudio de la influencia de la temperatura en la extracción mediante el ensayo de determinación semi-cuantitativa de los polifenoles por HPLC-DAD

ID Muestra	Conc (g/L)	Área NO TANINOS ident	Área TANINOS ident	Área Compuestos no ident	Área TOTAL	% Área Taninos ident/Área TOTAL	Á Tan ident/Á total (%) promedio	Á No Taninos ident/Á total (%) promedio	Á No Ident/Área total (%) promedio
60C_1h_2%Na2S2O5_1	198	578.007	876.093	3.073.380	4.527.481	19,35	20,5	11,5	68,0
60C_1h_2%Na2S2O5_2	200	559.710	1.185.793	3.729.840	5.475.342	21,66			
80C_1h_2%Na2S2O5_1	206	986.101	1.385.553	1.342.233	3.713.888	37,31	36,6	28,0	35,4
80C_1h_2%Na2S2O5_2	201	1.192.082	1.454.518	1.403.642	4.050.242	35,91			
100C_1h_2%Na2S2O5_1	206	1.356.700	1.617.934	1.070.221	4.044.856	40,00	40,0	31,9	28,1
100C_1h_2%Na2S2O5_2	199	1.021.829	1.349.032	999.328	3.370.190	40,03			

Tabla 104. Estudio de la influencia de la temperatura en la extracción mediante el ensayo HPLC-DAD

Anexo 7

Estudio de la influencia de la concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ en la extracción mediante el ensayo de determinación semi-cuantitativa de los polifenoles por HPLC-DAD

ID Muestra	Conc (g/L)	Área NO TANINOS ident	Área TANINOS ident	Área Compuestos no ident	Área TOTAL	% Área Taninos ident/Área TOTAL	Á Tan ident/Á total (%) promedio	Á No Taninos ident/Á total (%) promedio	Á No Ident/Área total (%) promedio
100C_1h_2%Na2S2O5_1	206	1.356.700	1.617.934	1.070.221	4.044.856	40,00	40,0	31,9	28,1
100C_1h_2%Na2S2O5_2	199	1.021.829	1.349.032	999.328	3.370.190	40,03			
100C_1h_4%Na2S2O5_1	103	794.139	685.907	575.694	2.055.740	102.928	32,0	37,2	30,9
100C_1h_4%Na2S2O5_2	102	1.101.762	944.343	1.040.426	3.086.531	101.792			
100C_1h_6%Na2S2O5_1	203	1.802.581	1.614.897	1.652.175	5.069.653	203.300	33,3	37,2	29,6
100C_1h_6%Na2S2O5_2	207	1.721.895	1.538.828	1.182.070	4.442.794	206.540			

Tabla 105. Estudio de la influencia de la concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ en la extracción mediante el ensayo HPLC-DAD

Anexo 8


Curtición con extracto de corteza de pino diluido

El objetivo de la curtiembre con extracto de corteza era evitar la crispación superficial de la piel, como consecuencia de la astringencia del polvo de corteza. El extracto de corteza cuenta con sólidos solubles, taninos y no taninos. El proceso de curtiembre se inicia con piel vacuna descalcada y lavada, se ajusta a un pH que favorezca la penetración del extracto (4,5). En esta curtiembre se combinará el extracto de corteza con otros dos agentes de curtiembre. En la Tabla 106 se describe con brevedad los productos auxiliares que acompañarán al extracto de corteza en el proceso de curtiembre.

Producto	Tipología	Casa comercial	Descripción
SERTAN NP	Sintético pre-curtiente	QUIMSER	Tanino sintético, sales y aditivos. Agente dispersante y neutralizante con efecto tamponante que no causa astringencia.
RETANAL XD	Sintético de sustitución	Cromogenia Units	Curtiente sintético de sustitución de dihidroxi difenil sulfona
SEROIL SOF	Grasa estable	QUIMSER	Engrase sintético para todo tipo de cuero, tanto cromo como vegetal o mixto. Puede utilizarse en curtiembre, recurtición, en baños ácidos o álcalis. Buena penetración y distribución rápida y uniforme.
K-THIO S30	Conservante	Krab Chemical	Biocida a base de tiocianometilto (benzotiosol). Para pieles en piquel, remojo, curtiembre y recurtición. Contiene un 30% de TCMTB. Aplicación: piquel (0,04 – 0,1 %) y (0,05 – 0,15%)

Tabla 106. Tabla resumen de los productos comerciales para la realización del estudio

La fórmula de curtiembre con extracto de corteza (E-CP) definida está la Tabla 107.

PROCESO	PRODUCTO	% producto	Tiempo (min)	Observaciones
PIQUELADO ESCASO	Agua a 20°C	40	10'	pH = 7
	NaCl	6		
	Ác. fórmico (1:5)	0,4	Rodar noche	Se consigue homogeneidad de pH en todo el grueso de piel pH=4,5 
CURTICIÓN	Sintético pre-curtiente	2,5		
	Sintético de sustitución	2,5	30'	






	Extracto CP	50	30'	
	Extracto CP	50	30'	Penetración superficial. Baño agotado.  pH= 4,5
				Vaciar
	Extracto CP	100		
	Sintético pre-curtiente	2,5		
	Sintético de substitución	2,5	45'	
	Extracto CP	100	60'	Penetración superficial (30%) 
				Vaciar
	Extracto CP	250	120'	Penetración superficial (50%) 
				Vaciar
	Extracto CP	250		
	Sintético pre-curtiente	3		
	Sintético de substitución	3	180'	Penetración superficial (70%) 
				Vaciar
	Extracto CP	300	Rodar noche	Distinción de dos tonalidades: De la zona más oscura se deduce que aún está vacía, que pueden entrar un mayor contenido tánico. (90% piel curtida) 
				Vaciar
	Extracto CP	300	Rodar noche	≠ atravesado y piel curtida
				Vaciar
	Agua a 40°C	50	30'	
ENGRASE	Grasa estable	2	60'	
	Ácido fórmico	1,2	60'	
				Vaciar
CONSERVACIÓN	Agua	100		
	Funguicida	0,2	30'	
				Vaciar
				Descargar Apilar y dejar reposar 48h

Tabla 107. Curtición vegetal con extracto de corteza de pino diluido

La piel curtida con extracto de corteza de pino diluido presenta una tonalidad marrón como puede observarse en la Figura 93.



Figura 93. Aspecto de la piel recién extraída del bombo

Una vez la piel ha reposado, ha sido sometida a una evaluación organoléptica y observación en microscopio. La piel presenta compacidad, plenitud y rigidez. Esta última se puede corregir con un engrase con una combinación de engrases sulfitados, sulfatados y lecitina para aportar movilidad en el interior de la piel y en la superficie.



Figura 94. Observación microscópica. Corte transversal (Ampliación x5) (inf)

La piel fue sometida a ensayos físicos y de solidez para realizar una caracterización de la piel curtida con extracto de corteza de pino diluido.

Determinación	Un. Medida	Resultados	Método
Solidez del color a la luz artificial	Escala de azules	2 – 3	IUF 402 / ISO 105-B02
Resistencia a la tracción			IUP 6 / ISO 3376
Fuerza	N/cm ²	1.570	
Alargamiento	%	43,6	
Resistencia al desgarro	N/cm	500	IUP 8 / ISO 3377-2
Temperatura de contracción	°C	73,0	IUP 16 / ISO 3380

Tabla 108. Resultados de los ensayos físicos y de solidez realizados a la piel curtida con E-CP

En la Tabla 108, se destaca una mejora en la solidez del color a la luz así mismo se consigue una temperatura de contracción aceptable para una curtición vegetal. Las resistencias físicas son aptas para los artículos de cuero de marroquinería.

La combinación de pre-curtición wet-white y curtición con extracto vegetal permitiría obtener un artículo que combinase las prestaciones de ambos tipos de curtición.

Anexo 9

Funcionamiento básico del atomizador Mini Spray Dryer B-290 de Büchi

El atomizador es un dispositivo que sirve para secar soluciones o suspensiones acuosas obteniendo como resultado un producto en polvo totalmente deshidratado.

Los componentes principales del equipo de atomización son:

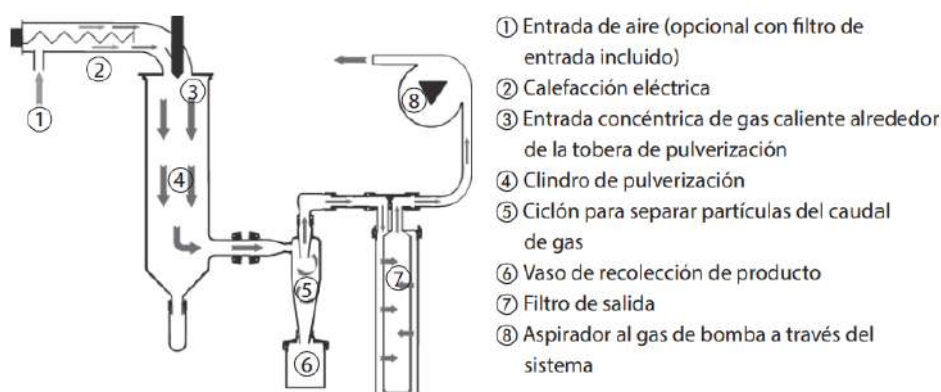


Figura 95. Montaje del sistema de atomización y componentes principales

El Mini Spray Dryer B-290 funciona según la temperatura de entrada y el caudal de muestra. Este dispositivo tiene una tobera de dos sustancias integrada, el aire comprimido y la muestra líquida a deshidratar. La tobera de pulverización (Figura 95, (3)) consta de una boquilla de 0,7mm de diámetro y una tuerca de récord de 1,5mm de diámetro. Esta tuerca posee una piedra de rubí que garantiza un cono de pulverización preciso y reproducible.

El aire comprimido se encarga de dispersar el líquido en finas gotas que posteriormente se secan en el cilindro. El aire de secado tiene la misma dirección que el producto pulverizado, de modo que el aire lo va arrastrando hasta el ciclón, enviando el producto seco al recipiente colector.

El control del caudal de aire comprimido se realiza con un rotámetro que alcanza los 65 mm de altura. Se suele trabajar en el intervalo comprendido entre 50 y 60 mm que corresponde a unos 600 – 800 litros de muestra por hora.

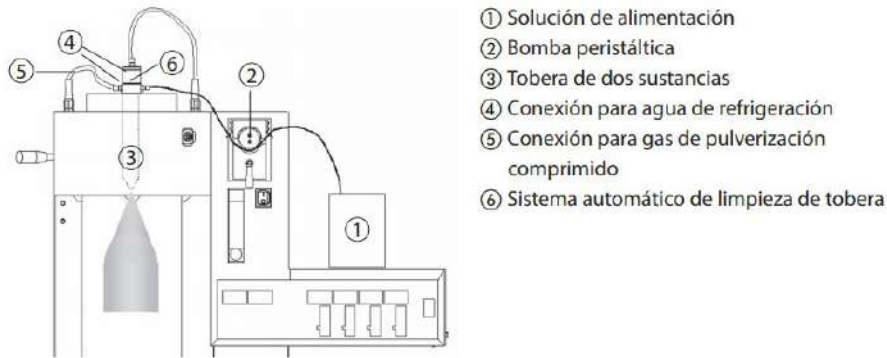


Figura 96. Principio de funcionamiento de la alimentación y dispersión de muestras

La bomba peristáltica (Figura 96, (2)) se controla mediante un panel de control de accionamiento manual. La variable Pump (%) puede trabajar desde 1 hasta 100% y se modifica mediante las flechas de subida y bajada hasta conseguir el valor óptimo para el tipo de muestra con el que se trabaja. El pulsador activador de la bomba está dispuesto bajo las flechas de subir y bajar. En la siguiente tabla se resumen el caudal (ml/min) en función del Pump (%).

Caudal (%)	Caudal (mL/min)
10	3
20	6
30	9
40	12
50	15
60	18
70	21
80	24
90	27
100	30 (1,8 L/h)

Tabla 109. Tabla resumen del caudal (mL/min) en función del % Pump

El aumento de un 10% de caudal equivale a un aumento de 3mL/min.

El sistema de aspiración suele hacerse trabajar al 100% a fin y efecto de conseguir una mayor separación del fluido y el sólido, así como del secado de este último. De igual modo que en la bomba peristáltica, este puede modificarse con flechas de subida y bajada y el pulsador inferior para su activación.

En caso de trabajar con partículas pequeñas, lo ideal sería trabajar con menor aspiración evitando que éstas se escapen del ciclón. En la siguiente tabla relaciona el caudal de aspiración en % con el caudal en m³/h.

Caudal (%)	Caudal (mL/min)
50	20
60	24
70	28
80	32
90	35
10	38

Tabla 110. Tabla resumen del caudal (mL/min) en función del % Pump

La limpieza del equipo se realiza mediante la tobera de pulverización, la cual lleva incorporado un inyector que permite hacer una limpieza automatizada o bien manual, para evitar que la muestra obstruya el inyector. En el panel de control aparece un rótulo “Nozzle cleaner”, la activación del botón supone el accionamiento de forma neumática del aire comprimido. Para programar esta variable, se debe seleccionar el número deseado, que se corresponde con el tiempo transcurrido entre limpiezas. Un número más elevado supone un mayor número de limpiezas al minuto.

Número seleccionado	Tiempo transcurrido entre limpiezas (s)
2	30
3	19
4	12
5	7
6	4
7	3
8	2
9	1

Tabla 111. Número Nozzle cleaner y el tiempo transcurrido entre limpiezas

El panel de control permite ajustar la temperatura de entrada (Tinlet) del aire comprimido. La temperatura de salida (Toutlet) siempre será inferior a la de entrada debido a la pérdida de energía en forma de calor producida en el proceso de evaporación. La temperatura outlet viene definida por la temperatura de entrada y por el flujo de muestra. La variación de estas variables permite definir la temperatura de salida.

Si la temperatura de salida (outlet) es demasiado elevada se puede:

- Reducir la temperatura de entrada (Tinlet)
- Aumentar el caudal de la bomba peristáltica, de manera que a más caudal se necesitará más energía para evaporar el disolvente y, por lo tanto, la temperatura de salida (Toutlet) será inferior.

Si la temperatura de salida no es lo suficientemente caliente, y se observa como el producto pulverizado se adhiere a las paredes del cilindro debido a su humedad, se puede:

- Aumentar la temperatura de entrada (Tinlet)
- Reducir el caudal de la bomba peristáltica de manera que con la misma temperatura se tenga que secar menor cantidad de producto.

Se establecieron los valores adecuados a las variables mencionadas anteriormente.

Temperatura de entrada	150°C
Aspiración	100%
Bomba	15%
Nozzle cleaner	8
Temperatura de salida	75°C

Tabla 112. Establecimiento de los parámetros para la deshidratación del producto

Anexo 10

Caracterización por HPLC-DAD-MSD

En el Capítulo 7, se lleva a cabo el estudio de solubilización de corteza de pino para la obtención de un extracto acuoso que posteriormente se atomiza para obtener un polvo soluble en agua libre de sustancias insolubles. Las muestras analizadas son:

- CP ($x < 50$ micrómetros) [M1]
- Extracto CP [M8]
- Extracto CP ATO [M7]

Estas muestras han sido caracterizadas por HPLC-DAD-MSD. En el Capítulo 7, se han tabulado aquellos compuestos ya detectados e identificados en el Capítulo 2 y además se han incorporado [M-H]⁻ de ciertos compuestos lignanos detectados en extractos de corteza de pino (*Pinus sylvestris* L.) [63]. Los lignanos son moléculas que dificultan la penetración de los taninos al interior de la piel y con esta búsqueda se pretendía determinar la presencia o ausencia de dichos lignanos.

Para simplificar el estudio, se muestra el intervalo del cromatograma en los que aparecen determinados picos seleccionados por su peso molecular, comprendido entre 500 y 3000 Da. Este filtro permite diferenciar posibles taninos de no taninos. Se ha complementado el intervalo del cromatograma con el espectro de masas del compuesto correspondiente al pico cromatográfico en cuestión. Se debe añadir que las muestras ensayadas no son puras, sino que se trata de muestras y en un mismo espectro de masas pueden aparecer diversos compuestos químicos.

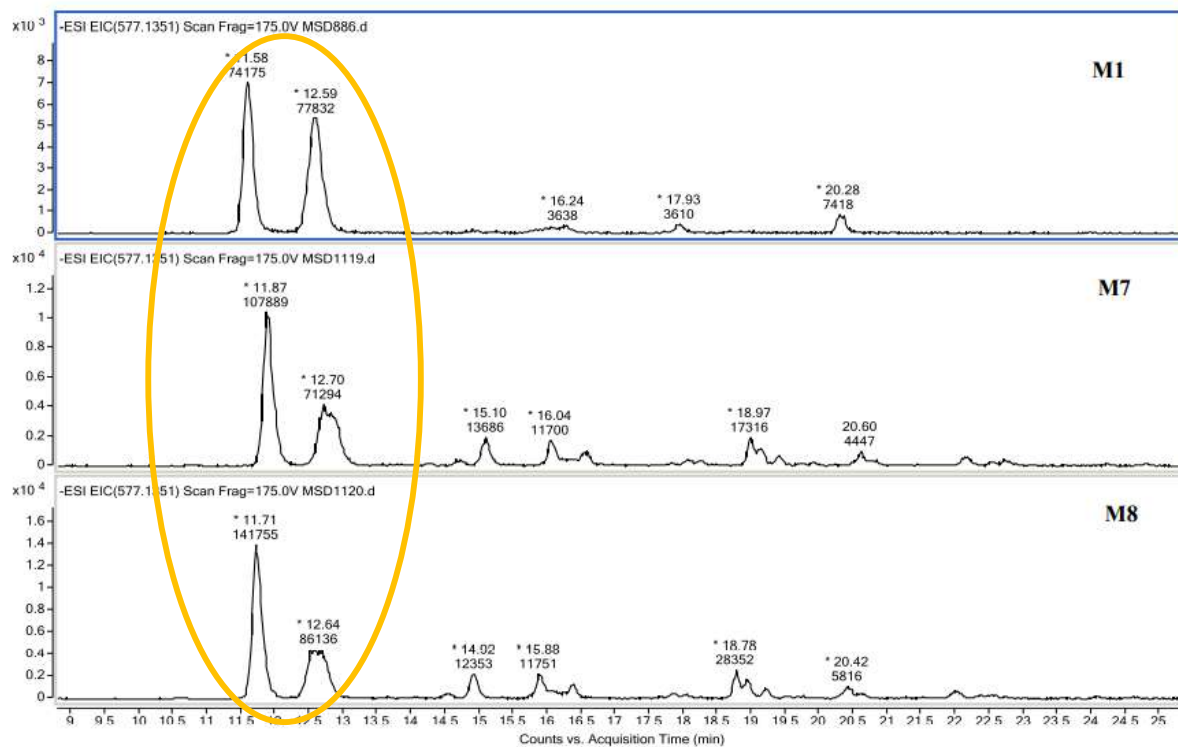


Figura 97. Cromatogramas de las muestras en los que se señalan compuestos con peso molecular 577 g/mol

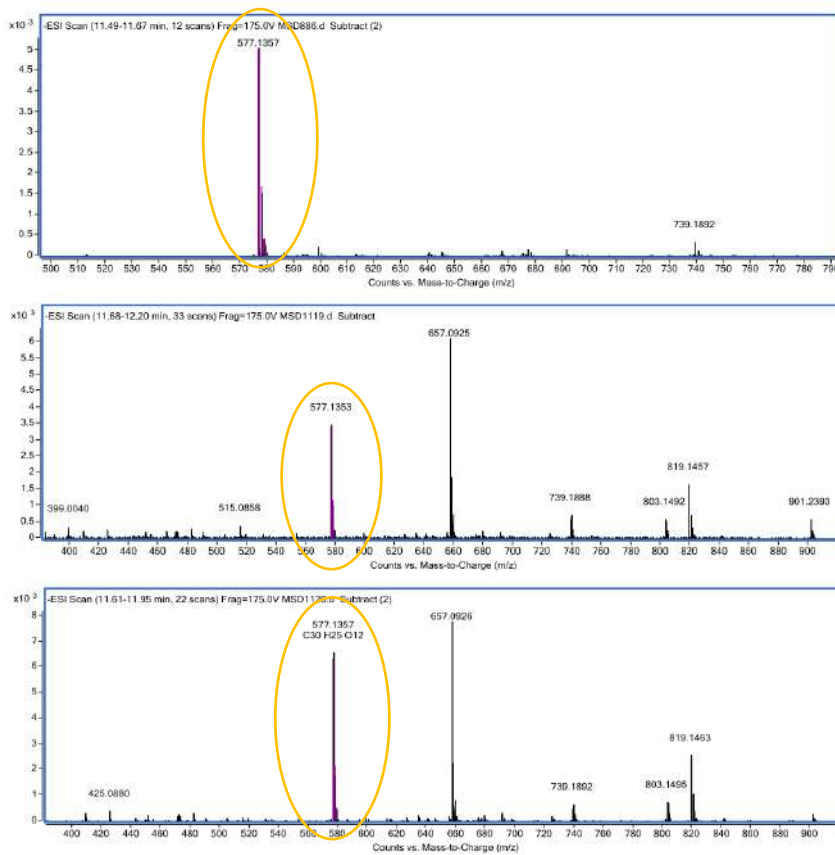


Figura 98. Compuesto de 577,135 g/mol en el tiempo de retención 11,7 min aprox.

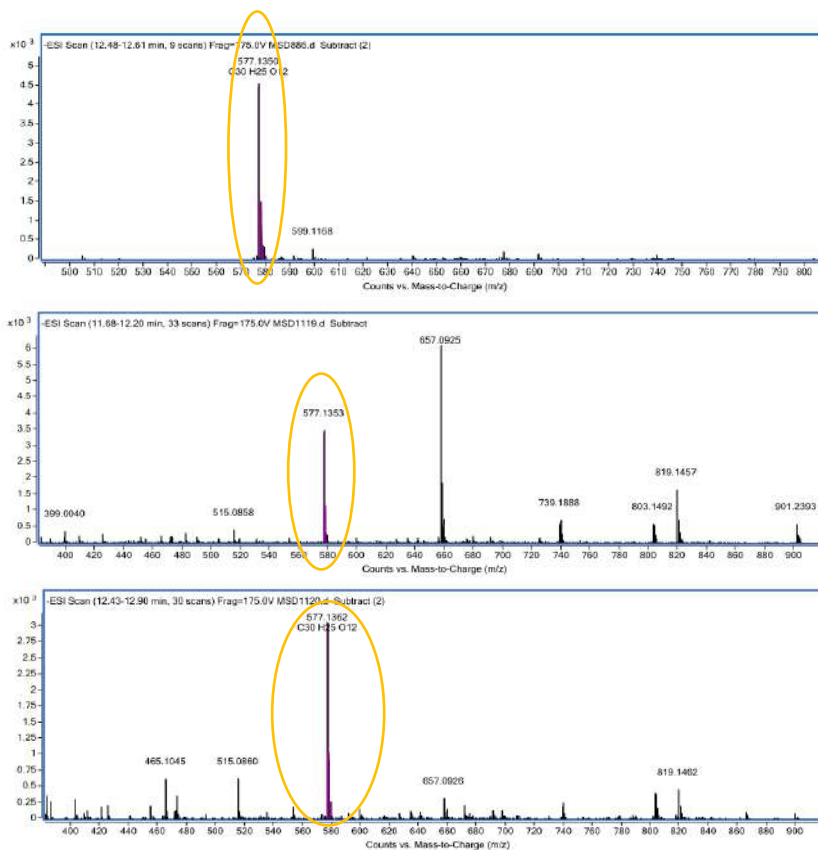


Figura 99. Compuesto de 577,135 g/mol en el tiempo de retención 12,6 min aprox.

Paralelamente, se ha estudiado la presencia de determinados lignanos, detectados en extractos hidroalcohólicos de corteza de *Pinus sylvestris* L. [63]. La m/z de algunos lignanos ha sido identificada y se ha calculado el error con la finalidad de establecer la posibilidad que se trate de dicho compuesto. Para una verificación, se debería ensayar con los patrones de los compuestos en cuestión.

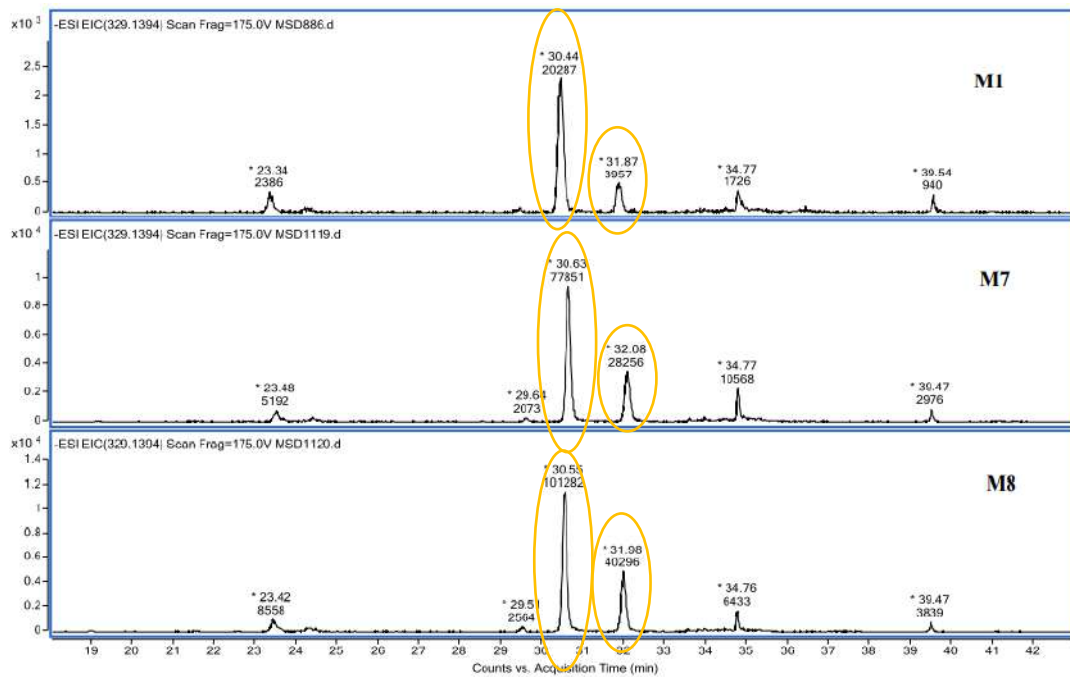


Figura 100. Cromatogramas de las muestras en los que se señalan compuestos con peso molecular 329 g/mol

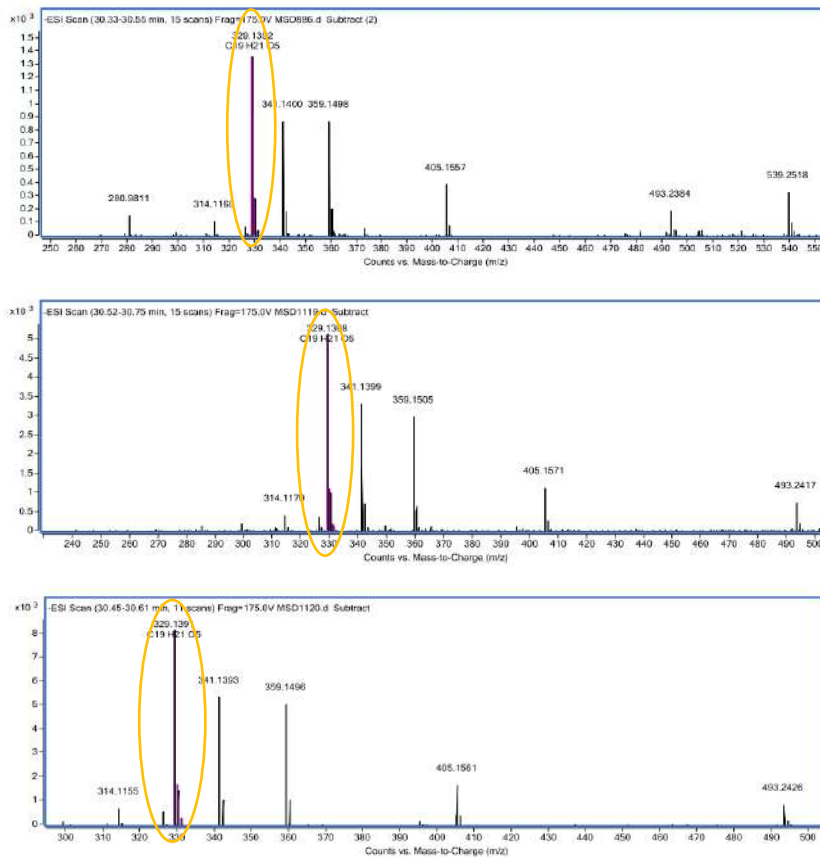


Figura 101. Compuesto de 329,139 g/mol en el tiempo de retención 30,5 min aprox.

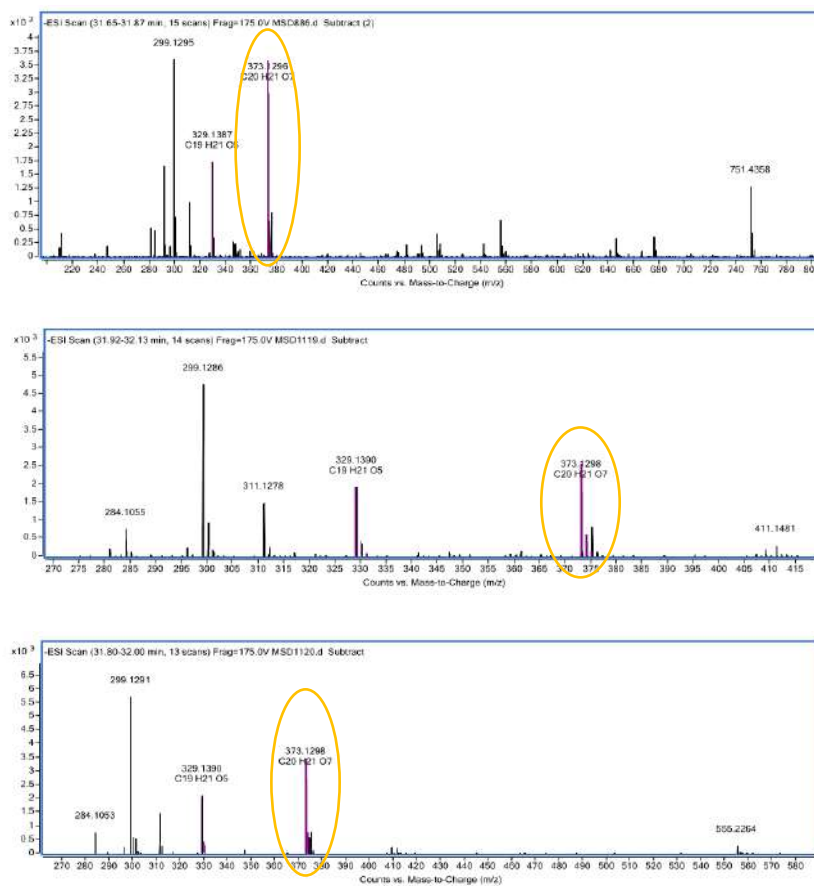


Figura 102. Compuesto de 373,129 g/mol en el tiempo de retención 31,8 min aprox.