



TRABAJO FINAL DE MÁSTER



ESCOLA
POLITÈCNICA SUPERIOR
UNIVERSITAT DE LLEIDA
INSPIRING THE FUTURE

Estudiante: Javier Antonio Arcibar Orozco

Titulación: Máster en Ingeniería del Cuero

Título del Trabajo final de Máster:

“Estudio de grafeno para la obtención de cuero de alta resistencia”

Tutor: Mtro Walter Ronald Valeriano Acevey (CIATEC)

Tutora: Dra. Anna Bacardit Dalmases

Co-Tutor: Dr. Felip Combalia Cendra

Presentación

Mes: Juliol

Any: 2021

Resumen

El grafeno se ha convertido en el material de moda durante los últimos años. Muchos campos del conocimiento se han aprovechado de las propiedades de este material para concebir otros fascinantes. En el campo del curtido, el grafeno tiene el potencial de mejorar las propiedades del cuero, permitiendo incrementar su durabilidad y resistencias físicas aún a adiciones bajas. El presente estudio analiza la presencia de grafeno como una agente de curtición y posteriormente como un aditivo durante el recurtido, con la finalidad de incrementar las resistencias físicas del cuero curtido. Se diseñaron y probaron 2 formulaciones de curtido y 4 formulaciones de recurtido. En ambos casos se añadieron pequeños porcentajes de óxido de grafeno obtenido mediante el método de Hummers modificado. En el caso de la formulación de curtido, se demostró que el grafeno no pudo penetrar el cuero y por lo tanto no pudo curtirlo, observándose una temperatura de contracción de apenas 42 °C. En el caso del óxido de grafeno como recurtiente se partió de cuero en azul y se obtuvo una forma para un aperlado con poco contenido de grasas. Los materiales se cuantificaron por espectroscopía de infrarrojo y propiedades físicas. Los resultados indican que pequeñas adiciones (de menos de 1 %) tienen el potencial de incremento de las propiedades físicas del cuero. El presente estudio postula que es posible adicionar óxido de grafeno para mejorar las propiedades de cuero curtido.

Abstract

Graphene has become a trendy material during last years. Numerous fields have taken advantage of the properties of graphene to develop new materials. In the field of leather tanning, graphene has de potential of improving the properties of finished leather, which might allow a increase of physical properties even at low mass additions. The present study analyzes the presence of graphene as a tanning and re-tanning agent, with the aim of improving the leather resistance's. Two formulas were designed and applied, one using graphene oxide as tanning agent, and the second as an additive during re-tanning. In both cases, small amounts of graphene oxide, obtaining with the Hummer's method were added. In the case of tanning formula, it was demonstrated that graphene oxide alone does not have the power of tanning leather, providing a contraction temperature of only 42 °C. In the case of using graphene oxide as re-tanning agent, a wet blue leather was transformed into a finished leather with a low fat liquoring. Materials were quantified by infrared spectroscopy and physical properties. The results indicate that small additions (less than 1 %) have the potential of improving the physical properties of wet finished leather. The present study postulates that it is possible to employ graphene oxide as an additive for improving the leather properties.

Índice

Resumen.....	1
Abstract	2
Glosario.....	5
Introducción.....	7
Marco Teórico	9
<i>Estudio de la piel.....</i>	<i>9</i>
<i>El proceso de curtido.....</i>	<i>10</i>
Etapa de rivera	10
Etapa de curtido	13
Recurtido Teñido y Engrase (RTE)	15
<i>Grafeno</i>	<i>18</i>
<i>El óxido de grafeno como agente curtiente y/o recurtiente.....</i>	<i>20</i>
<i>Revisión del estado del arte.....</i>	<i>20</i>
<i>Estrategias experimentales para superar las limitaciones del óxido de grafeno</i>	<i>21</i>
Objetivos	23
Metodología propuesta para resolver la problemàtica	24
<i>Estrategias experimentales para superar los retos potenciales del empleo del óxido de grafeno como agente curtiente.....</i>	<i>24</i>
<i>Condiciones de la piel y preparación para rivera</i>	<i>24</i>
<i>Formulación Rivera.....</i>	<i>25</i>
<i>Diseño de formulación empleando OGr como agente curtiente.....</i>	<i>28</i>
<i>Diseño de un proceso para la curtición mineral con cromo 33.</i>	<i>29</i>
<i>Caracterización del óxido de grafeno</i>	<i>32</i>
<i>Caracterización del cuero en costra.....</i>	<i>32</i>
Resultados.....	33

<i>Caracterización básica del óxido de grafeno</i>	<i>33</i>
<i>Resultados del cuero curtido con grafeno</i>	<i>36</i>
<i>Resultados del cuero recurtido con óxido de cromo</i>	<i>36</i>
Conclusiones.....	42
Agradecimientos.....	43
Bibliografía	44

Glosario

Cuero verde salado. Es la piel recién retirada del animal y que ha sido conservada con sal, normalmente en grano.

Cuero en tripa. Es la piel que ha sido tratada para retirar el pelo y que se encuentra completamente hidratada. La palabra proviene de la analogía del material con las entrañas de los animales.

Remojo. Proceso de hidratación de la piel.

Prueba de la sábana. Prueba que se realiza el cuero remojado para evaluar si el proceso de hidratación ha sido el adecuado.

Rivera. Es la serie de procesos de preparación de la piel, desde que se recibe en la tenería, conservada hasta antes de que se vaya a curtir.

Piquelado. Es el proceso de acidificación de la piel, con el objetivo de protonar grupos superficiales ácidos e impedir una adsorción cuando entre en contacto con el agente curtiente que se encuentra cargado positivamente.

Inmunizado. Es el proceso de retirar el pelo de la piel del animal, mediante un ataque químico de únicamente la raíz del pelo. Al llevarse a cabo un incremento del pH de las primeras capas de la piel, donde se encuentra el pelo, el ion sulfuro actual rápidamente rompiendo los enlaces disulfuro de la queratina. Esta estrategia permite que el pelo se hidrolice desde la raíz y que posteriormente sea retirado mecánicamente.

Calero. Es el nombre que recibe el proceso de adición de grandes cantidades de cal al cuero, durante el proceso de rivera y que tiene el objetivo de mantener un pH elevado e hidrolizar ligeramente los enlaces péptidos de las fibras del colágeno.

Dividir. Es el proceso mecánico de separación de la flor de la piel y de la carnaza.

Plenitud. Es una medida subjetiva de la percepción de la finura de la flor al tacto.

Llenura. Es una medida subjetiva de la cantidad de productos químicos que están contenidos en una muestra de piel y que se evalúa con el tacto.

Soltura de flor. Es un defecto en el cuero terminado y que se refleja con un desprendimiento superficial de la capa más expuesta de la flor.

Finura de flor. Es una medida subjetiva de la textura superficial de la flor al tacto.

Cuero crudo. Es un cuero cuyo proceso de curtido no ha sido llevado a cabo de manera correcta o bien que no está curtido.

Agente enmascarante. Es un agente químico que se coordina con algunos ligantes de los hexaaquo complejos del cromo.

Introducción

La curtiduría o curtiembre es el proceso de transformación de la piel desollada de animales en un producto terminado con resistencia a la descomposición y apto para ser transformado en artículos de uso. El proceso de transformación de piel en cuero, conlleva diversos procesos fisicoquímicos donde tradicionalmente se han empleado una elevada cantidad de sustancias químicas que poseen un elevado costo ambiental. Hoy en día, se requiere modernizar a la industria de la curtiembre y desarrollar nuevos materiales que permitan manejar procesos ambientales y con materiales avanzados preferentemente multifuncionales.

Desde su descubrimiento en 2010, el material grafeno no ha dejado de maravillar al mundo. No solamente fue el primer material estable de dos dimensiones (en realidad es tridimensional, pero por su escaso espesor atómico, formado por apenas unos cuantos átomos de carbono, se considera de dos dimensiones). Es también uno de los materiales más resistentes del universo, con una resistencia a la tensión de 130 GPa, es 100 veces más fuerte que el acero [1]. Adicionalmente, es sumamente ligero, su densidad es de apenas 0.7 mg/m², lo que le da sin lugar a dudas la mejor relación resistencia densidad de cualquier material conocido [2]. Como si no fuera suficiente, también es flexible, transparente y altamente conductor; estas propiedades son transferibles y extensibles. Es decir, cuando se han desarrollado materiales compuestos (llamados aquí compositos) muchas de las propiedades del grafeno han sido conjuntadas con las de otros, dando pie a materiales únicos y extraordinarios.

Si bien la definición estricta del grafeno implica que consiste de una sola lámina (de un átomo de espesor) de carbonos Sp², esto implica que en la mayoría de los casos se encuentra adherido a un sustrato. Una definición más adecuada de la mayoría de los materiales sintetizados que se encuentran hoy en día es el óxido de grafeno reducido (rGO), el cual proviene de la oxidación de grafito, seguido de su posterior exfoliación y reducción.

El óxido de grafeno (OG) se define como un grafeno modificado y que ha sido preparado por oxidación y exfoliación del plano basal. Por lo tanto, es un material monocapa con un alto contenido de grupos oxigenados (radios C/O menores a 3 y cercanos a 2)[3]. Estos grupos pueden ser sintonizados para dar pie a una química reactividad particular adecuada para aplicaciones avanzadas y el desarrollo de materiales con propiedades únicas. Gracias a esta reactividad química de grupos

oxigenados, análogo a otros agentes curtientes, el óxido de grafeno (OG) puede llevar a la fabricación de materiales de cuero, con una elevada resistencia, baja densidad y sin emplear agentes curtientes contaminantes. Una revisión completa de materiales derivados de carbono y grafeno, así como su nomenclatura recomendada puede ser revisada en [3].

La presente propone el estudio de GO como agente curtiente para contribuir a la fabricación de cuero de alta resistencia. El GO se empleó como un agente curtiente sin mucho éxito y como un aditivo durante el recurtido y engrase con mejores resultados. El OGr se caracterizó para conocer sus propiedades más básicas y posteriormente se diseñó un proceso de preparación del cuero para la correcta adición del óxido de grafeno. El efecto en las resistencias del cuero se evaluó mediante pruebas de tensión, elongación y resistencia a la rotura de flor. El presente proyecto de investigación contribuye la ciencia del curtido y al desarrollo de materiales avanzados.

Marco Teórico

Estudio de la piel

La piel es la cubierta externa de los animales vertebrados y con eso su mayor órgano. La composición y estructura particular de la piel depende del tipo de animal al que pertenece. A pesar de esto, existen ciertos componentes comunes que pueden ser encontrados en la mayoría de los animales, que se describen a continuación y se representan en la Figura 1.

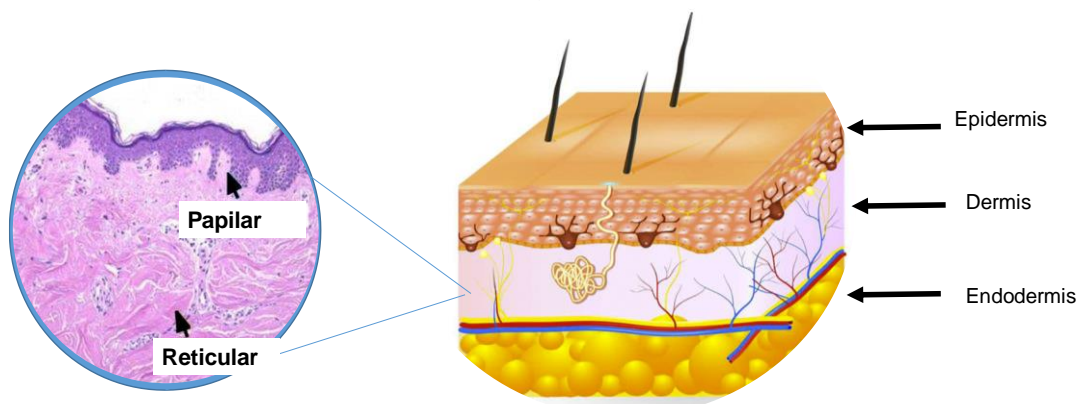


Figura 1. Esquematización de la piel mostrando las zonas principales (epidermis, dermis y endodermis). A la izquierda se muestra la distinción de las fibras de colágeno en la dermis, conocidas como zona papilar y reticular.

Epidermis. Es la capa más externa de la piel y consiste de diversas capas de células, principalmente queratinocitos, que se renuevan continuamente de forma natural. Esta capa normalmente es retirada durante el proceso de preparación de la piel y no es parte del producto final del curtido (cuero).

Dermis. Esta capa se encuentra debajo de la epidermis y consiste en tejidos compuestos de fibras de colágeno ligados mediante ácido hialurónico y proteoglicanos. La dermis a su vez se puede dividir en dos zonas o regiones: papilar y reticular [4]. En la primera, los tejidos del colágeno se encuentran fuertemente unidos, lo cual le da firmeza y rigidez a la estructura. La segunda zona se encuentra debajo de la papilar y es mucho más gruesa, esta consiste de una concentración más densa de fibras de colágeno. Esta zona también contiene otros elementos secundarios de la piel, tales como los folículos vellosos, glándulas sebáceas, venas, etc. Es la dermis la parte interesante para el proceso de curtido. Una técnica tradicional del curtido consiste en hacer un corte perpendicular a las zonas

mencionadas, obteniendo dos productos: “la flor” que contiene la zona papilar y un 20-35 % de la zona reticular, y la carnaza o cerraje que contiene el resto de la zona reticular.

Endodermis. Se encuentra por debajo de la dermis y contiene elastina y tejido interconectado. Su función es unir la piel al musculo y es removida, normalmente, durante el proceso de preparación de la piel.

El proceso de curtido

El proceso de transformación de la piel en cuero; abarca desde que es desollada del animal, hasta que se convierte en un producto terminado listo para ser un producto. De forma general, el proceso se pueden agrupar en 4 grandes grupos[5].

Etapa de rivera

La etapa de rivera implica el proceso de preparación y limpieza de la piel para llevar a cabo el curtido. Esta a su vez se diversan etapas:

Conservación. Consiste en la estabilización temporal de la piel, mediante un proceso de deshidratación de la piel. Normalmente se lleva a cabo por una deshidratación de la piel, que puede ser la adición de sal (en banco o salmuera) o secado de la piel. Se debe de tener especial cuidado en el tratamiento de la piel y la cantidad de sal a añadir para poder preservar la piel adecuadamente y prevenir el desarrollo bacteriano que puede afectar la calidad del producto terminado. Las pieles se pueden conservar mediante la adición de sal (NaCl) ya sea en grano o en piedra o bien en seco El peso del cuero recibe el nombre de peso en sal y puede contener hasta un 50 % de peso en cenizas (ver el glosario de términos). La deshidratación permite la inhibición de la mayoría de microorganismos, aunque se ha reportado la persistencia de diversos tipos de bacterias halofílicas de los géneros *Salmicrobium*, *Halomonas*, *Alkalibacillus*, *Chromohalobacter*, etc. [6]. Incluso se ha demostrado que una mala conservación salada puede propiciar el desarrollo de hasta 396 tipos de bacterias de 12 diferentes géneros [7]. En algunos casos, se puede recibir piel sin conservar (en sangre), misma que debe de mantenerse en una temperatura o ser transportado de inmediato a la curtiduría para evitar la descomposición de la piel.

Pre-remojo y remojo. Inmediatamente después de que se ha retirado del animal, se debe de llevar a cabo una limpieza de la piel, ya sea para remover impurezas, suciedad, bacterias y otros elementos indeseables de la materia prima. Si la piel fue conservada, ya sea por un salado en banco, salmuera o

un secado, entonces es necesario remover la sal para devolver la humectación y flexibilidad a la piel. Este proceso debe de ser llevado de forma gradual y “suave” para no crear una afectación en la piel. Durante el remojo, se agregan agentes antibacterianos que ayudan a prevenir, detener y mitigar un posible ataque bacteriano sobre la piel. A medida que se hidrata la piel, se reestablecen de manera gradual los enlaces de puentes de hidrógeno entre las fibras haciendo que la superficie de las fibras contenga agua adsorbida y expandiendo las fibras. El proceso de penetración del agua debe de vencer una presión transmembrana, de tal forma que el remojo es un proceso que se desarrolla de forma gradual y lenta. Es posible acelerar la penetración del agua, mediante el uso de productos químicos surfactantes tensoactivos, que disminuyen la tensión superficial del agua, permitiendo su rápida difusión transmembrana. Para evitar daños por efectos mecánicos sobre la piel, se deben de emplear velocidades de agitación sumamente bajas, (< 3 RPM) haciendo que la hidratación esté controlada por el coeficiente de transferencia de masa a través de la membrana. Una vez remojado el cuero, este tiene una consistencia resbalosa, contiene una humedad de un 50 %; cualquier peso referido al cuero correctamente hidratado recibe el nombre de peso en tripa.

Pelambre-calero. En esta etapa se lleva a cabo el retirado del pelo que recubre al animal (depilado). El procedimiento consiste en emplear agentes químicos que lleven a cabo una hidrólisis selectiva sobre la proteína que constituye el pelo. Los agentes más comúnmente empleados con el sulfuro de sodio (Na_2S) y el hidrosulfuro de sodio (NaHS). La mayor diferencia entre ellos, está relacionada con la generación de protones del NaHS durante su hidrólisis, lo que modula cambios de pH y permite hacer una operación más “suave” y controlada. Al añadir los agentes depilantes, se hidrolizan los enlaces disulfuro que mantienen unidas las conglomerados de queratina del pelo. Los iones disulfuro e hidrosulfuro son fácilmente oxidables, por lo tanto actúa agente reductor actúa hidrolizando los enlaces disulfuro de la cisteína, permitiendo su separación[8]. La generación de iones OH^- durante la disolución del sulfuro para dar pie al hidrosulfuro contribuye en la hidrólisis alcalina de la cisteína. Para asegurar la hidrólisis alcalina y con el objetivo de favorecer la hidrólisis parcial de grupos peptídicos del colágeno, se adiciona hidróxido de calcio en un proceso conocido como calero. El pH alcalino, también contribuye a prevenir la generación de sulfuro de hidrógeno, un gas corrosivo y letal. La remoción del pelo también puede ser llevada a cabo mediante un proceso conocido como inmunizado, durante el cual, es posible remover el pelo de manera integral y filtrarlo del residuo acuoso. Durante el inmunizado, primeramente, se adiciona cal, la cual promueve un hinchamiento alcalino y una hidrólisis parcial de la queratina. Con la posterior adición del agente depilante se ataca rápidamente el ya debilitado enlace disulfuro de la cisteína en la raíz del pelo, permitiendo que este

pueda ser retirado de forma casi completa. Esta operación permite que el pelo pueda ser retirado de los efluentes, disminuyendo su carga orgánica y permitiendo su posterior disposición o revalorización.

Dividido. Como se mencionó en la sección 2.1. una práctica común de preparación de la piel consiste en la separación del cuero en dos productos de calidad diferente: la flor y la carnaza. Esta operación recibe el nombre de dividido y consiste en emplear una máquina y mediante una cuchilla seccionar la piel. El dividido puede llevarse a cabo después de llevar a cabo el pelambre-calero, donde recibirá el nombre de “en tripa” o bien posterior al curtido “en azul”. Raramente se aplica en pieles piqueladas, en bruto o durante el acabado. El producto de mayor interés corresponde a la flor, cuyo espesor dependerá del producto terminado en particular.

Desencalado y Rendido. La piel encalada y sin pelo, requiere de un proceso para revertir el proceso de hinchamiento y cambiar las cargas negativas de su superficie. Para esto se lleva a cabo el proceso de desencalado. Durante el desencalado, se agregan agentes neutralizantes de naturaleza ácida débil que permitan neutralizar la alcalinidad (cal) atrapada en las fibras de colágeno sin que se lleve a cabo una hidrólisis o hinchamiento ácido. Si bien, la mayor parte del hidróxido de calcio (2/3) se podría remover mediante un lavado con agua, la parte restante no podría ser removida con subsecuentes lavados. Una mayor remoción de calcio debe lograrse para prevenir la formación de puntos salinos en el cuero. Con el objetivo de remover calcio químicamente enlazado al cuero y precipitado en otras especies químicas, se emplean compuestos químicos de bajo pKa. Los agentes desencalante más empleados son sales neutras como el sulfato de amonio y el cloruro de amonio, ya que al tener una capacidad buffer alrededor de 8, evitan una acidificación excesiva del baño. También es posible emplear ácidos orgánicos carboxílicos tales como el ácido láctico, fórmico o cítrico. Estos últimos empleados con precaución para no crear una afectación en la piel. Es precisamente, la tendencia al rompimiento de fibrillas de colágeno (y pérdida de resistencia del cuero), causada por el repentino cambio en el pH, lo que requiere que el proceso de desencalado sea gradual y lento (con respecto al pH interno de la piel)[9].

El *rendido* consiste en la adición de enzimas proteolíticas para llevar a cabo una ligera peptidización de las fibras colagénicas e hidrolizar otros compuestos orgánicos diferentes del colágeno, incluyendo grasas, proteínas y aminoácidos como la elastina. Como resultado se obtiene una piel con una mayor densidad de sitios reactivos, y libre de impurezas. Una prueba clásica de

acción del rendido consiste en comprobar la limpieza de los poros de la piel, con una prueba conocida como “prueba del globo”.

Etapa de curtido

El proceso específico del curtido, dependerá del tipo de agente curtiente que se emplee y que a su vez dependerá de las propiedades que se le deseen conferir al cuero. El más común de los procesos de curtido es el mineral empleando cromo el cual se describe a continuación:

Curtición al cromo. El agente curtiente consiste en una sal de hidroxido-sulfato de cromo ($\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{OH}$) [10]. El Cr(III) tiene la siguiente distribución electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$; al hibridarse, puede tener hasta seis orbitales vacíos pueden hibridarse de la forma $d^2 sp^3$. Por esta razón, en solución acuosa el Cr se hidrolizará para formar hexaaquo complejos de la forma: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (hexaaquocromo (III)). La geometría del complejo es octaédrica y su red cristalina tetraédrica, como se muestra en la Figura 2. A medida que aumenta el pH, el hexaaquo complejo pierde un protón de manera gradual de la forma (Rxn. 1-3). La estructura del complejo puede observarse en la Figura 2 [11].

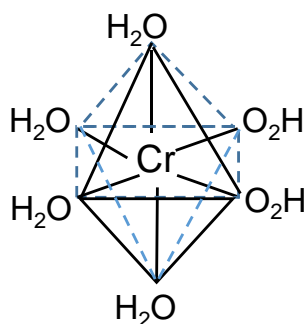
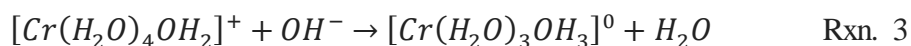
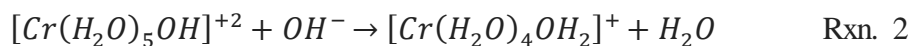
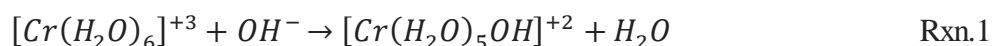


Figura 2. Hexaaquo complejo del Cr(III), se muestra la geométrica octaédrica del complejo.

La sustitución del ligante aquo por el hidroxilo es una medida directa de la acidez del complejo y variará desde ácido hasta ligeramente ácido a medida que incrementa la coordinación del OH^- [12].

La medición de grados *Schorlenmeyer* le otorga un valor de un 1/3 de 100 % por cada OH^- que ha substituido el complejo tetraédrico. El valor de 33.33 que corresponde a la especie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{+2}$ (pentaquohidroxocromo(II)) se considera la especie ideal para llevar a cabo el curtido. Después de la hidrólisis el hexaaquocromo(III) y/o el pentaquohidroxocromo(II) pasará(n) por una reacción de oxolación, la cual consiste en un ataque nucleofílico del complejo desestabilizado por otro aquo(hidroxi)complejo, dando pie al intercambio de ligandos entre ambos complejos y la formación de un enlace de coordinación tipo alcohol (Figura 3A)[11]. Termodinámicamente, el dímero de cromo es la especie más estable de la olación¹. El complejo olado es altamente inestable ya que contiene un enlace de puente de hidrógeno de tipo O-H...O entre los complejos. Para estabilizarse, pierde un protón, auto-acidificando la solución y permitiendo la formación de un dímero de la forma en que se representa en la Figura 3B.

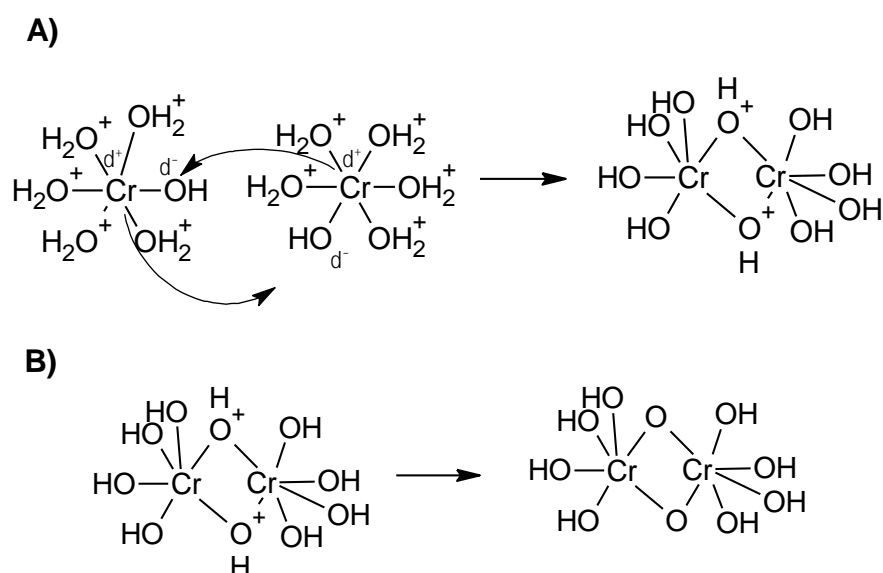


Figura 3. A) Ataque nucleofílico del hexaaquo complejo hacia otro complejo que permite la formación de un enlace “o” entre los complejos (olación). B) pérdida de los protones del dímero olado para dar pie a la formación de un dímero estable unidos mediante enlaces de coordinación (oxolación).

De forma análoga a la oligomerización del hidróxido de cromo, cuando la solución se contacta con la piel, existe un intercambio de ligandos entre el hexaaquo complejo y del pentaquohidroxocromo

¹ En realidad la olación da lugar a una polimerización del complejo de cromo, la especie más estable dependerá del pH, temperatura, presencia de oxidantes, catalizadores y otras especies en solución, esta oligomerización condensa partículas de diversos tamaños; sin embargo, mientras se mantenga una solución acuosa, el dímero será favorecido [12] N. Mandich: Chemistry & Theory of Chromium Deposition: Part 1 – Chemistry. Plat. Surf. Finish. (1997), 84 (5), 108-115..

complejo ya sea como monómero o dímero y los grupos carboxílicos de los aminoácidos de la piel. Dado que la superficie de la piel se encuentra protonada y que la carga de los complejos es predominantemente positiva, existe una repulsión electrostática entre la superficie y el complejo. La única fuerza de difusión será el gradiente de concentración entre la solución y el interior de la piel que actúa como una membrana. Para que exista un enlace formal entre los grupos carboxílicos de los aminoácidos y el complejo de cromo, es necesario incrementar el pH para promover la oxolación.

Basificado. Durante el basificado se incrementa el pH del baño, de manera gradual, empleando agentes alcalinos débiles como el óxido de magnesio, carbonato de calcio y/o bicarbonato de sodio. Al incrementar el pH se favorece la coordinación de los oxihidróxidos de cromo con los grupos carboxílicos. Una de las interacciones más difundidas tiene la forma que se describe en la Figura 4.

El correcto cuidado del proceso y de la piel en todas las fases del curtido, hace que el cuero curtido al cromo tenga las características ideales para que sea empleado en productos tales como: zapatos, chamarras, carteras, etc. Sin embargo, las características particulares para un producto final, dependerán del proceso de Recurtido-Teñido y Engrase (RTE).

Recurtido Teñido y Engrase (RTE)

El proceso final de preparación en húmedo del cuero, conlleva la adición de agentes químicos que le infieran características deseables de llenura, elasticidad, resistencia, hidrofugacidad, color, etc. Durante esta etapa compleja de semi-terminación del cuero, se adicionan diversos químicos que pueden ser catalogados en recurtientes, grasas y aceites, colorantes y otros aditivos que se incorporarán en la fibra ya sea de forma superficial y por difusión. Antes de la adición de dichos agentes es necesario llevar a cabo un proceso de neutralización.

Neutralización. El objetivo es eliminar los iones ácidos que se encuentren depositados en la superficie de la piel (i.e. protones). Al eliminar este “exceso de acidez”, se previene la hidrólisis de la piel, lo que llevaría a un desgastamiento innecesario de las fibras curtidas. Adicionalmente, la presencia de otros iones oxidantes como el bisulfato (HSO_4^-) y el sulfato (SO_4^{2-}) ocasionan un daño a la fibra si permanecen durante mucho tiempo en ella. Adicionalmente, al remover los iones residuales, se ocasiona un cambio en la carga superficial de la piel, lo cual evitará una adsorción superficial sobre el cuero en azul y por lo tanto se favorecerá la difusión de los agentes químicos a través de la membrana. El método más empleado implica la adición de un agente químico ligeramente

alcalino o bien neutro, que tenga un efecto tamponante e impida una subida innecesaria del pH. Cabe destacar que las fibras de unión entre las zonas papilar y reticular, son sumamente sensibles a una hidrólisis básica. Un incremento innecesario del pH resultará en una hidrólisis de estas fibras y con ello una posible soltura de flor o baja resistencia física. El agente más empleado es el formiato de sodio (HCOONa); la constante de disociación del ácido fórmico es de 3.74 [13], esto hace que la disolución del HCOONa esté tamponada. El formiato de sodio tendrá una buena tendencia a dar pieles blandas. Otro agente empleado comúnmente es el bicarbonato de sodio, el cuál es un agente no enmascarante que modifica el taco de la piel, su pKa es de 10.3, por lo que su adición debe de ser llevada a cabo en una cantidad menor y de forma más cuidada que el HCOONa. Dada la hidrólisis de la fibra y la posible sobrecurtición del cuero, se prefiere que la neutralización se lleve a cabo al mínimo pH en el cual se puede obtener fibras libres de iones remanentes y con las condiciones adecuadas para fabricar un artículo con ellas. El pH final se considera de 5 para empeine y 6 para confección, fibras más y menos firmes respectivamente.

Recurtición. El cuero debe de ser recurtido para inducir las características deseables de la piel. Al curtir con cromo se logra estabilizar las fibras del colágeno, pero no contiene suficiente relleno y compacidad. Adicionalmente, no contiene color ni suficiente resistencia física. Cuando se considera que algunos productos requieren propiedades especiales tales como facilidad de grabado, esmerilado, lavabilidad, etc. se comprende la necesidad del proceso de recurtido. Entre los diferentes efectos que se pueden conseguir en el recurtido se encuentran: la plenitud, aumento de grosor, compacidad del cuero, corrección de soltura de flor, finura de flor, facilidad de grabado y esmerilado, facilidad de pulido, modificación del tacto de la piel, modificación de la capacidad tintórea, etc.

Los productos escogidos para la recurtición deben de ser compatibles con la formulación y entre sí, para no producir una precipitación superficial. Los agentes recurtientes se pueden agrupar según sus características químicas en los siguientes:

Minerales. Sales de cromo, circonio, aluminio y titanio. Estas se adicionan a pH bajos (antes del neutralizado) para prevenir problemas de adsorción. Normalmente se adicionan para homogeneizar la curtición mineral y para favorecer la unión de las fibras. Cada agente brinda diferentes características; de forma breve, a) sales de cromo: intensifica tonos de los teñidos, iguala lotes, proporciona flor lisa y fina, da elasticidad al cuero y da un esmerilado eficiente. b) Sales de aluminio: intensifican los tonos de los teñidos, compacta la flor, proporciona cueros ligeros y

disminuye la elasticidad del cuero. c) Sales de circonio: intensifica los tonos, da firmeza de flor, disminuye la elasticidad y da buena solidez a la luz.

Vegetales. Son moléculas orgánicas de elevado peso molecular, con funcionalidades químicas de tipo grupos hidroxilo y que se obtienen de la extracción de diversos extractos orgánicos ricos en polifenoles y taninos. Los agentes más empleados son el castaño, la tara, la mimosa y el quebracho. Estos agentes químicos se emplean para dar llenura a las fibras del colágeno, por lo tanto, dan buena llenura, bajan la intensidad de las tinturas, comprimen las fibras y dan baja afinidad y dan una excelente estabilidad para el pulido y grabado.

Recurtientes sintéticos o sintanes. Existen de dos tipos: de sustitución² o fenólicos y los auxiliares o dispersantes. Los primeros se emplean para dar una buena llenura, aunque menor a la de los vegetales, para disminuir el tono de los colorantes y para dar una excelente solidez a la luz (la mayoría de las aplicaciones actuales de los fenólicos son para cumplir este objetivo). Los segundos se emplean para lograr una adecuada dispersión (evitar la formación de dímeros y micelas) de los agentes recurtientes; estos se consideran agentes auxiliares de la recurtición y se emplean para mejorarla, aunque algunos de ellos también se ha reportado que dan una cierta llenura.

Polímeros. Son de diferentes bases, los acrílicos tienen una base de ácido polimetacrílico y dispersiones de poliuretano, mientras que los resínicos tienen una base de formaldehído y melamina. Mientras los recurtientes acrílicos proporcionan firmeza de flor, mejoran la elasticidad, dan resistencia a la luz y dan una flor lisa, los resínicos rellenan las partes flojas del cuero, mejoran la elasticidad, aumentan el espesor y bajan el tono de los colorantes.

Aldehídos. El glutaraldehído es un poderoso agente polimérico y recurtiente, extensamente empleado como un sustituto de agentes minerales. El glutaraldehído es astringente y reacciona rápidamente con los grupos reactivos de la piel. Por sus características antibacterianas proporciona resistencia al sudor³, resistencia al lavado, relleno adecuado del cuero, flor fina y mejora la elasticidad y suavidad. Sin embargo, es necesario mencionar que no dan solidez a la luz ni al calor (se descomponen).

² Nombrados así porque su finalidad era la de reemplazar los recurtientes vegetales.

³ La resistencia al sudor es una forma de describir la dificultad del crecimiento de bacterias responsables del mal olor.

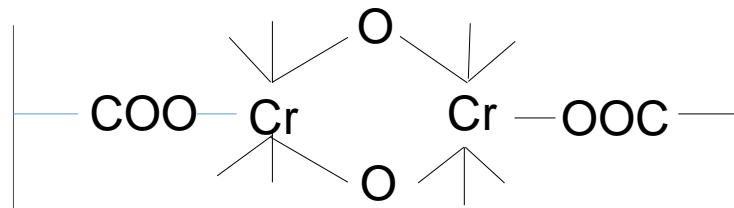


Figura 4. Coordinación de los complejos de cromo con dos fibras proteínicas laterales de colágeno.

Grafeno

El grafeno (Gr) consiste en una lámina de átomos de carbono con una hibridación Sp^2 . Los átomos de carbono se encuentran enlazados mediante enlaces sigma formando una red hexagonal (Figura 5 A). Una nube de electrones pi se encuentran deslocalizados, lo que les da un carácter parcialmente negativo. El grafeno se sintetizó por primera vez, siguiendo el método de la cinta scotch en la cual láminas de grafito (G) fueron exfoliadas una por una hasta obtener una delgada lámina de grafeno. Hoy en día, el grafeno se puede sintetizar a partir de diversas metodologías. La más popular de ellas proviene de la reducción del óxido de grafeno, que a su vez se obtiene de la exfoliación del óxido de grafito.

Durante la oxidación de grafito (G), éste se hace reaccionar con ácido sulfúrico concentrado, permanganato de potasio y peróxido de hidrógeno. Esta reacción altamente oxidante, resulta en la formación de numerosos grupos oxigenados en su superficie del G, pero también entre sus láminas expandidas. El material que se obtiene se conoce como óxido de grafito (OG). El proceso más común de obtención de OG fue llevado a cabo por Hummers[14]. La oxidación consiste en la reacción de G con ácido sulfúrico y permanganato de potasio, seguido de lavados con H_2O_2 . De acuerdo al modelo de Szabó del 2006[15], el material oxidado consiste en una matriz corrugada de carbón, análogo a un listón, que está compuesto de carbonos hexagonales de carbón interconectados con enlaces $C=C$ (ver Figura 5 B y C). Estos listones se encuentran corrugados debido a la inserción de ciclohexanos que forman estructuras similares a una silla.

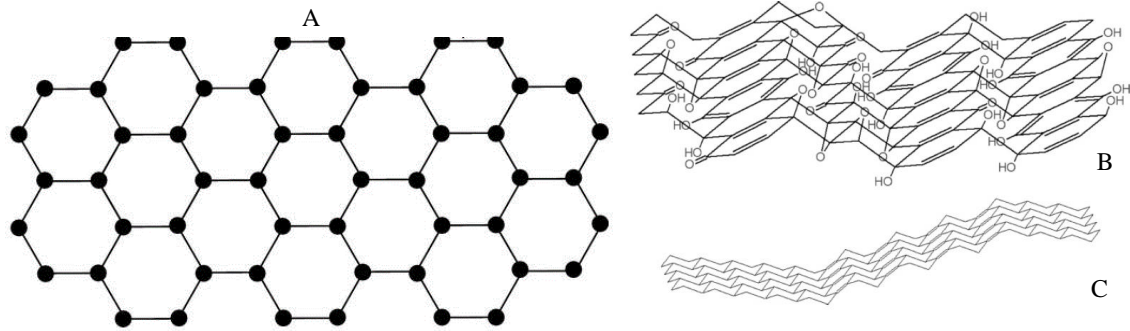


Figura 5. A) Diagrama hipotético de una lámina de grafeno y Modelo de la silla y listones de la estructura del óxido de grafito de Szabó [15]. A) química superficial, B) Esqueleto del óxido de grafito doblado.

El material oxidado contiene grupos carboxílicos en el plano basal. El material contiene una mezcla de dos dominios: aquellos de ciclohexanos trans-ligados formando una silla y las láminas de hexágonos de carbono corrugados. En la superficie se encuentran grupos hidroxilos terciarios y 1,3 éteres (grupos epóxido) que se mantiene debajo de las láminas de hexágono. Adicionalmente es posible que se formen grupos cetona y quinona donde se ha llevado a cabo la separación de los enlaces C-C. También pueden encontrarse grupos fenólicos en algún lugar de las láminas corrugadas en el plano basal. La cantidad total de oxígeno aumenta a medida que se lleva a cabo la oxidación del Gr con un cambio concomitante en la especiación superficial.

Posteriormente, se encontró que la adición de NaNO_3 como catalizador permite la inserción de una mayor cantidad de grupos oxigenados. En su artículo del 2017 Gupta y colaboradores[16] reportaron la incorporación de hasta un 63 % de oxígeno en el OGr empleando NaNO_3 .

Para transformar el óxido de grafito en óxido de grafeno, es necesario llevar a cabo una exfoliación, misma que puede llevarse a cabo mediante una sonicación. Como resultado se obtiene en suspensión un elevado número de láminas de grafeno de menos de 20 átomos de carbono apilados con grupos epóxido y agua intercaladas entre sí. Es la densidad de grupos superficiales oxigenados la que le puede otorgar el poder curtierte o recurtierte.

El óxido de grafeno como agente curtiente y/o recurtiente

Como se mencionó en el marco teórico, durante el curtido mineral, los hexaaquo complejos del dímero de cromo intercambian ligandos con los grupos carboxílicos de los diversos aminoácidos del colágeno. Esto ocurre de manera gradual, porque la superficie se encuentra cargada positivamente y es solamente el gradiente de concentración de masa, el que permite la correcta penetración de los dímeros de cromo. Hay dos razones por las cuales, el cromo es un agente curtiente tan efectivo: su reactividad (densidad de grupos hidroxilo) y su tamaño.

Durante el basificado, se lleva a cabo la formación de un enlace formal de los complejos del cromo en la piel dando pie a la piel curtida. Tal como puede observarse, los responsables de la fijación del cromo son los grupos hidroxilo de los complejos del cromo. El óxido de grafeno tiene una química similar, con la diferencia de que no es necesario de que ocurra una olación para que se alcance el tamaño deseado del agente curtiente. Sin embargo, existen diversos retos que deben ser superados para que pueda alcanzarse un correcto material a base de grafeno que pueda curtir correctamente la piel, lo cuales son:

- Una elevada densidad de grupos superficiales que pueda llevar a cabo la coordinación.
- Un adecuado número de láminas de óxido de grafeno de forma que pueda penetrar a través de la membrana.
- Un proceso de fijación del óxido de grafeno, análogo al basificado, que permita obtener un material con propiedades esperadas.
- Un tamaño y compatibilidad adecuada para que pueda fijarse a las fibras colagénicas.

Las estrategias para poder vencer estos retos se amplían en la sección: 4. Metodología experimental. La revisión del estado del arte da perspectivas de solución y se menciona a continuación.

Revisión del estado del arte

Shenghua y colaboradores [17] sintetizaron óxido de grafeno usando el método de Hummers modificado y posteriormente curtieron piel de cabra piquelada. Para el proceso de curtición se incrementó el pH a 6.0 mediante la adición de NaHCO_3 y acetato de sodio. Posteriormente se agregó un licor conteniendo una cantidad determinada de óxido de grafeno sonicado y que varió entre 0.01 y 0.05 %. Finalmente, el baño del tambor se ajustó a pH de 4.5 mediante la adición de ácido fórmico

y el cuero se procesó de manera convencional para obtener un equivalente a un cuero en azul. El óxido de grafeno sintetizado tuvo aproximadamente un 31-32 % de oxígeno principalmente como grupos carboxílicos y epóxido. Se estimó que el tamaño de las láminas de grafeno fue de 10-60 nm de longitud y 1-3 nm de espesor. En cuanto a los resultados de la curtición, se determinó que la temperatura de contracción del cuero aumentó a medida que incrementó el porcentaje de óxido de grafeno, hasta un máximo de 82.5 °C a un 0.05 % de óxido de grafeno. La presencia de óxido de grafeno no afectó las propiedades de textura, llenura y otras deseables de un cuero en costra.

Otros esfuerzos han sido enfocados para emplear el óxido de grafeno en subsecuentes etapas del proceso de curtido, como lo es durante el recurtido. Recientemente, Hui Pan y colaboradores [18], formularon un copolímero con base en nano-SiO₂ y óxido de grafeno para ser empleado en una piel “*wet-white*”. El óxido de grafeno se mezcló con nanopartículas de SiO₂ y/o un compuesto de polietilenglicol-SiO₂. Posteriormente, las mezclas se co-polimerizaron con anhídrido maléico y ácido acrílico. Las partículas esféricas se depositaron sobre las fibras colagénicas dando llenura, mejorando el espesor y dando propiedades de resistencia a la flama y propiedades antiestáticas.

Estrategias experimentales para superar las limitaciones del óxido de grafeno

Como se mencionó en la sección 2.4. existen algunas complicaciones respecto a la aplicación del óxido de grafeno como agente curtiente o recurtiente. A continuación, se mencionan estrategias a emprender para superar dichas complicaciones, basadas en datos disponibles en la bibliografía e ideas del autor.

La densidad de grupos superficiales se incrementará al emplear una metodología que se ha reportado, da la más grande concentración de oxígeno en la superficie el grafeno [16]. El método en cuestión se desprende de la metodología de Hummers modificada y fue exitoso en depositar hasta un 62.4 %, principalmente en la forma de grupos epóxido, hidroxilo y carbonilo. Con esta estrategia se podrá incrementar la densidad de sitios reactivos, principalmente oxigenados.

El número de láminas de óxido de grafeno se puede controlar mediante una sonicación intensa del óxido de grafito. Shibing y colaboradores [19] reportaron el efecto de la sonicación en las dimensiones del óxido de grafeno. Una sonicación de 60 minutos es suficiente para que la mayoría de las láminas gráficas tuvieran un tamaño menor a 0.5 μm, con una evidente exfoliación (ver Figura 6).

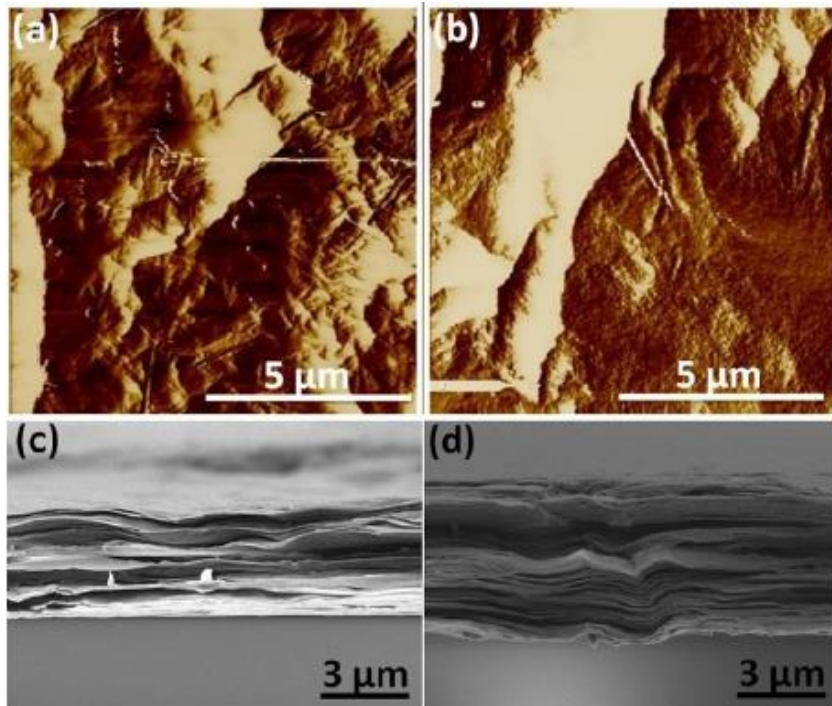


Figura 6. Efecto del tiempo de sonicación reportado por Shibing Ye y colaboradores (2016). Las imágenes (a) y (c) corresponden al óxido de grafeno sin sonicar y las imágenes (b) y (d) corresponden a la misma muestra sonicada 60 minutos.

Finalmente, las propiedades de compatibilidad química pueden ser las más críticas para la adecuada fijación del óxido de grafeno en las fibras colagénicas.

Objetivos

General

Sintetizar materiales de cuero con la asistencia de grafeno como agente curtiente para desarrollar materiales de alta resistencia con un menor impacto ambiental.

Particulares

- Obtener y caracterizar óxido de grafeno de con un ligero y elevado contenido de oxígeno, empleando el método de Hummers modificado.
- Diseñar una formulación, desde un cuero verde salado hasta un cuero en costra que emplee el óxido de grafeno como agente curtiente o recurtiente.
- Caracterizar las propiedades específicas del material curtido con óxido de grafeno.
- Comparar las propiedades medidas del cuero modificado con óxido de grafeno con el proceso clásico de curtición mineral con cromo para determinar si la presencia del OGr modifica las propiedades del cuero de una forma significativamente representativa.

Metodología propuesta para resolver la problemàtica

Estrategias experimentales para superar los retos potenciales del empleo del óxido de grafeno como agente curtiente

- Se sintetizó óxido de grafeno en base al método de Hummers modificado empleando NaNO_3 como catalizador durante la síntesis. Según los reportes, como se resultado se obtiene una gran cantidad de grupos oxigenados superficiales e interlaminares. De acuerdo con Gupta y colaboradores [16], mediante éste método es posible obtener un máximo de grupos oxigenados superficiales.
- Con el objetivo de lograr una adecuada dispersión de las láminas de grafeno, estas se sonicaron ampliamente en intervalos de 30 minutos, hasta lograr una dispersión estable por al menos 5 días.
- La reacción que se lleva a cabo entre el OGr y el colágeno es mediante enlaces electrostáticos y de puente de hidrógeno. Este mecanismo es más parecido al de un curtido vegetal u orgánico que al de un curtido mineral. Para garantizar la correcta penetración del agente químico se le dará un tiempo de al menos 50 minutos de contacto.

Condiciones de la piel y preparación para ribera

Con el objetivo de evitar interferencias y/o pérdida de representatividad por las diferencias entre las pieles de diferentes animales, se empleó piel de origen vacuno con propiedades lo más homogéneas posibles. Se partió de un cuero verde salado. Dado que la presencia de agentes químicos y sobre todo la carga superficial de la superficie y los grupos transmembrana en la piel determinará como penetra y se compleja el óxido de grafeno, se diseñó un proceso de preparación de la piel que permitiera la generación de sitios reactivos donde pudiera reaccionar el óxido de grafeno. Cualquier experimentación relacionada con la adición de óxido de grafeno en el cuero se llevó a cabo en probetas cuadradas de 15 cm. Esto se hizo con el firme propósito de disminuir la cantidad necesaria del aditivo, dadas las limitaciones experimentales de obtenerlo en escalas mayores. En las secciones siguientes se describe la formulación empleada.

A continuación, se describe el proceso de preparación del cuero, se recibió una piel de 23 Kg de peso conservada en verde salado. La Figura 7 contiene la evidencia fotográfica de la recepción del cuero salado.

Tabla 1. Proceso de preparación de la piel en verde salado.

Proceso	porcentaje	Producto	Tiempo
Lavado	0.2	Tensoactivo	1-h
	0.2	Bactericida	
	A cubrir	Agua	
	Drenado, se revisa el cuero y se determina que no tiene problemas de conservación.		



Figura 7. Imágenes del cuero verde salado recibido. No se observaron evidencias de afectación del cuero por mala conservación.

Formulación Rivera

Se diseñó un proceso para la preparar la piel y que consiste en los subprocesos de pelambre-inmunizado, calero, dividido, desencalado, rendido y piquelado. El proceso de dividido se realizó con un calibre de 2.4-2.6. en la Tabla 2, se describe el proceso de rivera aplicado. La evidencia fotográfica de las diferentes partes del proceso se describe en la Figura 8.

Tabla 2. Integración del proceso de rivera.

Proceso	porcentaje	Producto	Tiempo
Remojo	0.2	Tensoactivo	24-h
	0.2	Bactericida	
	A cubrir	Agua	
Se realizó la prueba de hidratación (sábana) y se drenó.			
Pelambre-inmunizado	80	Agua	15 min.
	0.7	Amina	
Encalado	1.3	Ca(OH) ₂	60 min
	1.2	Na ₂ S	50 min
Remoción de pelo, mediante la aplicación de un filtro (una malla de acero inoxidable), se recuperó el baño y se continuó con el proceso.			
Pelambre	1	Ca(OH) ₂	40 min + 30 min de reposo
	0.5	Na ₂ S	
Revisión de limpieza de la flor, remoción correcta del pelo y ausencia de queratina remanente.			
Encalado	70 %	Agua	20 min
	1 %	Ca(OH) ₂	
	0.1 %	Enzima	10 min
24 h de reposo y checar limpieza de poro.			
Se va a dividir			
Peso dividido (en tripa)			
Limpieza	cubrir	Agua	15-min
	0.1	Tensoactivo	
Drenar			

Tabla 2. Continuación.

Proceso	porcentaje	Producto	Tiempo
Desencalado	cubrir	Agua	20 min
	0.1	Tensoactivo	
	0.5	(NH ₄) ₂ SO ₄	
Drenar			
Desencalado	30	Agua	20 min
	1	(NH ₄) ₂ SO ₄	
	1.2	desencalante comercial (torodex)	40 min
	0.35	Bisulfito de sodio	
	0.15	Desengrasante	
Drenado de medio baño			
Rendido	0.25	Enzima	20 min
Drenar			
Lavado	200	Agua	10 min
Drenar			
Lavado	200	Agua	
Drenar			
Piquelado	70	Agua	15 min
	9	NaCl	
	0.5	Ácido fórmico	
	1.2	H ₂ SO ₄	90 min
Lavado	0.15	Fungicida	30 min
Drenar y embancar			

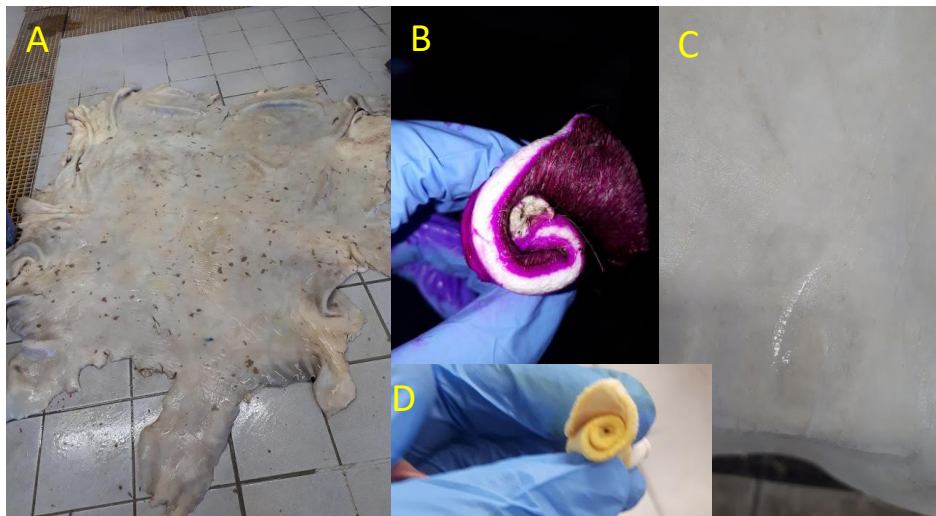


Figura 8. Imágenes del proceso de rivera. A. Cuero en la mitad del proceso del pelambre. B. Prueba del proceso de encalado, mostrando la penetración de la cal para inmunizar. C. Cuero rendido y limpio antes de ser piquelado. D. Prueba de acidez del cuero piquelado.

Diseño de formulación empleando OGr como agente curtiente

A continuación, se describe el proceso diseñado para la curtición de probetas de cuero con el óxido de grafeno como agente curtiente.

Tabla 3. Desarrollo de un proceso para emplear el óxido de grafeno como agente curtiente.

Proceso	porcentaje	Producto	Tiempo
Rehumectación	100	Agua	3h
	1	Acetato de sodio	
	1	Bicarbonato de sodio	
	Ajuste de pH a 6		
Curtido	X*	Óxido de grafeno	2-h
Revisión de atravesado.			
Drenado			

* Representa la cantidad empleada de óxido de grafeno, en este caso 0.05 y 0.5 %.

La primera prueba para determinar la eficacia del proceso de curtición fue la de determinar la temperatura de contracción del cuero curtido. Antes de esto, la observación física del cuero dio una idea de que el cuero no había sido estabilizado correctamente, se veía crudo (Figura 9). La temperatura de contracción se determinó en un equipo de contracción dinámica con base en la norma ISO 3380[20].



Figura 9. Imágenes de secciones de probetas de cuero curtidas con A) 0.05 % y B) 0.5 % de óxido de grafeno respectivamente.

Diseño de un proceso para la curtición mineral con cromo 33.

El procedimiento se describe a continuación:

Primeramente, fue necesario el regresarle la humedad al cuero con la estrategia mostrada en la Tabla 4. Los cueros se mantuvieron embancados durante 72 h, posteriormente se diseñó un proceso para el recurtido y engrase, empleando el óxido de grafeno como aditivo.

Diseño de un proceso para la recurtición empleando OGr

Se hizo un diseño experimental sumamente sencillo para determinar el efecto de la adición del óxido de grafeno durante la recurtición. La nomenclatura y porcentajes empleados se encuentran en la Tabla 5.

Tabla 4. Diseño de un proceso de curtido con cromo 33.

Proceso	porcentaje	Producto	Tiempo
Re-humectado	60 %	Agua	Estático 72 horas
	3 %	NaCl	
	Revisión de grados Baume y pH		
Ajuste de pH	0.2 %	H ₂ SO ₄	30 min
	1 %	NaCl	
	0.2 %	Formiato de sodio	
Curtido	5.5 %	Sal de cromo 33	120 min
Basificado	0.45 %	Neutrigan	18 horas
	0.2 %	Bicarbonato de sodio	
Prueba de encogimiento del cuero y drenado.			
Lavado	100 %	Agua	20 min
	0.05 %	Serval F-30	
Drenar y embancar.			

Tabla 5. Diseño experimental y nomenclatura de las probetas curtidas.

% of GO	0	0.5	1.0	2.0
Nomenclatura	G1	G2	G3	G4

El proceso de recurtido se describe a continuación.

Tabla 6. Diseño del proceso de recurtido con y sin óxido de grafeno.

Proceso	porcentaje	Producto	Tiempo
Ajuste de pH	200 %	Agua	15 minutos
	0.2 %	Tensoactivo	
	0.2 %	Ácido fórmico	
Revisión de pH y drenado			
Neutralizado	100	Agua	20 minutos
	1.5	Formiato de sodio	50 minutos
	0.3	Bicarbonato de sodio	
Revisión de pH de neutralizado y drenado			
Recurtido	100 %	Agua	20 minutos
	3 %	Acrílico (tergotan PR liq)	
	4 %	Mimosa	40 minutos
	1 %	Naftalenico	
	X*	Óxido de grafeno *	
Engrase	5 %	Sintético Derminol Co-50	70 minutos
	3 %	Sulfatado Dermalix WWL-MX	
	1 %	Sulfitado SP-MX	
Fijación	0.8 %	Acido fórmico	35 minutos
Ajuste de pH para la fijación (entre 3.6 y 3.8)			
Lavado final	150 %	Agua	20 minutos
Drenado y secado			

* Corresponde a los porcentajes estudiados en la Tabla 5.

Caracterización del óxido de grafeno

La caracterización de los materiales curtidos se enfocará en determinar las propiedades básicas del cuero, tales como: tacto, soltura de flor, resistencias, finura de flor, plenitud, grosor, pietaje y tintura. Adicionalmente se evaluarán otras características del producto terminado como lo son:

Espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia total atenuada (FT-IR-ATR), ayudará a determinar la química superficial y elucidar las interacciones piel-agente curtiente.

Determinación del tamaño de partícula. Se determinó mediante un Nanotracs Wave II de la marca Microtracs. Las muestras se ajustaron a un pH de 7 y se sonicaron durante el tiempo adecuado.

Titulación superficial mediante una titulación automática del material se podrá determinar la presencia de grupos superficiales protonados y con ello determinar “un grado de disminución de sitios coordinados”.

Caracterización del cuero en costra

Espectroscopía Infrarroja en modo de reflectancia total atenuada (FT-IR-ATR). Las pruebas de análisis de grupos superficiales se llevaron a cabo por espectroscopía infrarroja e un Nicolet i15 de Thermo. Cada muestra se analizó 32 veces y se graficó el promedio de las mediciones.

Determinación de resistencias físicas.

Las resistencias físicas del cuero se determinaron en el laboratorio de pruebas físicas del CIATEC. Las pruebas se realizaron de acuerdo a las normas IUP 8 (desgarro), IUP 3 (tensión), y IUP 9 (ruptura de flor).

Resultados

Caracterización básica del óxido de grafeno

El análisis de infrarrojo del óxido de grafeno se encuentra en la Figura 10. Lamentablemente, no se pudo obtener una enorme información del análisis de infrarrojo del grafito ni del grafeno. Esto se debe principalmente, a la falta de resolución del equipo, para funcionalidades a concentraciones tan bajas, y a la dificultad del análisis en un cuerpo oscuro. Sin embargo, se pudo observar unas bandas sutiles a 1670 y 1497 cm^{-1} en el OG, que corresponden a grupos carbonilo y otros grupos oxigenados del OG[21]. El incremento en la densidad de grupos oxigenados también fue corroborado mediante un análisis de contenido elemental. Los resultados se observan en la Tabla 7; el contenido de oxígeno incrementa de 24.99 a 27.79 %. No solamente se incrementó el contenido de oxígeno, también el de hidrógeno, como resultado de la inserción de grupos hidroxilo (e.g. carboxílico). Otro factor importante de la caracterización del óxido de grafeno es el determinar su tamaño de partícula. El análisis de la distribución de tamaño, se observa en la Figura 11. El intervalo de tamaños promedio es de 1000 a 2000 nm. Este tamaño, es suficiente para que las láminas de óxido de grafeno pueda difundirse dentro de las fibras de colágeno y reaccionar mediante los mecanismos descritos más adelante.

El óxido de grafeno fue introducido con una dilución de 5 g en 250 mL, esto debido a que antes de la adición es necesario sonicar la suspensión durante al menos 60 minutos. La sonicación brinda el beneficio de la exfoliación de las láminas y por ende se obtienen tamaños de partícula más pequeños. El efecto es claro, si se aplican múltiples ciclos de sonicación de 1 hora, se pueden obtener partículas de hasta 1 nm de tamaño (ver Figura 12).

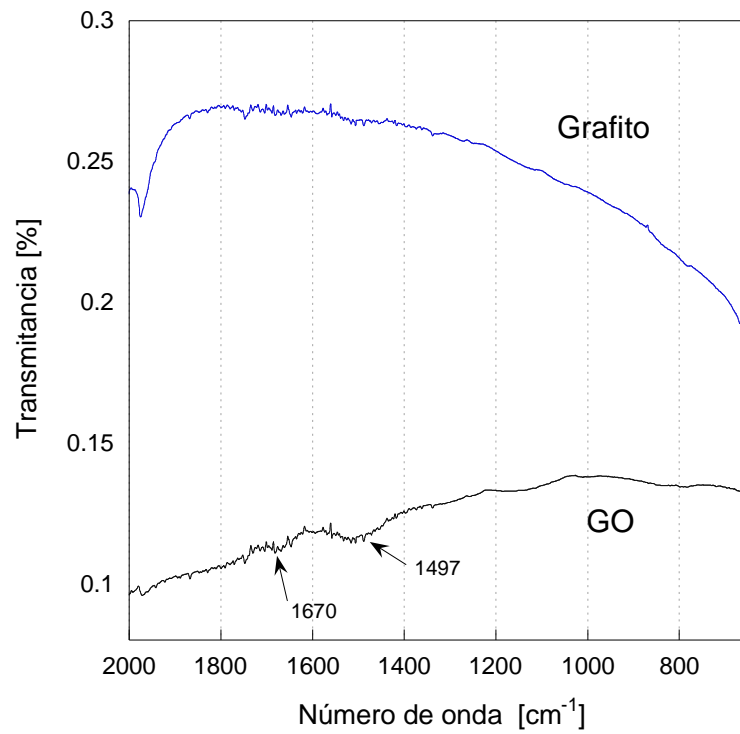


Figura 10. Análisis de infrarojo de la superficie del grafito y del óxido de grafeno sintetizado.

Tabla 7. Contenido elemental del grafito y óxido de grafeno.

Muestra	N	C	H	S	O
Grafito	0.131	74.80	0.0132	0.061	24.99
Óxido de grafeno	1.086	67.77	2.250	1.112	27.79

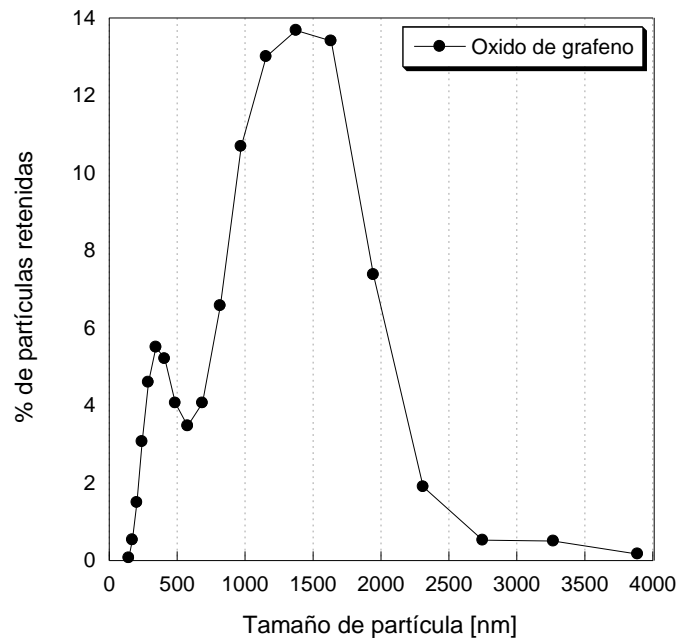


Figura 11. Distribución de tamaño de partícula del óxido de grafeno después de sonicarse durante 1 hora.

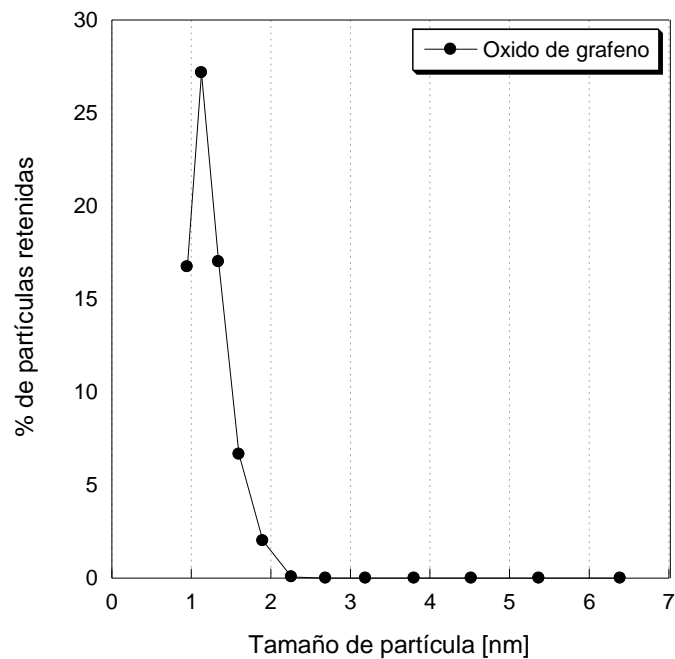


Figura 12. Distribución de tamaño de partícula del óxido de grafeno después de múltiples ciclos de sonicación durante 1 hora.

Resultados del cuero curtido con grafeno

Las imágenes del cuero curtido con óxido de grafeno se encuentran en la Figura 9. En la imagen se puede observar que en los cueros hubo una adsorción superficial del cuero (por la coloración observada en ambos lados de las caras de las probetas de piel (lado flor y lado carne). Esta observación cuantitativa da una indicación de que el cuero está crudo. La determinación de la temperatura de contracción del cuero indicó que el material con la mayor cantidad de óxido de grafeno, se contraía a una temperatura de 42 °C, que es aproximadamente la temperatura de estabilidad del colágeno [22]. Se puede concluir de manera preliminar que el óxido de grafeno no es exitoso en curtir el cuero piquelado y por lo tanto, los resultados de Shenghua y colaboradores son irreproducibles.

Resultados del cuero recurtido con óxido de cromo

Las imágenes de probetas del cuero curtido se muestran en la Figura 13. A continuación se hacen las siguientes observaciones del proceso:

G1. Corresponde al cuero curtido sin óxido de grafeno. El cuero tiene una coloración característica de los agentes recurtientes orgánicos empleados. Contiene un tacto suave, medianamente fresco, armado y lleno, contiene una adecuada suavidad y soltura de flor.

G2. Contiene un tacto ligeramente seco, con cuero armado, buena suavidad de la flor, sin soltura y con evidencia de pequeñas deposiciones de carbón.

G3. Tacto seco, cuerpo armado, menos flexibilidad y evidentes deposiciones de carbón. En esta muestra se observó una precipitación del grafeno sobre los materiales.

G4. Tacto seco, cuero lleno, flexible, armado, sin deposiciones evidentes de carbón.



Figura 13. Imagen demostrando los resultados de la recurtición de probetas de cuero y que corresponden a G1, 0 % de OGr; G2, 0.5 % de OGr, G3, 1 % de OGr y G4, 2% de OGr.

Es importante mencionar una limitante de la aplicación del óxido de grafeno a elevadas cantidades sobre el cuero recurtido. Esta limitante tiene que ver con la dilución necesaria para exfoliar las láminas; al agregar el OG en elevados porcentajes, esto implica que se debe de agregar una cantidad volumétrica mayor. En el caso de las flotas que se emplean en esta experimentación y que tienen flotas bajas, la adición del óxido de grafeno incrementa considerablemente el volumen de la recurtición.

Los resultados de las pruebas de resistencia física se demuestran en la Figura 14. Es interesante observar que elevadas concentraciones de óxido de grafeno, tienen efectos perjudiciales sobre las resistencias físicas del cuero. La explicación, aunque al principio pueda parecer contradictoria, tiene dos explicaciones bastante factibles:

1. Como se mencionó anteriormente, el incremento en el porcentaje de óxido de grafeno en la formulación, implica un aumento de la flota; eso a su vez diluye los componentes que aún no han entrado al cuero. Entre estos se encuentran los aceites, los cuales, dado la formulación, ingresan al cuero en una etapa posterior a la del óxido de grafeno. Esta dilución de los componentes disminuye la flota y ello el gradiente químico de penetración de los aceites. Este efecto causa una disminución de la velocidad de reacción y una baja concentración de los aceites en la piel. Al estar menos engrasadas, las fibras tienen una menor resistencia ante los efectos físicos (están más comprimidas y tienen menos flexibilidad)[10].
2. En una concentración sumamente elevada, el óxido de grafeno, al tener una enorme reactividad reaccionan con los aceites impidiendo su difusión dentro de las fibras. Si se observa con detenimiento la estructura química del aceite de mayor concentración (Dermino I Co-50), el cual tiene una base de lecitina, esta contiene una buena densidad de grupos amino terciarios, los cuales se encuentran protonados. A la reacción con grupos disociados del óxido de grafeno, estos favorecen la neutralización de las cargas y una coagulación de estos. Al aglomerarse, se sedimentan y no pueden incorporarse a las fibras de colágeno, impidiendo su lubricación.

Estos efectos explican la disminución de las resistencias físicas cuando se han empleado bajas concentraciones mayores o iguales a un 1 %. Por otro lado, la presencia de sólo un 0.5 % de OG en el cuero, demostró una mejora en las resistencias físicas del cuero. El efecto fue por demás evidente en la resistencia a la ruptura de flor. Este fenómeno es probablemente causado por la adherencia superficial que tiene el óxido de grafeno sobre las primeras fibras del colágeno, es decir a las fibras de la zona papilar. Cabe destacar que el tiempo de penetración fue de 1.5 horas. Durante este tiempo se logró agotar el baño, sin embargo, es posible que la penetración del óxido de grafeno haya sido netamente superficial.

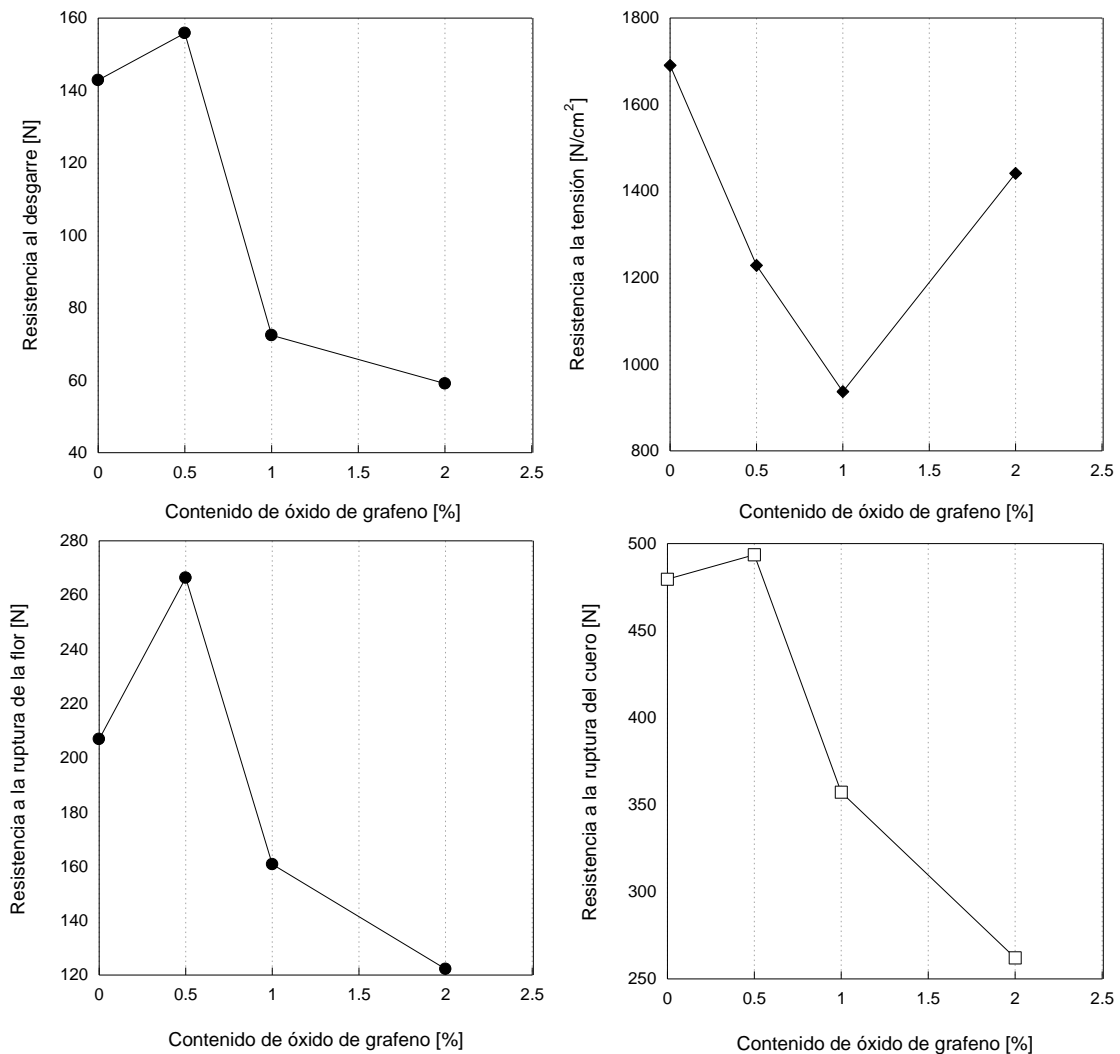


Figura 14. Efecto de la cantidad de óxido de grafeno sobre las resistencias físicas del cuero.

Se analizaron espectros de infrarrojo de los lados flor y carne de los materiales sintetizados. Esto se hizo con la finalidad de evaluar si existía alguna predisposición superficial por la fijación del óxido de grafeno en la superficie y desde luego, corroborar su presencia. Los resultados se presentan en la Figura 15. El espectro original del cuero curtido es muy similar tanto del lado carne y lado flor, el espectro es muy similar a lo que otros estudios han reportado [23]. Brevemente la banda larga reportada entre 3500 y 3300 cm^{-1} representa la vibración de grupos hidroxilo del seno del material. El hombro a 2918 cm^{-1} corresponde a el estiramiento de grupos amino; otras bandas características correspondientes a vibraciones de grupos C=O, -CN y -CO de los aminoácidos del colágeno. Las bandas a vibraciones bajas pueden ser relacionadas con vibraciones relacionadas con la vibración de grupos O-Cr-O. Es interesante observar sutiles diferencias entre los espectros de infrarrojo. Primeramente, no existe una diferencia clara entre los espectros que fueron tomados del lado carne

vs el lado flor. En la muestra G1 existe una equivalencia de espectros tanto en intensidad como en posición de la banda. Quizá una de las mayores sutilezas se pueden observar en la banda a 1738 cm^{-1} y que puede atribuirse a la vibración de alargamiento del grupo C=O [24] y que es ligeramente más intensa en el lado carne. Esta tendencia se observa en todos los materiales, con excepción del que contiene 1 % de OGr, que como se mencionó anteriormente hubo una cierta precipitación del óxido de grafeno. Aparentemente, dicha precipitación fue más evidente en el lado carne que el lado flor. Como se mencionó en el marco teórico, ambos lados del cuero curtido contienen diferentes configuraciones morfológicas y químicas. Del lado carne existe una mayor dispersión y desordenamiento de las fibras. Dado que este lado también tiene una mayor cantidad de grupos C=O, es razonable hacer la hipótesis de que la precipitación del óxido de grafeno ocurre principalmente empleando dichos grupos como centros de reacción y posiblemente nucleación.

Por otro lado, si se comparan los espectros de los materiales a las diferentes concentraciones de óxido de grafeno, la mayor observación es el corrimiento de los grupos hidroxilo que cambian a mayores energías (e.g. de 3290 cm^{-1} en el material sin grafeno a 3295 cm^{-1} , 3280 cm^{-1} y 3281 cm^{-1} en los materiales con 0.5, 1.0 y 2.0 % de óxido de grafeno, respectivamente). Esto es un indicativo de que hay un cambio en el ambiente químico superficial del material y que está relacionado con los grupos hidroxilo.

Con fundamento en lo observado, se propone que existe una interacción entre los grupos oxigenados del óxido de grafeno y los grupos carbonilo y carboxílico de las fibras del colágeno. No se evidenció alguna interacción entre el óxido de grafeno y los complejos de cromo presentes en el material.

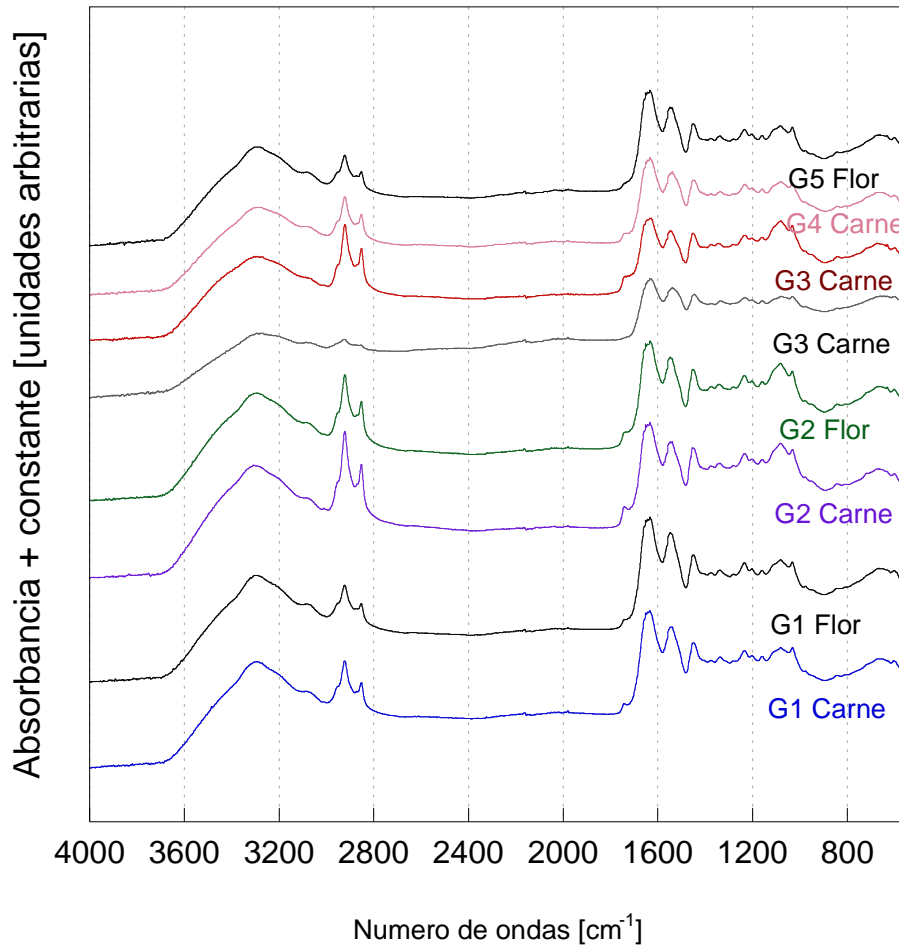


Figura 15. Espectro de infrarrojo de los materiales recurtidos con grafeno, descritos en la Tabla 5 y recolectados tanto en el lado carne como el lado flor.

Conclusiones

El presente estudio de investigación demuestra que es posible incrementar las resistencias físicas del cuero curtido al cromo, mediante la adición de un 0.5 % de óxido de grafeno, en un proceso de recurtido y antes de que se haya llevado a cabo un engrase. El incremento fue de un 9, 27, 29 y 3 % para el incremento al desgarre, tensión, ruptura de flor y ruptura del cuero, respectivamente. El incremento se debe a la interacción del óxido de grafeno con los grupos oxigenados del colágeno y el efecto natural de la presencia de grafeno sobre el material. Un incremento en la cantidad de grafeno añadido, fue perjudicial para las resistencias físicas, un efecto que se explicó por el incremento en la flota al adicionar el óxido de grafeno. Adicionalmente, se demostró que los resultados obtenidos por Shenghua y col. son irreproducibles, y el óxido de grafeno no puede ser empleado, al menos en las condiciones reportadas por los autores, como un agente que promueva la curtición de las fibras colagénicas. Esto se puede deber a la incompatibilidad de los grupos reactivos y su especiación química en particular al momento de adición del óxido de grafeno. Los resultados plantean la apertura de una nueva línea de investigación y que estará relacionado con la búsqueda de compatibilidad, formulación y mejores condiciones de agentes recurtientes de base grafeno para mejorar las propiedades del cuero curtido.

Agradecimientos

Agradezco enormemente el apoyo prestado por el CIATEC para la realización del presente trabajo terminar. Así mismo quiero agradecer a la maestra Emma Acevedo Moreno y el maestro Antonio Quijas Cervantes por el apoyo incondicional que me brindaron para la ejecución y obtención del diploma. Así mismo, quiero agradecer a los profesores de la especialidad: Yolanda, Coco, Benjamín, don Vic, Armando, Carlos, León, Salvador y Martín. En especial al profesor Walter Valeriano Acevey quien fungió como asesor y consultor en todo momento. Quiero agradecer a mis compañeros de la especialidad por el buen ánimo y consejos. Finalmente, quiero agradecer al Dr. René Rangel por el apoyo en la obtención de los resultados de distribución de tamaño de partícula y XPS, respectivamente. La ayuda del laboratorio de pruebas físicas del CIATEC es apreciada.

Bibliografía

- [1] L. Liu, J. Zhang, J. Zhao, F. Liu: Mechanical properties of graphene oxides. *Nanoscale* (2012), 4 (19), 5910-5916.
- [2] C.N. Alvarez, R. Cheung, J.S. Thompson: Performance analysis of hybrid metal-graphene frequency reconfigurable antennas in the microwave regime. *IEEE Trans. Antennas Propag.* (2017), 65 (4), 1558-1569.
- [3] A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C.R. Park, J.M.D. Tascon, J. Zhang: All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* (2013), 65 1-6.
- [4] J.G. Marks, J.J. Miller: Lookingbill and Marks' Principles of Dermatology E-Book, Elsevier Health Sciences, (2017).
- [5] J.S. Solé: Diseño de procesos de curtidos, Consorci Escola Tècnica d'Igualada, Igualada, (2005).
- [6] P. Caglayan, M. Birbir, A. Ventosa, C. Sánchez-Porro: Characterization of moderately halophilic bacteria from the salt-pack cured hides. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.* (2015), 5 250-254.
- [7] E. Aslan, M. Birbir: Examination of gram-positive bacteria on salt-pack cured hides. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.* (2011), 106 (12), 372-380.
- [8] A.J. Poole, R.E. Lyons, J.S. Church: Dissolving feather keratin using sodium sulfide for bio-polymer applications. *J. Polym. Environ.* (2011), 19 (4), 995-1004.
- [9] K. Bieńkiewicz: Physical Chemistry of Leather Making, Krieger Publishing Company, (1983).
- [10] J.M.M. Prat, M. Casanovas: Química técnica de curtición, Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica d'Igualada, Escola Superior d'Adoberia d'Igualada, Igualada, (2002).
- [11] L. Rao, Z. Zhang, J.I. Friese, B. Ritherdon, S.B. Clark, N.J. Hess, D. Rai: Oligomerization of chromium (III) and its impact on the oxidation of chromium (III) by hydrogen peroxide in alkaline solutions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (2002), (2), 267-274.

- [12] N. Mandich: Chemistry & Theory of Chromium Deposition: Part 1--Chemistry. Plat. Surf. Finish. (1997), 84 (5), 108-115.
- [13] W. Johnson Jr, B. Heldreth, W.F. Bergfeld, D.V. Belsito, R.A. Hill, C.D. Klaassen, D.C. Liebler, J.G. Marks Jr, R.C. Shank, T.J. Slaga: Safety Assessment of Formic Acid and Sodium Formate as Used in Cosmetics. Int. J. Toxicol (2016), 35 (2_suppl), 41S-54S.
- [14] W.S. Hummers, R.E. Offeman: Preparation of Graphitic Oxide. JACS (1958), 80 (6), 1339-1339.
- [15] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány: Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. Chem. Mater. (2006), 18 (11), 2740-2749.
- [16] V. Gupta, N. Sharma, U. Singh, M. Arif, A. Singh: Higher oxidation level in graphene oxide. Optik (2017), 143 115-124.
- [17] S. Lv, Q. Zhou, Y. Li, Y. He, H. Zhao, S. Sun: Tanning performance and environmental effects of nanosized graphene oxide tanning agent. Clean Technol. Environ. Policy (2016), 18 (6), 1997-2006.
- [18] H. Pan, S. Wang, X. Wang, C. Gong, T. Ding: Synergistic effects of hydrophilic nano-SiO₂/graphene oxide @ copolymer nanocomposites in tanning leather. Adv. Powder Technol. (2020), 31 (9), 3910-3920.
- [19] S. Ye, J. Feng: The effect of sonication treatment of graphene oxide on the mechanical properties of the assembled films. RSC Advances (2016), 6 (46), 39681-39687.
- [20] O.I.d. Normalización, ISO 3380:2016. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la temperatura de contracción hasta 100°C., 2016.
- [21] J.A. Arcibar-Orozco, T.J. Badosz: Visible light enhanced removal of a sulfur mustard gas surrogate from a vapor phase on novel hydrous ferric oxide/graphite oxide composites. J. Mater. Chem. A. (2015), 3 (1), 220-231.
- [22] C.C. Danielsen: Difference in thermal stability of type-I and type-III collagen from rat skin. Biochem. J (1982), 203 (1), 323.

[23] O.A. Mohamed, N. El Sayed, A. Abdelhakim: Preparation and characterization of polyamide-leather wastes polymer composites. *J. Appl. Polym. Sci.* (2010), 118 (1), 446-451.

[24] L. Falcão, M.E.M. Araújo: Application of ATR–FTIR spectroscopy to the analysis of tannins in historic leathers: The case study of the upholstery from the 19th century Portuguese Royal Train. *Vib. Spectrosc* (2014), 74 98-103.

