CIATEC

Universitat de Lleida

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR
UNIVERSITAT DE LLEIDA
INSPIRING THE FUTURE

Estudiante: Alan Yamir Gasca Flores.

Titulación: Máster en Ingeniería del Cuero / Especialidad en Curtido de Pieles

Título del Trabajo final de Máster: Unificación de los procesos de curtido, recurtido y engrase de cuero automotriz libre de metales para reducir consumo de agua y tiempo de proceso.

Director/a por UdL: Anna Bacardit Dalmases

Director/a por CIATEC: José León Montoya Valadez

Presentación

Mes: Setembre

Any: 2021

Resumen

Este trabajo presenta una alternativa a la industria curtidora para cuidar el medio ambiente y hacer sus tenerías más productivas implementando una alternativa que consta de unificar los procesos de curtido (easy-white), recurtido y engrase, libre de metales, en una sola etapa ininterrumpida por operaciones mecánicas para la obtención de un cuero perlado que posteriormente se acondicionará y seleccionará para teñir. Las normas y legislaciones respecto al consumo y cuidado del agua se vuelven cada vez más exigentes pues la escasez de este líquido es cada día mayor. La motivación de unificar estos procesos de manera satisfactoria es reducir el impacto ambiental y los costos de operación de la industria curtidora y automotriz traducidos en un ahorro en el consumo de agua y tiempo de proceso

El reto de este trabajo es obtener un crust que cumpla con los requerimientos que la industria automotriz exige. En las pruebas obtenidas se obtuvieron resultados bastante aceptables e incluso un análisis de costos y ahorro de agua es presentado para considerar viable esta alternativa.

Abstract

This work presents an alternative to the tanning industry to take care of the environment and make its tanneries more productive by implementing an alternative that consists of unifying the tanning (easy-white), retanning and greasing processes, metal-free, in a single uninterrupted stage. by mechanical operations to obtain a pearl leather that will later be conditioned and selected for dyeing. The rules and laws regarding the consumption and care of water are becoming more and more demanding as the shortage of this liquid is increasing every day. The motivation for unifying these processes in a satisfactory way is to reduce the environmental impact and operating costs of the tanning and automotive industry, translated into savings in water consumption and process time.

The challenge of this job is to obtain a crust that meets the requirements that the automotive industry demands. In the tests obtained, quite acceptable results were obtained and even a cost and water saving analysis is presented to consider this alternative viable.

Índice

Resumen 1

Abstract 2

Índice 3

Introducción 5

1.1. Marco teorico 6

1.2. Antecedentes 9

1.3. Objetivos 14

1.3.1. Objetivo particular: 14

1.3.2. Objetivos específicos: 14

Capítol 1. Metodología 15

1.1. Materiales, prodcutos y equipo de Trabajo. 17

1.2. Pruebas de laboratorio 19

1.3. Plan de trabajo. 20

Capítol 2. Resultados 22

2.1. Fórmulas y ajustes 22

2.2. Resultados de pruebas de laboratorio. 26

2.3. Evaluación de las características del crust. 27

Conclusiones 29

2.4. Propuestas y recomendaciones. 30

Agradecimientos 32

Bibliografía 33

Introducción

Desde la prehistoria, el hombre ha utilizado la piel de algunos animales para múltiples fines como protegerse y resguardarse del frío; y a lo largo del tiempo, en la búsqueda de satisfacer éstas y otras necesidades ha desarrollado (no siempre intencionalmente) y utilizado procesos y productos con el objetivo de mejorar las características finales de la piel para fines tales como vestimenta, calzado, tapicería de mueble y automotriz; buscando obtener siempre el mayor beneficio.

Hoy en día, la industria de la curtiduría procesa las pieles con productos y procesos bien establecidos para cumplir normas y requerimientos definidos por la industria zapatera, automotriz, etc. Ésta necesidad de aprobación ha llevado a la industria curtidora a conseguir, principalmente, procesos de curtido "estándares" y "pre-aprobados" tales como la curtición con sales de Cromo III conocida como wet-blue, la curtición con glutaraldehído conocida como wet-white, la curtición con extractos de taninos vegetales conocido como curtido vegetal; entre otros Existe un novedoso proceso de curtido menos conocido pero que tiene toda la importancia en este proyecto, la curtición con un agente curtiente orgánico de marca comercial conocida como curtido easy-white.

Desde siempre, las industrias se han enfocado en producir artículos para consumo humano de la misma calidad mediante procesos y productos de mayor ahorro económico para competir pero dadas las circunstancias no sólo socio-económicas sino ambientales a nivel global de los últimos años como la escasez de agua dulce en el mundo y la contaminación de ésta misma es que las autoridades y líderes, mundiales y locales proponen y aplican normas y regulaciones más estrictas en el consumo de agua y efluentes de aguas. Es por ello que las industrias buscan ahora también procesos y productos de menor impacto ambiental.

A nivel global se buscan nuevas alternativas y tecnologías aplicadas a procesos y productos que tengan un impacto social, ambiental y económico positivo tanto para la empresa, como para la sociedad y el mundo. Para contribuir en parte a cubrir estas necesidades, alternativas de procesos de menor tiempo lógicamente reducirían costos de operación y, por otro lado, disminuir el consumo de agua industrial no sólo reduce el impacto ambiental, sino que disminuye el costo en los procesos.

El curtido easy-white se obtiene a partir de un proceso más sustentable y sostenible. Es decir, que por sí mismo, ya reduce el consumo de agua y el tiempo de operación de esta etapa, el curtido. Estos beneficios son debido a que el proceso de curtido easy-white, no requiere acondicionar la piel para recibir el agente curtiente como en un proceso de curtición tradicional; es decir, no requiere una etapa de pickle y, tampoco se vuelve necesario basificar. Se pretende conseguir una reducción del consumo de agua y tiempo de operación al unificar las etapas de curtido, recurtido y engrase en los siguientes puntos: eliminación del

pickle, omisión de la basificación, omisión de los lavados finales del curtido, aprovechamiento del baño de curtido para recurtir y engrasar, omisión de la re-humectación del cuero y neutralización previa a la recurtición y engrase, y por último, omisión de las operaciones mecánicas intermedias entre el curtido y el recurtido y engrase.

1.1. Marco teorico

El proceso para la producción de cuero consta de cuatro etapas: ribera, curtido, RTE y acabado. Este trabajo pretende implementar un proceso continuo entre las etapas del curtido y RTE (re-curtido, teñido y engrase), por lo que es fundamental tener claros ciertos puntos para la comprensión de esta unificación. El diagrama general del proceso tradicional de la piel es:

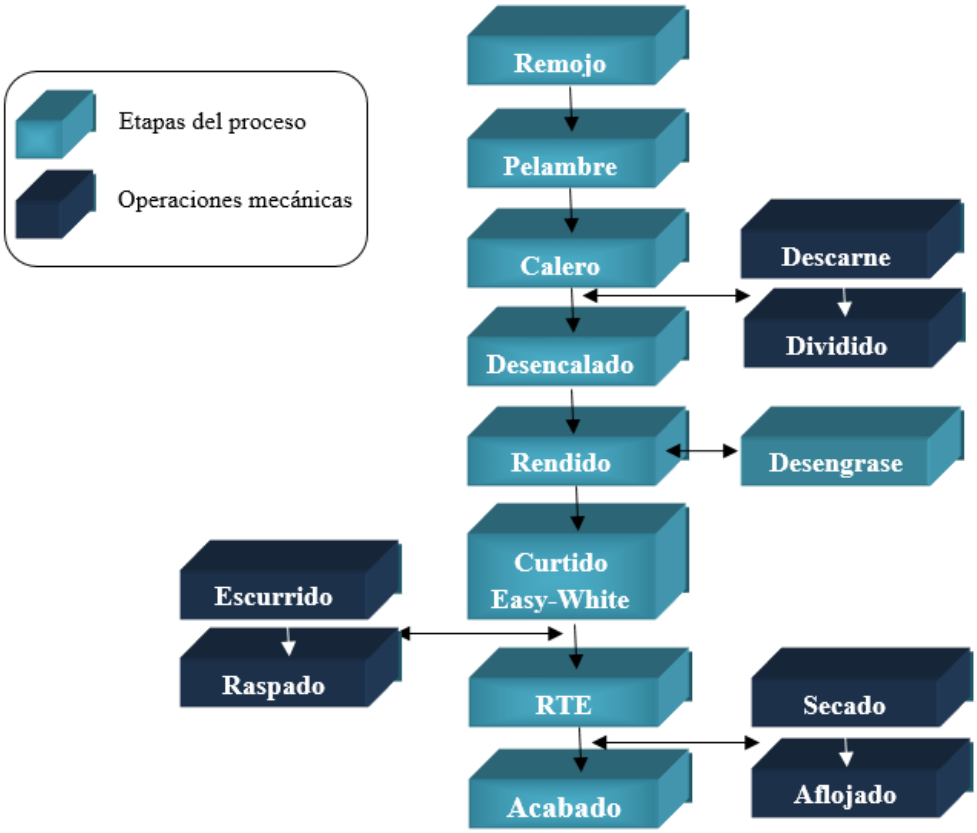

Figura 1.1. (Creación propia). Diagrama general del proceso de Easy-White.

El diagrama anterior (Figura 1) es aplicable a procesos de curtido al cromo y glutaraldehído, los cuales son los más utilizados en la industria. Siguiendo esta misma metodología, el siguiente diagrama muestra de manera gráfica las etapas de interés de este proyecto:

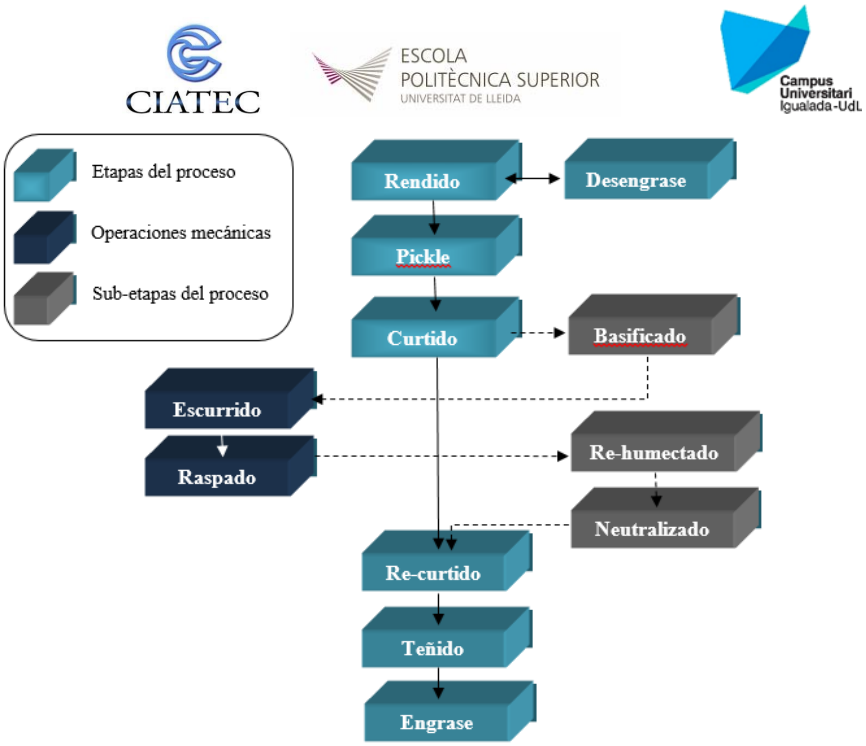

Figura 1.2. (Creación propia). Diagrama de las etapas de interés para nuestra problemática a resolver.

A continuación se muestra la descripción de cada una de las etapas de interés previamente mostradas en la Figura 2.

Rendido. "Es lograr por medio de enzimas proteolíticas un aflojamiento y ligera peptización de la estructura del colágeno, al mismo tiempo que se produce una limpieza de la piel de grasas, proteínas no fibrosas, etc". (Solé, 2005, p.35). "El rendido contribuye a dar un tacto blando y suave, con capa de flor fina y sedosa. También aumenta la permeabilidad del aire". (Prat, 2002, p. 99).

Pickle. Solé (2005, p.57) lo considera como "un complemento del desencalado e interrupción definitiva del efecto enzimático del rendido; además se prepara la piel para la posterior operación de curtición mineral". "Al final del pickle generalmente se deja la piel a un pH entre 2 y 3.5. Este grado de acidez hincharía la piel por ósmosis obstaculizando la entrada de productos, pero ésto se evita con la previa adición de sal común hasta que se obtiene un baño de aproximadamente 6-7° Baumé de densidad. Industrialmente los productos más utilizados para realizar el pickle son el ácido fórmico, el ácido sulfúrico y el cloruro de sódico" (Zambrano, 2018, p. 22).

Curtición. "La finalidad de la curtición es estabilizar la proteína frente a la descomposición bacteriana y a los agentes externos, mediante la reacción de grupos polifuncionales de peso molecular medio" (Solé, 2005, p.69). Dado que el pH de los agentes curtientes tales como el Sulfato básico de cromo III y Glutaraldehído, es

ácido, es necesario promover la penetración de estos materiales dentro de la piel en un medio igualmente ácido.

Basificación. Esta operación es la espina medular de la etapa del curtido ya que optimiza la fijación de los grupos polifuncionales en la piel. “La gran estabilidad térmica que proporciona la curtición al cromo a la estructura del colágeno es debida a la formación por enlaces de coordinación de los atomos de cromo con los grupos carboxílicos ionizados de las cadenas laterales de dos cadenas proteícas próximas” (Prat, 2002, p.149). “La basificación se hace con productos como formiato, carbonato, o bicarbonato de sodio” (Prat, 2002, p.152). Actualmente también se utilizan óxidos de magnesio para este fin y su aplicación práctica puede ir desde va del 0.1% hasta 3%.

Escurrido. Esta operación mecánica tiene el objetivo de eliminar el exceso de baño residual y agua del cuero presente entre las fibras de colágeno. “La eliminación del agua de hasta el 50% más o menos, se realiza por presión mediante dos o más cilindros recubiertos de fieltro”. (Bacardit and Ollé, 2002, p.89).

Raspado. “Se rebaja para igualar el espesor del cuero y dejarlo a un grueso determinado” (Prat, 2002, p.157). Se logra haciendo pasar el cuero a través de una máquina que consta de dos cilindros mecánicos, de los cuales uno es liso, mientras que el otro tiene cuchillas en forma de “V” que cortan y sacan la raspa del cuero.

Re-humectado. “En el primer lavado se busca aumentar el contenido de humedad, eliminar los restos de rebajaduras adheridas a la piel, eliminar la sal de cromo no fijada, eliminar parte de la acidez” (Prat, 2002, p. 163). Esta humedad regresada al cuero favorecerá la penetración de los materiales en los procesos posteriores que se lleven a cabo dado que el agua es el vehículo para lograr la penetración y homogenizar el pH. A veces, esta etapa puede ser tardada si es que los cueros presentan un estado de resequedad por no haber estado almacenados correctamente y/o un largo periodo de almacenamiento. El uso de tenso-activos o incrementar la temperatura puede favorecer en estos casos.

Neutralizado. En palabras de Solé (2005, p.105) “el objetivo principal de la neutralización es eliminar los ácidos fuertes que contiene la piel principalmente el ácido sulfúrico, con el fin de eliminar el riesgo de hidrolisis lenta de la proteína piel, con la consiguiente pérdida de resistencia”. Para (Prat, 2002, p.161) “el objetivo del neutralizado es eliminar del cuero las sales neutras, las sales de cromo sin fijar, parte de su acidez y modificar su carga”.

RTE. “Consiste en tratar el cuero con unos o más productos, en determinadas fases de la curtición, para obtener determinadas cualidades en el cuero terminado” (Prat, 2002, p. 167). “La tintura del cuero comprende el conjunto de operaciones cuyo objeto es conferir a la piel curtida una coloración determinada, sea superficial, parcial o totalmente atravesada” (Prat, 2002, p. 203). “El objetivo del engrase es evitar que cuando el cuero se seque, quede duro y por lo tanto debe hacer un efecto parecido al agua que contiene cuando está mojado. Una segunda misión de la grasa parece ser la lubricación de las fibras.” (Solé, 2005, p.249). “Al engrasar se modifican diversas propiedades del cuero, aumentando la resistencia al desgarro y al alargamiento, modificando el tacto y variando la impermeabilidad” (Prat, 2002, p. 215).

El conjunto de estas etapas, sub-etapas y operaciones mecánicas de proceso conlleva un tiempo, consumo de agua, energía y productos químicos que se cree, no es el óptimo.

1.2. Antecedentes

La demanda en productos de primera necesidad aunado al creciente consumismo de materiales y artículos de interés por la sociedad moderna, ha, paulatinamente llevado a la industria a generar procesos de requerimientos energéticos excesivos y al agotamiento de recursos naturales tales como el agua, minerales, flora, fauna, etc. Sin mencionar el impacto al aire, suelo y agua debido a la contaminación de los desechos industriales y como menciona Sreeram y Ramasami (2003, p.186) en su trabajo, “el abatir la contaminación industrial es de muy alta prioridad hoy en día. Hay una urgente necesidad de cambiar a sistemas de producción a más limpios. Las emisiones de los desechos de la producción industrial necesitan ser reducidas significativamente para que la tasa requerida del crecimiento industrial sea medioambientalmente sustentable.

La escasez de agua dulce en el mundo y la contaminación de ésta misma obligan a las autoridades y líderes, mundiales y locales, a la aplicación de normas y regulaciones más estrictas para la industria en sus consumos de agua y efluentes de aguas residuales. Existen normas que definen los niveles permisibles de diversas sustancias presentes en los efluentes industriales, y es, en las plantas de tratamiento de agua, donde se cuantifican.

Desafortunadamente, la industria de la producción de cuero es una de las más contaminantes y también menos tecnológica (hay tecnología pero no sé aplica), ya que sus procesos de antaño han trascendido y poco se han modificado a lo largo del tiempo. También, es debido a que el auge de esta industria quedó en el pasado ya que la producción de cuero llegó a su punto más alto y desde entonces se ha mantenido, y por ello, su evolución ha quedado detenida. Poco se hace ya por desarrollar ciencia e invertir en esta área.

La industria del cuero se ha posicionado como contaminante con justa y diversas razones. Una de ellas es por su alto consumo de agua, “hoy en día, el consumo de agua para obtener un cuero terminado de raw cattle hide puede variar de 20 a 30 L de por kilogramo de piel en bruto” (Bes-Piá y col., 2008, p. 225). De este consumo de agua “el 80% de la contaminación generada por las tenerías viene de los procesos húmedos, el objetivo central en la mayoría de los controles de contaminación y medidas de prevención es reducir esta descarga” (Campo & Salamanca, 2019, p.188). La cantidad de productos químicos utilizados en el proceso es otra de las razones ya que los efluentes de esta industria contienen desde trazas hasta cantidades significativas de cal, sales de cromo, amónicas y sal común (NaCl), aldehídos, ácidos fuertes y débiles entre ellos el sulfúrico y el fórmico los más comunes, sulfato y sulfhidrato de sodio, taninos, colorantes, incluso restos de cuero, etc. Y, aunque parezca difícil de creer, la sal común (NaCl) es el más contaminante debido a la alta concentración de ésta en los efluentes, ya que generalmente los cueros se conservan en salado y, además de la cantidad de sal que es utilizada en algunas etapas del proceso. Hay productos químicos que se controlan para desperdiciar y desechar lo mínimo posible pero desgraciadamente, como se mencionó antes, la tecnología e inversión no es el fuerte de esta industria y la implementación de tecnología eco-friendly que de acuerdo a Sathiyamoorthy (2013, P.17) se refiere a “chrome free”. Además términos como reducir, reciclar y reutilizar no tiene lugar para muchos curtidores.

> Existen muchos intentos dirigidos a reducir y optimizar variables de proceso con el objetivo de reducir costos como indican Cruz y González (2008, p.5) “el proceso compacto de curtido se basa en la reducción de tiempo del proceso, menor consumo de agua, energía y productos químicos y, por lo tanto, costos”. Y aunque la intención y la idea es similar, no hay precedente de una alternativa como la propuesta en este proyecto. Para comenzar, hablaremos del proceso de curtido Easy-White. El agente curtiente usado para la producción de Easy-White es un producto orgánico de marca comercial destinado para aplicaciones tales como: Tapicería automotriz.

> Tapicería de mueble.
> Calzado*.
> Vestimenta.

Propiedades:

> Dispersión viscosa y blanquecina.
> pH de 5.5 – 6.5 en dilución 1:10
> Contenido activo entre 27% - 29%.
> Anfótera.
> Muy buena solidez al calor y excelente solidez a la luz.

Características:

> Buen poder curtiente con temperatura de encogimiento entre 70°C y 80°C.
> Amigable al medio ambiente.
> Proceso simple y seguro.
> Buena penetración.

> Libre de metales.
> Libre de formaldehido y fenol.

*Curtido mixto (por ejemplo, con sales de cromo conocido como “easy blue”) para mejorar propiedades térmicas (o incluso en la etapa de recurtido auxiliado con sales de cromo o aluminio).

El diagrama de proceso para la producción de Easy-White es el siguiente:

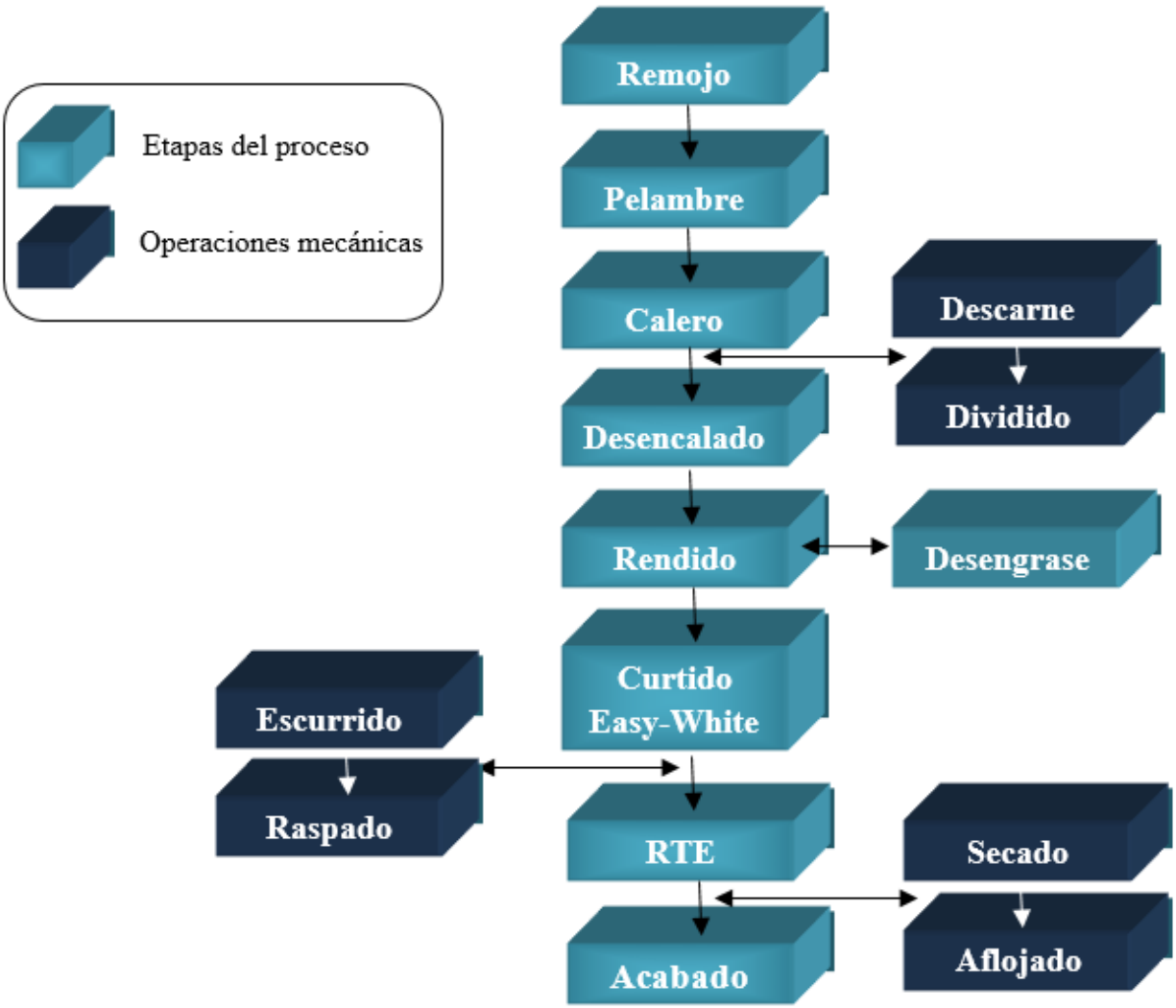

Figura 1.3. (Creación propia). Diagrama general del proceso de Easy-White.

La curtición Easy-White ofrece mútilples beneficios tales como la eliminación del pickle previo a curtir y también vuelve innecesario basificar. Y con ello, se obtienen las siguientes ventajas:

> Ahorro de hasta el 40% en consumo de agua.
> Reducción de hasta un 80% de sal en los efluentes de desecho.
> Menor uso de energía, hasta un 35%.

> Acorta el tiempo de proceso, lo que vuelve a la tenería más productiva.
> Reduce los controles de operación.

Y todas aquellas ventajas que conlleva el uso de un único material curtiente en las áreas de compras, calidad, producción, etc.

El curtido Easy-White se puede llevar a cabo dado que las características específicas de proceso que requiere este curtido, así lo permite; debajo se agrupan algunos datos comparativos entre los distintos agentes curtientes:

Taula 1.1. Comparación de las características de los diferentes agentes curtientes y de proceso.

Agente curtiente	Pureza	pH 1:10	Cantidad de aplicación	pH Inicial de curtido	pH Final de fijación
Sulfato básico cromo 33%	25%	3 - 3.2	6 – 12%	2.5 – 3.5	3.8 - 4
Glutaraldehido	25-50%	3.5 - 4	1.5 – 4%	2.8 – 3.2	4 – 4.2
Orgánico para Easy-White	28%	5.5 - 6.5	8 – 10%	7 - 8	3.5 – 3.8

Podemos observar que, dado que el pH del agente curtiente se encuentra cerca de la neutralidad al igual que el pH final del rendido, no es necesario ajustar el pH del cuero como se llevaría a cabo en otro tipo de curtición y así poder continuar con la siguiente etapa del proceso, el curtido.

Los principales controles del proceso y características del curtido Easy-White son:

> Las pieles deben estar bien descarnadas, desengrasadas y con un dividido lo más uniforma posible si no es cuero integral.
> pH al inicio del curtido Easy-White entre 7 – 8.
> Es importante hacer uso de un probiótico dispersante para acelerar la penetración.
> Usar un máximo de 10% de agua o flota residual para mayor efecto mecánico.
> Revisar penetración a las 2 hrs de haber iniciado el curtido.
> Nunca elevar la temperatura del baño antes de que el curtiente haya atravesado.
> Adicionar agua caliente y elevar la temperatura a 45°C - 50°C.
> pH final del curtido de 4.4 – 5.4 (este no tiene un impacto en su desempeño).
> pH final de fijación de 3.5 – 3.8

Una fórmula estándar del proceso de curtido Easy-White es:

Taula 1.2. Fórmula estándar del proceso de curtido Easy-White.

Curtido Easy-White				
Acción	**%**	**Material**	**Tiempo y RPM**	**T (°C)**
Curtido	10	Agua o flota residual	-	T.Amb.
	2	Probiótico dispersante	-	-
	10	Agente curtiente orgánico	240' a 8 rpm	-
Control	100% atravesado			
Adicionar	80	Agua	120' a 8 rpm	50°C
Control	Temperatura de encogimiento			
Fijar	x	Ácido fórmico	60' a 8 rpm	50°C
Control	pH entre 3.5 - 3.8			
Drenar				
Lavar	100	Agua	-	T.Amb.
	0.1	Fungicida	30' a 6 rpm	-
Drenar y apilar				

Los resultados obtenidos en un cuero curtido Easy-White son principalmente:

> Cueros notablemente más blancos y tonos más limpios.
> Cueros más planos y con un grano más liso.
> Visiblemente menos marcas de venas y arrugas.
> Mayor resistencia al desgarre que curtido (en un rango de 20-30% más).
> Las fibras de la flor están más compactas y cerradas.
> Mayor densidad de fibras.
> Capacidad de almacenaje de hasta más de 12 meses, siempre y cuando estén refrigerados y herméticamente aislados.
> No hay cambio de tono durante el tiempo de almacenaje.
> Re-humectado rápido si fueron mal conservados sin perder propiedades físicas o estéticas.
> Cuero libre de metales.
> Altas solideces a la luz y al calor.
> Cueros con menor peso específico, es decir, más ligeros.

1.3. Objetivos

Unificar las etapas de curtido (easy-white), recurtido y engrase, libre de metales, en una sola e ininterrumpida por operaciones mecánicas como alternativa para disminuir el impacto ambiental y los costos de operación.

1.3.1. Objetivo particular:

Obtener un crust que cumpla con los requerimientos que la industria automotriz exige.

1.3.2. Objetivos específicos:

- Disminuir el consumo de agua.
- Optimizar el tiempo de proceso.

Capítol 1. Metodología

Para el desarrollo de la alternativa de este proyecto se propuso como primer paso cambiar la metodología del curtido tradicional por el curtido Easy-White, como se describió con anterioridad en la figura 1 y 3. De manera que con este curtido se eliminaron las siguientes etapas:

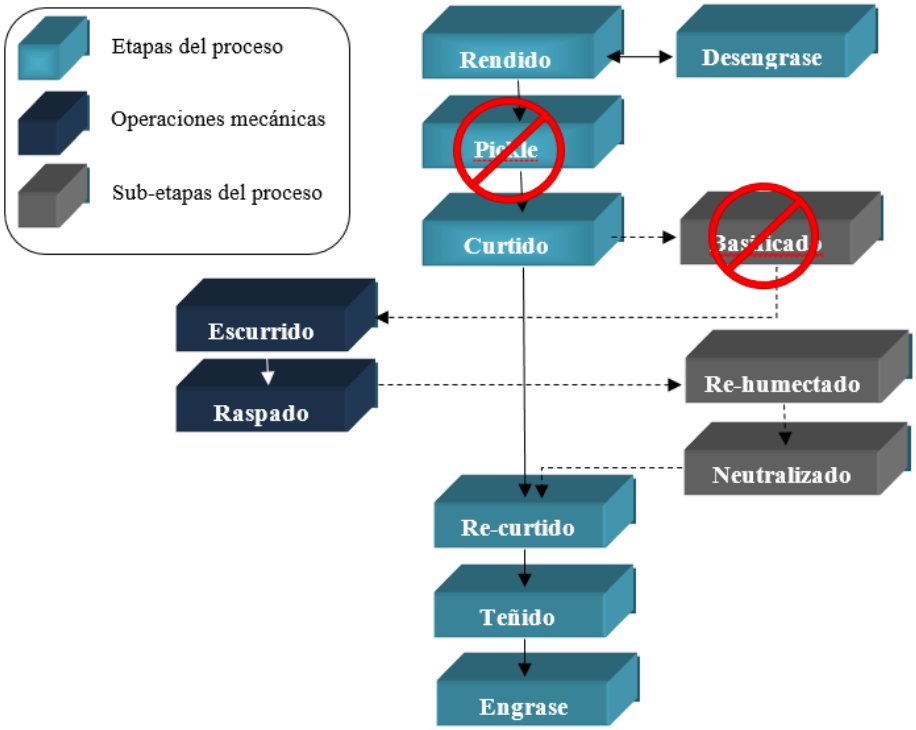

Figura 1.1. (Creación propia). Diagrama que muestra los procesos eliminados entre un curtido tradicional y uno Easy-White.

Ahora bien, como segundo paso, en el siguiente diagrama mostraremos (igualmente de manera más amplia) la alternativa propuesta para pasar de un proceso Easy-White (figura 3) a la unificación de las etapas de curtido, re-curtido y engrase, es decir, continuo e ininterrumpido por operaciones mecánicas para la obtención de un cuero perlado:

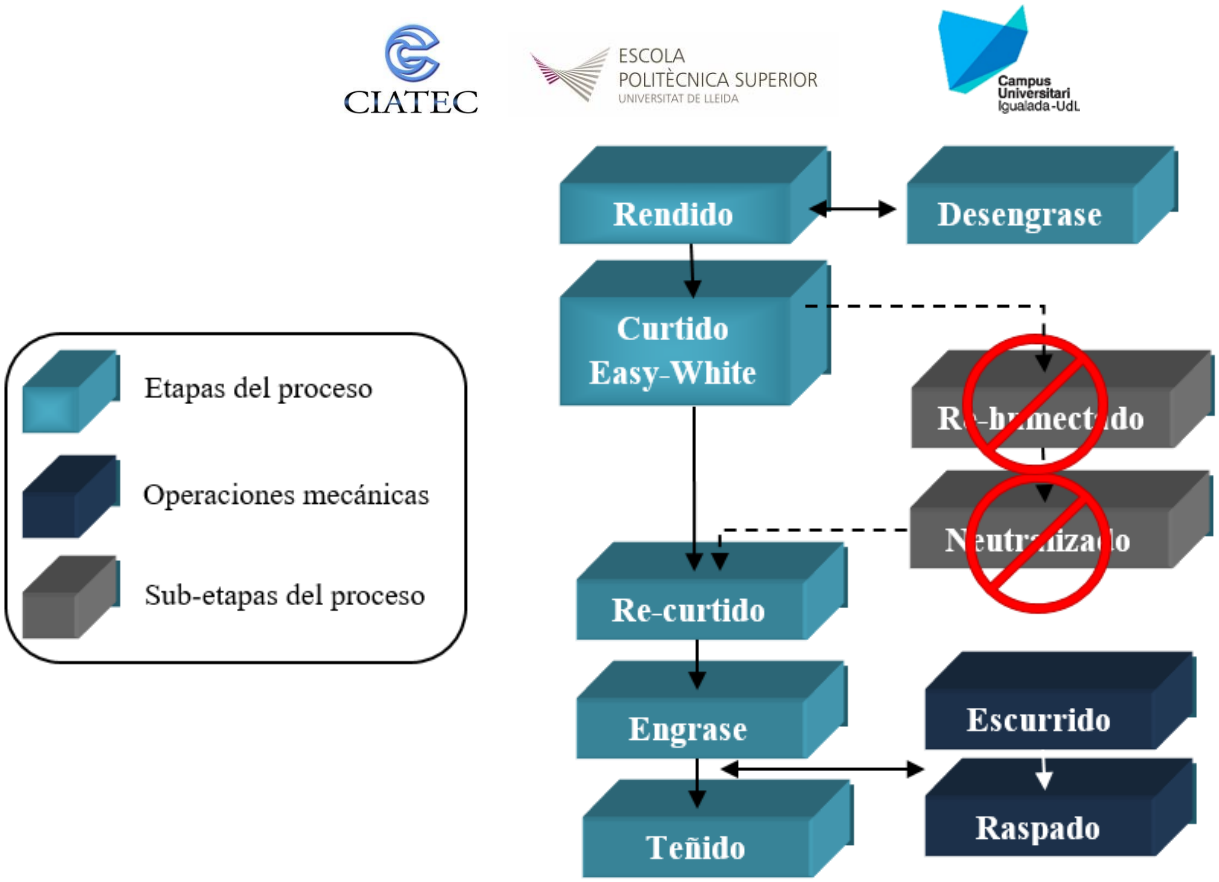

Figura 1.2. (Creación propia). Diagrama que muestra los procesos eliminados entre un curtido Easy-White tradicional y el unificado.

Observamos que, al no requerir basificar/fijar dado que el pH se encuentra en condiciones (4.4 – 5.4) para recibir al re-curtido que viene enseguida, entonces, las sub-etapas de re-humectado y neutralizado se obviaron y las operaciones mecánicas las re-ajustamos para después del engrase. Así mismo, invertimos las etapas de teñido y engrase. Por lo que el diagrama final quedó de la siguiente manera:

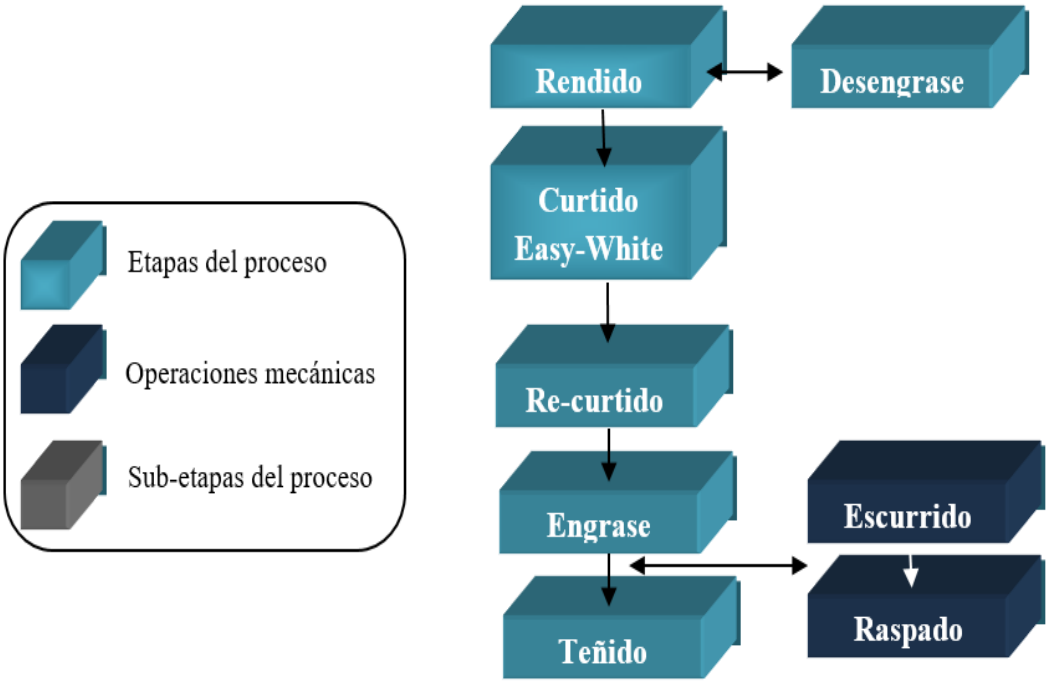

Figura 1.3. **(Creación propia). Diagrama unificado de curtido, re-curtido y engrase.**

El último paso, y de mediano interés para este proyecto, fue escurrir, seleccionar, raspar y teñir los cueros previo el acabado final de los cueros.

Es importante mencionar que la metodología completa de esta propuesta se pensó factible dado que los valores de pH, fundamentales, en cada etapa se acomodan convenientemente y, por ello, el curtido Easy-White se convierte en pieza clave, abriendo una ventana de posibilidad para intentar este tipo alternativa.

1.1. Materiales, prodcutos y equipo de Trabajo.

Las pruebas se llevaron a cabo en el laboratorio de WED del Centro de excelencia de Stahl de México. En un tambor de laboratorio para desarrollos tipo cangilon de la marca Olcina Group de un volumen aproximado de 392.7 L para una capacidad de carga en función del espesor desde uno hasta tres cueros enteros divididos.

La materia prima de la cual se partió fue siempre piel entera de res en tripa proveniente de un proceso de pelambre-calero “estándar” de un mismo proveedor. Los productos empleados en las fórmulas de proceso fueron productos básicos y productos de marca comercial de una única casa comercial. Las pruebas de este proceso de unificación de CRE se llevaron a cabo pretendiendo mantener espesores de referencia como se muestra a continuación:

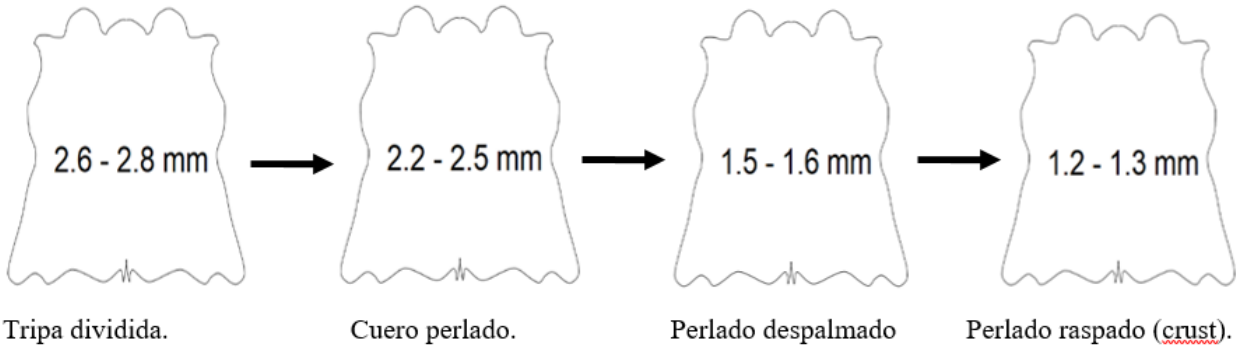

Figura 1.4. (Creación propia). Ilustración de los espesores del cuero en las diferentes etapas de proceso.

La formulación para el proceso de desencalado-rendido fue la siguiente:

Taula 1.2. Formulación del proceso de Desencalado-Rendido.

Desencalado-Rendido				
Acción	**%**	**Material**	**Tiempo y RPM**	**T (°C)**
Limpieza	40	Agua	-	30°C
	0.2	Cal	-	-
	0.2	Polifosfato comercial (MPP)	-	-
	0.2	Agente reductor comercial (RS-200)	50' a 5 rpm	-
Lavado	150	Agua	-	30°C
	0.05	Agente desengrasante comercial (SL-01)	20' a 5 rpm	-
Drenar				
Pre-desencalado	100	Agua	-	30°C
	0.1	Agente reductor comercial (RS-240)	-	-
	0.15	Polifosfato comercial (MPP)	20' a 5 rpm	-
	0.1	Agente oxidante comercial (RS-230)	-	-
	0.1	Desencalante comercial (Pic A)	20' a 5 rpm	-
Control	pH ≈ 10			
Drenar				
Lavado	100	Agua	-	30°C
	0.05	Desencalante comercial (Pic A)	-	-
	0.05	Agente desengrasante comercial (SL-01)	20' a 5 rpm	-
Drenar				
Desencalado	30	Agua	-	30°C

	1.5	Desencalante comercial (ES-N)	-	-
	0.15	Polifosfato comercial (MPP)	20' a 5 rpm	-
Control	pH ≈ 8.5			
Adicionar	0.25	Desencalante comercial (Pic A)	90' a 5 rpm	
Control	Ø con fenolftaleína: Incoloro y pH ≈ 7.5			
Drenar				
Rendido	80	Agua	-	30°C
	0.1	Probiótico dispersante	-	-
	0.5	Enzima de rendido comercial (RS-305)	-	-
	0.15	Agente desengrasante comercial (SL-01)	40' a 5 rpm	-
Control	Prueba del globo o sábana y pH ≈ 7.8			
Drenar				
Lavado	100	Agua	15' a 5 rpm	30°C
Drenar				
Lavado	100	Agua	15' a 5 rpm	30°C
Drenar				

1.2. Pruebas de laboratorio

La viabilidad de esta alternativa fue dictada por la aprobación de las pruebas físicas y químicas que la industria automotriz exige por lo que un reporte avaló el cumplimiento del objetivo de este proyecto. Las pruebas físicas y químicas que se pretenden cumplir son:

Taula 1.3. Pruebas de laboratorio para el cumplimiento de los requerimientos de la industria automotriz.

Descripción de prueba	Método de prueba	Requerimientos
Espesor	DIN EN ISO 2589	1.1 - 1.4 mm
Peso específico	DIN EN ISO 2420	650 - 900 gr/m^2
Resistencia a la tensión	DIN EN ISO 3376	> 130 N
Elongación a la ruptura	DIN EN ISO 3376	35 - 60 %
Resistencia al desgarre	DIN EN ISO 3377-1	> 25 N

Stretch	10 min/10 kg de carga	20% max
Set	After 10 min	≥ 5%
Crocking	AATCC No8 Grain 10 x Dry Grain 10 x Wet Flesh 10 x Dry Flesh 10 x Wet	≥ 4 (escala de grises)
Olor	VDA 270 2 hr 50°C	≤ 3 (escala 1 – 5)
Resistencia al calor	7 días / 100°C	≥ 4 (escala de grises)
Solidez a la luz	72 hr	≥ 4 (escala de grises)
Fogging fotométrico **Fogging gravimétrico**	ISO 170 71-A ISO 170 71-B	≥ 80% ≤ 5 ppm
VOCT	VDA 278	≤ 500 mg

Además, se llevó a cabo una evaluación de las características físicas y estéticas que presente el cuero para determinar cualitativamente tono, suavidad, tacto, firmeza de flor, uniformidad e intensidad de teñido, marca de arruga, cuerpo, llenura de flancos, etc.

1.3. Plan de trabajo.

Se llevó el seguimiento de las pruebas para cada formulación, experimentación y resultado a manera de reporte mostrado más adelante en la sección de resultados. Dicho reporte contiene tanto la fórmula de partida inicial como todos aquellos cambios y ajustes en las cantidades de recurtientes, engrasantes y demás productos químicos, tiempos de rodado, rpm, pH´s y todos aquellos cambios significativos y de valor necesario para la obtención de nuestro cuero automotriz. El programa de actividades de acuerdo al cual se trabajó fue el siguiente:

Taula 1.4. Cronograma de actividades para el cumplimiento de metas.

Cronograma de actividades					
Meta	**Planeación**	**Experimentación**	**Pruebas de Laboratorio**	**Análisis de resultados**	**Reporte**

1era prueba	Semana 23	Semana 24	Semana 25	Semana 26	Semana 27
2da prueba	Semana 28	Semana 29	Semana 30	Semana 31	Semana 32
3era prueba	Semana 33	Semana 34	Semana 35	Semana 36	Semana 37
4ta prueba	Semana 38	Semana 39	Semana 40	Semana 41	Semana 42
5ta prueba	Semana 43	Semana 44	Semana 45	Semana 46	Semana 47

Por último, cabe mencionar que la comparativa de reducción de tiempo y del consumo de agua se determinó una vez obtenida la fórmula que cumplió con los objetivos del proyecto, comparándola con una(s) fórmula(s) estándar de otro(s) tipo(s) de curtido(s).

Capítol 2. Resultados

2.1. Fórmulas y ajustes

Las pruebas de unificación de Curtido Easy-White, Recurtido y Engrase (llamado de ahora en adelante como CRE) se realizaron inmediatamente después del desencalado y rendido. Estas fórmulas se describen a continuación en la siguiente tabla 6:

Taula 2.1. Descripción de las fórmulas de proceso de cada prueba CRE.

Pruebas de CRE			
No. Prueba	**Descripción y ajustes**	**Consumo de agua**	**Tiempo**
E1	En esta primera prueba se intentó un proceso de recurtido-engrase formulado únicamente tomando en cuenta la experiencia en cueros Easy-White. La fórmula se realizó con los siguientes materiales: • 10% Agente curtiente orgánico. • 1% Probiótico dispersante. • 8% Recurtientes sintéticos líquidos base sulfona. • 8% Recurtientes sintéticos en polvo base sulfona. • 4% Tanino sintético. • 0.5% Naftalénico. • 0.8% Auxiliar de dispersión y emulsificante. • 5% Aceite mezcla sulfitado-sintético. • 5% Polímeros engrasantes. • 1% Aceite catiónico. T curtido = 30°C T engrase = 52°C T fijación = 52°C pH fijación = 3.58	115%	29 hrs
E2	Dado el bajo agotamiento de los materiales que presentó la primer prueba; en esta segunda prueba se anticipó el incremento de la temperatura del curtido para promover la reacción del agente curtiente y disminuir la anionicidad del cuero y así, tener un cuero más reactivo de modo que los recurtientes y engrasantes pudieran ser mayormente fijados traduciéndose en mejores características al cuero. La fórmula se realizó	110%	32 hrs

	prácticamente igual a la anterior con ligeros cambios en los materiales como se muestra a continuación: • Sin tanino sintético. • Sin naftalénico. • 1% Extra de aceite mezcla sulfitado-sintético. • 1% Extra de polímeros engrasantes. • 0.5% Extra de aceites catiónicos. T_o curtido = 28°C; T_f curtido = 40°C. T engrase = 52°C T fijación = 52°C pH fijación = 3.62		
E3	Para esta tercera prueba se hizo un comparativo previo de productos aplicados puros sobre tripa dividida para una mejor selección de recurtientes y aceites. Además, se decidió modificar sus porcentajes de aplicación dada las durezas y espesores obtenidos en las pruebas previas. Las modificaciones realizadas se describen a continuación: • El rendido se llevó a cabo a 35°C. • Se disminuyó a 9% la cantidad de curtiente orgánico. • Se consideró únicamente el uso de recurtientes sintéticos líquidos base sulfona en lugar de polvo. • Se reemplazó la misma cantidad de recurtientes sintéticos en polvo base sulfona por fenólico. • Se optó por no usar polímeros engrasantes. • Sin auxiliar de dispersión y emulsificante. • 6.5% Lecitina. • 6.5% Aceite mezcla sulfitado-sintético. • Sin aceites catiónicos. T_o curtido = 28°C; T_f curtido = 40°C. T engrase = 52°C T fijación = 52°C pH fijación = 3.37	110%	24 hrs
E4	Esta cuarta prueba se llevó a cabo sobre cuero integral para averiguar si comprometiendo la penetración de los materiales podemos obtener un cuero más firme de flor y más lleno, principalmente de los flancos. Se añadió agua en el engrase para mejorar la emulsión de los aceites y favorecer su agotamiento. Los cambios en esta fórmula se enlistan a continuación: • 20% de Agua para el engrase.	130%	27 hrs

	• 3% Aceite catiónico en la fijación. • 3.5% Lecitina. • 6.5% Aceite mezcla sulfitado-sintético. • 1% Aceite sintético de alta penetración. T_o curtido = 28°C; T_f curtido = 42°C. T engrase = 48°C T fijación = 48°C pH fijación = 3.63		
E5	Para esta última prueba, dado que la cuarta no fue mejor, se optó por repetir la fórmula E3 con unas ligeras variaciones para obtener un cuero con mejor propiedades y características. Los cambios en esta fórmula se enlistan a continuación: • 50% de Agua para el engrase. • Sustitución uno a uno del probiótico dispersante por un aceite hidrofugante para promover más entrelazamientos entre el cuero y el curtiente. Misma etapa y mismo tiempo. • 3% Aceite catiónico previo a la fijación. • 6.5% Lecitina. • 6.5% Aceite mezcla sulfitado-sintético. • 1% Auxiliar de penetración en el engrase. T_o curtido = 28°C; T_f curtido = 42°C. T engrase = 52°C T fijación = 52°C pH fijación = 3.40	160%	26 hrs

*Los porcentajes están basados en peso tripa.

Posterior al perlado de los cueros se procedió a escurrir, despalmar/dividir y raspar para teñirlos. Las fórmulas de teñido para los cueros perlados del proceso unificado de CRE obtenido se llevaron a cabo como se muestra a continuación en la tabla 7:

Taula 2.2. Descripción de las fórmulas de teñido del cuero perlado (CRE).

Teñido del cuero perlado (CRE)			
No. Prueba	**Descripción y ajustes**	**Consumo de agua**	**Tiempo**
E1	• Rehumectado con probióticos. • Neutralizado con formiato de sodio y neutralizante comercial a pH = 4.24	450%	6 hrs

	• Teñido con 4.5% de colorante negro • Re-engrase a 45°C con 12% de aceites (Lecintina y sulfitado por igual). • pH fijación = 3.53 a 45°C • Lavado final con 0.5% de cambiador de carga.		
E2	• Sin rehumectado ni neutralizado aprovechando la anionicidad del cuero. • Teñido con 3% de colorante negro. • Re-engrase a 48°C con 4% de aceites (polímero engrasante y lecitina por igual). • pH fijación = 3.50 a 48°C	360%	2 hrs
E3	• Rehumectado con probióticos. • Sin neutralizado. • Teñido con 2% de colorante negro. • Sin re-engrase. • pH fijación = 3.51 a 42°C • Lavado final con 1% de aceite catiónico.	500%	4 hrs
E4	• Rehumectado con probióticos. • Sin neutralizado. • Teñido con 2% de colorante negro. • Re-engrase a T. Amb. con 6% de aceites. • 2% de filler para los flancos. • pH fijación = 3.39 a 45°C	550%	4 hrs
E5	• Rehumectado con probióticos y aceite. • Sin neutralizado. • Teñido con 2% de colorante negro. • Re-engrase a T. Amb. con 2% de aceites. • 3% de filler para los flancos. • pH fijación = 3.29 a 45°C • Lavado final con ácido fórmico y 1% de cambiador de carga.	500%	3 hrs

*Los porcentajes están basados en peso raspado.

El proceso de secado se realizó en las instalaciones del CoE Stahl de la siguiente manera: Escurrido/Desvenado ligero, Vació 3 min/38°C y colgar a 35°C.

2.2. Resultados de pruebas de laboratorio.

Los resultados de laboratorio del crust correspondiente a cada una de las pruebas realizadas muestran diferentes desempeños en cuánto a sus propiedades físico-mecánicas, físico-químicas y químicas. Los resultados de estas valoraciones se muestran a continuación en la tabla 10:

Taula 2.3. Resultados de laboratorio de los crust obtenidos del proceso unificado de CRE y teñido.

Descripción de prueba	Método de prueba	Requerimientos	Unidades	E1	E2	E3	E4	E5
Espesor	DIN EN ISO 2589	1.1 - 1.4	mm	1.29	1.38	1.29	1.20	1.0
Peso específico	DIN EN ISO 2420	0.6-0.8 650 - 900	gr/cm^3 gr/m^2	1.1405 1471.25	0.5565 767.97	0.5721 738.00	0.5375 645.00	0.69 828.00
Resistencia a la tensión	DIN EN ISO 3376	> 130	N	+ 118 = 142	+226 =181	+123 =103	+142 =83	+138 =127
Elongación a la ruptura	DIN EN ISO 3376	35 - 60	%	+ 46 = 44	+56 =56	+44 =50	+44 =36	+57 =48
Resistencia al desgarre	DIN EN ISO 3377-1	> 25	N	+ 41 = 40	+51 =52	+27 =34	+22 =21	+20 =20
Stretch	10 min/10 kg de carga	20 max	%	+ 13 = 15	+7 =9	+8 =8	+4 =5	+8 =7
Set	After 10 min	≥ 5	%	+ 10 = 10	+5 =7	+6 =6	+3 =4	+2 =2
Crocking	AATCC No8 Grain 10 x Dry Grain 10 x Wet Flesh 10 x Dry Flesh 10 x Wet	≥ 4	Escala de grises	1-2 1-2 2-3 1-2	4 3 3-4 3	4-5 3 4 2-3	3-4 3-4 4 3-4	2.3 1 2 1
Olor	VDA 270 2 hr 50°C	≤ 3	Escala 1-5	2-3	3-4	3	2-3	4
Resistencia al calor	7 días / 100°C	≥ 4	Escala de grises	3	4-5	4	5	4-5
Solidez a la luz	72 hr	≥ 4	Escala de grises	4	1-2	1	2	2-3

Fogging fotométrico	ISO 170 71-A	≥ 80	%	92.05				83
Fogging gravimétrico	ISO 170 71-B	≤ 5	ppm	3.2	3.8	1.3	1.9	1.2
VOC_T	VDA 278	≤ 500	mg/g	293	802	99	273	134

2.3. Evaluación de las características del crust.

Algunas propiedades y características organolépticas a considerar tanto del cuero perlado como del crust son mencionadas en las siguientes tablas:

Taula 2.4. Características del cuero perlado.

Características del cuero perlado	E1	E2	E3	E4	E5
Prueba de encogimiento (70°C/3 min)	OK	OK	OK	OK	OK
Temperatura de encogimiento cuero curtido	-	75°C	72°C	70°C	74°C
Temperatura de encogimiento cuero perlado	72°C	79°C	75°C	72°C	77°C
Blancura y limpieza	-	-	Regular	Deficiente	Regular
Firmeza de flor	-	-	Deficiente	Regular	Regular
Suavidad subjetiva	-	-	Buena	Deficiente	Regular
Suavidad BLC	-	-	4.7	3.9	3.7
Cuerpo	-	-	Buena	Regular	Excelente
Llenura de flancos	-	-	Nula	Deficiente	Deficiente

Taula 2.5. Características del crust.

Características del crust	E1	E2	E3	E4	E5
Intensidad de color	Excelente	Buena	Nula	Deficiente	Regular
Uniformidad de tono	Buena	Deficiente	Nula	Regular	Excelente
Atravesado	100%	100%	100%	100%	100%
Firmeza de flor	Nula	Nula	Deficiente	Regular	Nula
Suavidad subjetiva	Buena	Excelente	Regular	Deficiente	Deficiente

Suavidad BLC	4.3	4.7	4.2	3.7	3.9
Cuerpo	Excelente	Deficiente	Buena	Buena	Regular
Llenura de flancos	Buena	Deficiente	Deficiente	Nula	Nula

Conclusiones

Análisis de resultados.

E1 fue el mejor crust (no hay evidencia del cuero perlado) sin embargo en pruebas físicas quedó fuera de la especificación de peso específico por mucho. No es viable la fórmula de CRE o al menos, se tendría que modificar bastante para poder cumplir.

E2 obtuvo la temperatura de encogimiento más alta sin embargo sus características en crust no fueron las mejores y su contenido de VOC_T fue superior al máximo requerido.

E3 obtuvo buenas calificaciones en cuero perlado y el segundo mejor crust, alta temperatura de encogimiento y en pruebas de laboratorio también cuenta con unos resultados adecuados.

Con E4 se esperaba un resultado mejor a E3 por partir de cuero integral pero por el contrario no resultó un perlado ni crust de calidad. Tampoco obtuvo buenos resultados de laboratorio.

E5 intentó ser una réplica de E3 con cambios no sustanciales intentando obtener algo igual o mejor y se logró:

- Una mayor T de encogimiento.
- Un mejor cuero perlado.
- Un crust de calidad y características similares.
- Pruebas físicas en espera de resultados (no deben variar mucho de E3).

Por lo tanto, concluimos que con E5, la mejor prueba, obtenemos un cuero que cumple en características y propiedades como referente de la industria automotriz.

Cumplimiento del objetivo.

Tomando en consideración el análisis de resultados, haremos un comparativo de consumo de agua y tiempo de proceso tomando como referencia un proceso convencional curtido con sales de cromo y la prueba E5.

Proceso	Consumo de agua	Tiempo de proceso	Total
Curtido convencional	150%	21 hrs	28.75 hrs
Recurtido convencional	820%	7.75 hrs	
CRE	160%	26 hrs	29.5 hrs
Teñido CRE	500%	3.5 hrs	

Diferencia	10%	-320%	0.75 hrs
	*Peso tripa	*Peso raspado	

El ahorro en tiempo de proceso, hasta éste avance, se encuentra muy a la par del convencional. Por otro lado, el ahorro en consumo de agua de un 320% en peso raspado si es significativo. Es importante mencionar que se deben considerar las ventajas al impacto ambiental y el costo de fórmula, a continuación los costos de fórmula sólo como referencia (los datos presentados son aproximados y no deberían ser definitivos):

Taula 2.6. Costo fórmula Curtido convencional.

Costo de Fórmula		
USD/	MXN/	
0.17	3.36	Kg tripa
2.81	55.50	Cuero
Equivalencias		
Cambio	19.750	MXN/USD
Kg/cuero	16.500	kg/Cuero

Taula 2.7. Costo fórmula RTE convencional.

Costo de Fórmula		
USD/	MXN/	
0.78	15.41	Kg raspado
5.07	100.13	Cuero
Equivalencias		
Cambio	19.750	MXN/USD
Kg/cuero	6.500	kg/Cuero

Taula 2.8. Costo fórmula CRE.

Costo de Fórmula		
USD/	MXN/	
1.40	27.65	Kg tripa
23.10	456.22	Cuero
Equivalencias		
Cambio	19.750	MXN/USD
Kg/cuero	16.500	kg/Cuero

Taula 2.9. Costo fórmula teñido CRE.

Costo de Fórmula		
USD/	MXN/	
0.31	6.13	Kg perlado
2.23	44.04	Cuero
Equivalencias		
Cambio	19.750	MXN/USD
Kg/cuero	7.200	kg/Cuero

Por lo tanto, se puede afirmar que se cumple un ahorro de agua, sin embargo, el tiempo de proceso, hasta ahora, se mantiene el mismo.

2.4. Propuestas y recomendaciones.

Internamente en Stahl se continuará con el desarrollo de este trabajo hasta concluir resultados más satisfactorios. Algunas propuestas y recomendaciones que se considerarán son las siguientes:

- Probar dividir la tripa a un espesor de 1.6-1.8 mm para no despalmar y desperdiciar materiales. Tripa dividida a este espesor podría llegar a un espesor de 1.4-1.5 mm perlado y así sólo rebajar al espesor a 1.2-1.3 mm antes de teñir.

- Sustituir el 10% de agua al inicio del curtido por probiótico dispersante para que acompañe al aceite hidrofugante, seguido del agente curtiente orgánico.

- Eliminar los tiempos de incremento de temperatura de 30°C, 35°C y 40°C para ahorrar tiempo de proceso.

- Acompañar todas las adiciones de lecitina con catiónicos para aumentar su agotamiento.

- Fijar el engrase principal con ácido fórmico y cambiador de carga para mejorar su agotamiento.

- Poner en primer lugar las adiciones de recurtiente sintético líquido base sulfona y aceite sintético y por último las adiciones de lecitina para no bloquear la penetración.

- Sustituir 1-2% del recurtiente sintético líquido base sulfona por otro con con alto poder curtiente, ligeramente más duro y de más llenura.

- Realizar los lavados finales con cambiador de carga.

- Aumentar la cantidad de filler/resínico/proteínico para llenar las garras.

Agradecimientos

A mi asesor León Montoya, por guiarme y corregirme en este proceso.

A mis jefes del trabajo Juan Villegas y Javier Cambronero por alentarme en principio a iniciar esta especialidad y darme las herramientas, espacio y tiempo para cumplir con este objetivo.

A Ismael porque su ingenio dio vida a la idea de este proyecto.

A mis maestros Héctor, Osvaldo y Carlos; por aconsejarme con su experiencia.

A mis compañeros Sergio, Julio, Rodrigo y Fernanda porque su ayuda fue de suma importancia para lograr resultados.

A mi familia que son mi apoyo y calma.

A Jacqueline, por ser mi motivación, por su comprensión y paciencia.

Gracias a CONACYT por el apoyo con el recurso de beca.

Bibliografía

Bacardit i Dalmases, A. and Ollé i Otero, L., 2002. Maquinaria de curtidos. [Igualada]: Consorci Escola Tècnica d'Igualada.

Bes-Piá, A., Cuartas-Uribe, B., Mendoza-Roca, J. A., Galiana-Aleixandre, M. V., Iborra-Clar, M. I., & Alcaina-Miranda, M. I. (2008). Pickling wastewater reclamation by means of nanofiltration. Desalination, 221(1-3), 225-233.

Campo, N. B., & Salamanca, E. J. P. (2019). Selección de una alternativa sostenible para la reducción de la contaminación por cromo en aguas residuales de curtiembres/Selection of a sustainable alternative for the reduction of chromium pollution in leather tanning wastewater. Dyna, 86(209), 188.

Chen, D. Z., Zeng, D. C., & Wang, Y. P. (2013). Study of Reflectible Method and Gravimetric Method on Testing Fogging Characteristics of Leather. West Leather, (4), 15.

Fathima, N. N., Kumar, T. P., Kumar, D. R., Rao, J. R., & Nair, B. U. (2006). Wet white leather processing: A new combination tanning system. Journal of the American Leather Chemists Association, 101(2), 58-65.

Fregni, S., & Fanget, A. Superior Processing New all-MDI Solutions for Automotive Seating with Low emission of Volatile Organic Compounds (VOC). In Polyurethanes technical conference (pp. 1-17).

Fuquene Yate, D. M. (2011). Optimización del uso del agua en la etapa de pelambre en un proceso que permita la mejor calidad del cuero final y el menor impacto ambiental [Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia]. Repositorio institucional-Universidad nacional de Colombia. URL: https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/7608

Gómez, R., & Jordán, E. (2016). Mejora de la productividad en la producción de cuero. http://redi.uta.edu.ec/jspui/handle/123456789/31088.

Hansen, M. B., Menne, T., & Johansen, J. D. (2006). Cr (III) and Cr (VI) in leather and elicitation of eczema. Contact Dermatitis, 54(5), 278-282.

Kite, M., & Thomson, R. (Eds.). (2006). Conservation of leather and related materials. Routledge.

Mixán Rodríguez, K. L., & Núñez Dávila, G. C. (2020). Diseño de un sistema de reciclado de agua del proceso de remojo y pelambre para reducir el consumo de agua en la producción de cuero en la curtiembre Cuenca SAC [Tesis de licenciatura, Universidad Privada Antenor Orrego]. Repositorio digital-Universidad Privada Antenor Orrego. URL: http://hdl.handle.net/20.500.12759/5996.

Pedro Cruz, C. I. A. T. E. C., & González, V. R. Proceso compacto de curtido.

Prat, J. M. M. (2002). Química técnica de curtición. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial d'Igualada, Escola Superior d'Adoberia d'Igualada, centre adscrit a la Universitat Politècnica de Catalunya.

Química Internacional S.L. (s.f.). Curticion Wet White. https://www.quimicainternacional.com/biblioteca/medio-ambiente/

Sathiyamoorthy, M., Selvi, V., Mekonnen, D., & Habtamu, S. (2013). Preparation of eco-friendly leather by process modifications to make pollution free tanneries. Journal of Engineering, Computers & Applied Sciences (JEC&AS), 2(5), 17-22.

Solé, J. S. (2005). Procesos de curtidos. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial d'Igualada, Escola Superior d'Adoberia d'Igualada.

Sreeram, K. J., & Ramasami, T. (2003). Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. Resources, conservation and recycling, 38(3), 185-212.

Zambrano Salazar, A. E. (2019). Obtención de gamuza para calzado de niño con la aplicación de diferentes tipos de desencalantes en pieles caprinas [Tesis de licenciatura, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo]. Repositorio institucional- Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. URI: http://dspace.espoch.edu.ec/handle/123456789/10388

Zengin, A. C. A., Crudu, M., Maier, S. S., Deselnicu, V., Albu, L., Gulumser, G. & Mutlu, M. M. (2012). Eco-leather: Chromium-free leather production using titanium, oligomeric melamine-formaldehyde resin, and resorcinol tanning agents and the properties of the resulting leathers. Ekoloji, 21(82), 17-25.