

## OBTENCIÓN DE MATERIAL PROTEÍNICO CON BAJO CONTENIDO DE CROMO A PARTIR DE LA RASPA.

5

### DESCRIPCIÓN

#### CAMPO DE LA INVENCION.

La presente invención describe un proceso de obtención de material proteínico derivado de los desperdicios originados en la etapa del procesamiento mecánico de rebajado de cuero (raspa). Específicamente la raspa obtenida del proceso mecánico de igualación de espesores en los cueros, es tratada en un medio acuoso utilizando álcalis, enzimas y ciclohexilamina. La proteína obtenida tiene un bajo contenido de cromo y puede ser utilizada en nutrición animal o en la fabricación de cosméticos.

15

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCION.

La curtiduría es un sector de la industria manufacturera que, a través de los diferentes procesos de transformación de la piel en cuero, genera una gran cantidad de desechos. De manera general, estos residuos son clasificados como residuos de pieles sin curtir, residuos curtidos y, lodos y aguas de desecho. Por esta razón, se han generado diversas formas de contaminación que pueden afectar tanto al suelo como a los mantos freáticos. Dicha problemática ha generado que se realicen diversas estrategias de tratamiento de estos desperdicios o desechos, con el fin de reducir la carga contaminante en los diversos procesos de manufactura del cuero, ya sea mediante diferentes sistemas

25

de tratamiento de aguas de desecho, como el tratamiento de los desechos sólidos de la misma industria.

La reutilización de algunos de los residuos sólidos de curtiduría ha permitidos  
5 obtener productos, tales como láminas de cuero reconstituido, grenetinas, productos recurtientes, abonos, entre otros materiales.

Específicamente, se considera que por cada 100 Kg de piel vacuna en bruto, son generados alrededor de 10 Kg de raspa, en el proceso mecánico de igualación de espesores de las pieles curtidas.

10 Existen diferentes procesos para el tratamiento o separación química de cromo de los desperdicios de cueros curtidos con este elemento. Dichos procesos generalmente son realizados en un medio acuoso alcalino o ácido y, en algunos casos, combinados con el uso de enzimas proteolíticas a temperaturas elevadas.

A continuación se describen los trabajos más importantes relativos a la extracción  
15 de proteínas de cuero y desechos de cuero curtidos al cromo.

Uno de los procesos más antiguos es el que describe en la patente **US 4100154**, el cual es un procedimiento para recuperar y separar proteínas nutritivas hidrolizadas de recortes de cuero curtido al cromo. En este procesos son utilizados  
20 óxidos e hidróxidos de calcio y de magnesio. La proteína es separada de los compuestos de cromo precipitado y neutralizado con ácido, lo cual genera un producto que puede formularse para alimento o suplemento alimenticio. El proceso de separación se lleva acabo a una temperatura aproximada de 93° C.

Taylor, M. M. *et al.* (JALCA, 1990, 85, 264-277) desarrollaron un procedimiento para separar rebajaduras (o raspa) sólidas de cromo en una proteína y un

producto de cromo. El método detalla un tratamiento proteolítico a una temperatura de 60-65°C en presencia de 5-6 % de hidróxido de calcio. La proteína fue separada dejando una torta de cromo y el compuesto es separado con ácido sulfúrico, lo que produce una solución de cromo, que puede ser utilizada en la etapa de piquelado en la manufactura del cuero. Se señala además, que la proteína hidrolizada contiene menos de 4.5 ppm de cromo y tienen potencial de uso en la industria alimentaria, fertilizantes y en cosméticos.

Heidemann, E. *et al.* (Das Leder, 1991, 42, 133-43) describe la disolución de rebajaduras de cuero curtidas al cromo para obtener hidrolizados proteicos, además determinan los factores más importantes que influyen en este proceso. Dicho proceso es realizado en un medio alcalino y son utilizadas además enzimas proteasas. Los hidrolizados a obtener deben ser libres de cromo y estar exentos de fungicidas procedentes de las rebajaduras del cuero. Se indica además que la grasa del cuero se transforma en jabones de cromo que pasan a los lodos de hidróxido de cromo. Algunos restos proteicos en los lodos de cromo pueden ser despreciados para la reutilización de cromo en el proceso de curtido, en el cual, señalan, se obtiene un ahorro en la depuración del lodo de cromo. Los resultados óptimos obtenidos en este proceso es la primera digestión de la raspa con cromo con 10 % de cal por 20 minutos y posteriormente se trata la raspa con proteasa.

La patente **WO1998003685** describe otro proceso de remoción de cromo a partir de cueros y desperdicios de cuero curtidos con compuestos de cromo. El procedimiento se basa en poner en contacto la raspa con sales en solución, lo que propicia buenas propiedades acomplejantes hacia los cationes. El proceso resulta

en la recuperación del descurtido de colágeno a partir de los desechos de cuero con la posibilidad de preservar su estructura fibrosa con un alto grado de pureza.

La patente **WO0236801** se refiere a un hidrolizado de proteínas, que pueden obtenerse por hidrólisis enzimática continua de un sustrato que contiene proteínas, por lo que la hidrólisis se lleva a cabo en un extrusor, un método para la producción de dicho hidrolizado de proteína y su uso en la producción de cosméticos, adhesivos, agentes de lavado, alimentos, suplementos alimenticios, productos de limpieza, agentes de cuidado corporal, productos para el cuidado del cuero y similares.

10 Otra patente que expone un método de extracción de proteína hidrolizada a partir de desechos de cuero y raspa de cuero curtido al cromo es la **US 6352714**. Los desechos de cuero curtido al cromo y virutas o raspa se calientan en una solución acuosa con un compuesto alcalino para producir un material soluble en agua, de bajo peso molecular, los compuestos insolubles de cromo se separan posteriormente a partir del hidrolizado. Posteriormente el hidrolizado es oxidado para eliminar cualquier traza de residuos orgánicos a partir del proceso de curtido, y una sal de di o tri-valente metálica soluble en agua se mezcla con el hidrolizado para proporcionar el proteinato de metal. Dicho compuesto, ya sea como un líquido o un polvo seco, puede ser utilizado como animal o dietas acuícolas.

20 La patente **US5401833** describe un método y un aparato mejorados para el tratamiento de desechos de cuero que contienen cromo, la recuperación de los compuestos de cromo y un hidrolizado de proteínas. Los desperdicios de cuero son alimentados en la zona de mezclado de un recipiente de reacción junto con una solución de metal alcalino y los desechos se mezclan por medio de una

pluralidad de paletas de amasado a través de un eje giratorio. La mezcla se pasa a una zona de hidrolizado a través de una espiral. La mezcla se calienta mediante la inyección de vapor para producir así una mezcla hidrolizada que comprende un hidrolizado de proteínas en suspensión, las partículas insolubles de compuesto de cromo. El hidrolizado se separa de los compuestos de cromo precipitados y se puede recircular al recipiente de reacción mientras que los compuestos de cromo pueden ser recuperados para su uso en el proceso de curtido. El hidrolizado de concentrado se puede someter a electroforesis al aumentar la concentración de cualquier aminoácido deseado en el hidrolizado

- 10 La invención detallada en la patente alemana **DE4104174** describe un método que consiste de la obtención de un hidrolizado de proteínas a partir de cueros de desecho de la industria de la curtiduría, la materia prima son piezas o fragmentos de pieles sin pelo y/o trozos de cuero para la fabricación de pegamento. Estas son tratadas con una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durante 2-7 horas a 95-105 °C El producto
- 15 obtenido se puede utilizar como auxiliar en la industria textil o bien como un intermedio para la industria de los cosméticos.

El proceso de la presente invención se distingue de los procesos convencionales por el uso de ciclohexilamina y la obtención de un hidrolizado de alta pureza prácticamente sin cromo

**OBJETO DE LA INVENCION:**

El objeto de esta invención se relaciona con el método para remover el cromo de los desechos de raspa resultado del procesamiento de piel curtida, específicamente en el proceso de rebajado, proceso en el que se generan 5 desechos de piel (raspadura) en forma de fibras o polvo, la remoción de cromo permite obtener un hidrolizado proteico que puede utilizarse para diversas aplicaciones. Con este proceso se trata de recuperar el colágeno hidrolizado de la piel con un alto grado de pureza, adecuado para su posterior utilización como materia prima para la fabricación de diferentes productos. Otro producto de la 10 hidrólisis de la raspa para remover el cromo es una torta cromada, un concentrado de sales de cromo, que puede ser utilizado como una sal recurtiente en el mismo proceso de curtido al cromo, ya sea sola o en combinación con una sal comercial.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, la proteína contenida en los desechos de la piel curtida al cromo (raspa), son convertidos en hidrolizados proteínicos solubles en agua con un contenido de cromo (III) de menos de 1 ppm.

En general el proceso se lleva a cabo en un contenedor de acero inoxidable con calentamiento externo y con agitación mecánica suficiente para obtener un mezclado homogéneo.

La mezcla de raspa con los reactivos (hidróxidos metálicos como el sodio, potasio o aluminio) y una cantidad suficiente de agua se calienta al menos a 70 °C para que la hidrólisis de lleva a cabo, se puede disminuir el tiempo de reacción si se aumenta la temperatura, para lo cual se tendría que utilizar un reactor presurizado. Simultáneamente con el hidrolizado proteico, el cromo contenido en la raspa se hace insoluble, lo que facilita la separación del cromo del agua que contiene el hidrolizado proteico soluble.

Se coloca un vaso de precipitados de 1 L en una parrilla de calentamiento con un sistema de agitación mecánica con una propela de varillas y un sistema electrónico para monitorear la temperatura (40-80 °C). Posteriormente se añade agua a temperatura ambiente y se añaden poco a poco 100 g de raspa (tal cual se recibe de la curtiduría) a una velocidad de agitación de 100 rpm.

Una vez añadida la raspa se cambia la propela de varillas por una de aspas, se calienta el agua a de entre 40-80 °C y se añaden los reactivos coadyuvantes a la hidrólisis, como hidróxidos metálicos.

La reacción se deja por 4 horas a esa temperatura. Después de este tiempo la temperatura se disminuye a de entre 35 y 60 °C y se añade la enzima proteolítica.

La reacción se lleva a cabo por 3 horas con la misma velocidad de agitación.

Una vez terminado el procedimiento, la solución se filtra utilizando un papel filtro

5 Watthan No. 42, un embudo Buchner, un matraz kitazato y una bomba de vacío.

Es en este momento donde se separa la torta de cromo y el hidrolizado proteico, que es una solución color amarillo claro.

El hidrolizado de proteína puede secarse por diferentes métodos, entre los que se encuentra el secado por aspersion o el secado convencional en una estufa.

10 El hidrolizado proteico en polvo obtenido del proceso de secado por aspersion se caracterizó y lo que se obtuvo como resultado fue una mezcla de aminoácidos entre los que se encuentra serina, glicina, treonina, arginina, alanina, valina, leucina y lisina.

Por otra parte, la torta de cromo obtenida como subproducto del proceso anterior, 15 se trató químicamente para obtener una sal de sulfato de cromo.

La sal obtenida se utilizó en un proceso convencional de curtido de piel como agente recurtiente en combinación con una sal comercial.

Los cueros curtidos con la mezcla de las sales (comercial y obtenida como subproducto) tuvieron buenas propiedades mecánicas y buen desempeño. Por lo 20 que se consideró que la sal obtenida tiene un buen potencial de explotación comercial.



## REIVINDICACIONES.

Habiéndose descrito suficientemente la invención como antecede, se reclama como de nuestra propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones:

5

- 1) Un método para obtener material proteínico libre de cromo a partir de la raspa, utilizando un proceso con tres etapas: hidrólisis alcalina, hidrólisis enzimática y separación de productos y subproductos.
- 2) El método reivindicado en 1 en donde para la etapa de hidrólisis alcalina se  
10 tiene una cantidad de agua combinada con la raspa en una mezcla que tiene de 100 a 250 % en peso de agua, hidróxidos metálicos y una ciclohexilamina como reactivo coadyuvante. La temperatura es de 70 °C y el tiempo de reacción es de 4 horas con una agitación de 100 rpm.
- 3) El método reivindicado en 2 en donde la ciclohexilamina tiene una  
15 concentración que va del 0.5% al 5% en peso con relación al peso de la raspa.
- 4) El método reivindicado en 2 en donde los hidróxidos metálicos pueden ser del siguiente grupo: óxido de calcio, óxido de magnesio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio.
- 5) El método reivindicado en 1 en donde para la etapa de hidrólisis enzimática se  
20 utiliza una enzima proteolítica en una concentración que va de 0.2 a 0.5 % en peso, en unas condiciones de proceso de 50-55 °C para la temperatura y 3 horas de reacción con agitación de 100 rpm.
- 6) El método reivindicado en 1 donde para la etapa de separación se tienen las operaciones de filtrado y secado.

- 7) El método reivindicado en 6 en donde como resultado del filtrado se obtiene como residuo la torta de cromo y como producto los hidrolizados solubilizados en agua, los cuales son el material proteínico.
- 5
- 8) El método reivindicado en 6 en donde como resultado del secado se obtiene agua como residuo y un material proteínico en polvo como producto.
- 9) El método reivindicado en 8 en donde el material proteínico en polvo contiene, una mezcla de aminoácidos, entre los que se encuentran la serina, glicina, treonina, arginina, alanina, valina, leucina y lisina y menos de 1 ppm de cromo.
- 10

## RESUMEN.

El método para remover el cromo representa una manera efectiva de procesar los desechos resultantes del procesamiento mecánico del cuero curtido. La efectividad de este método consiste en la separación del cromo del hidrolizado proteico que se obtiene de la hidrólisis del cuero curtido al cromo y la posibilidad de utilizar los productos por separado.

El proceso se lleva a cabo utilizando una hidrólisis alcalina asistida por enzimas proteolíticas y ciclohexilamina. El hidrolizado proteico es una mezcla de aminoácidos útiles para la fabricación de suplementos alimenticios para aves o para la fabricación de cosméticos.

El proceso de la presente invención se distingue de los procesos convencionales por el uso de ciclohexilamina y la obtención de un hidrolizado de alta pureza prácticamente sin cromo.

La principal ventaja del presente método es la obtención de un hidrolizado soluble en agua que puede ser utilizado en la producción de cosméticos. Otra ventaja del método es la remoción del cromo y la eficiencia de su separación, así como la posibilidad de utilizarlo en procesos posteriores como agente recurtiente.

