

TEPEHUAJE (LYSILOMA ACAPULCENSIS), UNA NUEVA OPCIÓN DE CURTICIÓN VEGETAL SOSTENIBLE Y NATURAL

Presentado por: Ericka Fabiola Núñez Manzo, Concepción Casas, Lluís Ollé
Otero, Anna Barcardit Dalmases

Escola d'Enginyeria d'Igualada, EEI, Universitat Politècnica de Catalunya, (UPC), Igualada, Spain

Càtedra A³ in Leather Innovation, Pla de la Massa 8, 08700 Igualada, Tel. 93 8055388

1. Resumen

El creciente interés y la preocupación de la sociedad por cuidar de los recursos naturales determina que las organizaciones, cualquiera que sea su naturaleza, deban actuar para que las actividades que realicen estén en armonía con el ambiente, de manera que las consecuencias que puedan presentar los procesos y productos relacionados con ellas sean cada vez menores.

El sector de los curtidos no es ajeno a esta realidad, y dado el vínculo de sus actividades con el ambiente y el uso de recursos naturales, es esencial que este sector, sin importar el tamaño de la industria, busque minimizar el impacto adverso que causan al ambiente sus procesos productivos.

La industria manufacturera requiere a la curtidora, alternativas de productos libres de metales pesados, una de estas alternativas es la optimización de productos naturales, específicamente en este trabajo la corteza de Tepehuaje.

En el presente trabajo se considera el árbol de Tepehuaje (*Lysiloma acapulcensis*), como un portador más de taninos en el sector de los curtidos vegetales, ya que son menos contaminantes y más amigables con el medio ambiente.

Este trabajo de investigación se desarrolla con los siguientes estudios:

- Obtención de la materia activa de Tepehuaje, de la forma más optimizada para calcular el porcentaje de taninos que se encuentra en su corteza.

- Curva de penetración del Tepehuaje a distintos pHs.

- Análisis cromatográfico para estudiar la caracterización de la materia activa de Tepehuaje.

- Estudio experimental, donde se combina el extracto obtenido de la madera del Tepehuaje, con tres distintos sintéticos, utilizados como auxiliares esto con la finalidad de evaluar los mejores resultados con distintas combinaciones.

- Pruebas físicas para determinar la calidad y tipo de curtido que nos proporciona este extracto.

- Una vez obtenida dicha caracterización del Tepehuaje, se ha llevado a cabo un diseño factorial, con la finalidad de obtener resultados comparativos y la mejor combinación para obtener una curtición óptima con el extracto de esta corteza.

2 Introducción

Antiguamente la capacidad de observación del hombre prehistórico puso en evidencia lo siguiente: si una piel de animal (cuero crudo) entraba en contacto con algún tipo de corteza, madera u hojas de ciertas plantas, ésta se manchaba curiosamente, las partes afectadas resultaban resistentes a la putrefacción.

A consecuencia de esto, el hombre inició el desarrollo de la industria del curtido de cuero en base a la utilización del tanino. [1]

El curtido vegetal es un proceso artesanal tradicional que los curtidores se han encargado de pasar de generación en generación por más de 200 años, utilizando tanto formulaciones antiguas, como tecnologías de punta. En los productos de curtido vegetal, se puede apreciar el nivel de destreza que se ha aplicado para su producción.

La transformación de cueros crudos a un material que perdure en el tiempo es un proceso que se da lentamente en bombos, al tiempo que se respeta el medioambiente. Es un proceso basado en el uso de taninos naturales, tecnologías y máquinas modernas.

Entre los varios métodos de curtición, el vegetal es el más clásico, tradicional y reconocido; el único que puede otorgar al cuero sus características únicas; el más natural y el más amigable con el medio ambiente. Es capaz de hacer converger en un mismo producto las características de confort, apariencia, estilo, tradición, exclusividad y versatilidad.

Las materias primas utilizadas para el curtido vegetal son los taninos naturales, disponibles de forma líquida o en polvo, que se obtienen de diversas partes de plantas como maderas, cortezas, frutas, vainas y hojas. Los taninos más habituales se obtienen de la madera de castaño, (*Castanea sativa*), madera de quebracho (*Schinopsis lorentzii*), vainas de tara (*Caesalpinia spinosa*), Catechu (*Acacia Catechu*), agalla de roble de China (*Rhustyphina semialata*), Gambier (*Uncaria gambir*), corteza de Mimosa (*Acacia meamsii*), madera de roble (*Quercus sp*), hojas de Sumac (*Rhustyphina coriaria*), agallas de roble de Turquía (*Quercus infectoria*) y cúpulas de Valonia (*Quercus macrolepis*).

Hoy en día hay información enriquecedora de innovación en procesos con la implementación de taninos, con la finalidad de obtener metodología menos contaminante en el medio ambiente, dentro de estos trabajos se pueden nombrar los siguientes: optimización de un proceso sostenible e innovador wet white, con taninos de tara (*“Optimizing a Sustainable and Innovative Wet-White Process with Tara tannins”* [2], Sistema de combinación de taninos para la manufactura de pieles para empeine en zapato: Proceso de curtición limpio (*“Combination Tanning System for Manufacture of Shoe Upper Leathers: Cleaner Tanning Process”*) [3], Tara (*caesalpinia spinosa*) fuente sustentable de taninos para procesos innovadores, (*Tara (Caesalpinia Spinosa): The Sustainable Source Of Tannins For Innovative Tanning Processes*) [4], Combinación De Minerales Blancos Con Taninos Naturales Curtido Sin Cromo Para Cueros De Confección, (*“Combination Of White Minerals With Natural Tannins Chrome-Free Tannage For Garment Leathers”*) [5], Proceso Wet White, una nueva total combinación de curtido *“Wet-White Leather Processing: A New Complex Combination Tannage”* [6], *“Application of sustainable tannins with low carbon footprint improving*

manufacturing processes of skin" ("Aplicación de taninos sostenibles con baja huella de carbono para la mejora de los procesos de fabricación de piel") [7].

En relación a la corteza de Tepehuaje se ha hecho búsqueda exhaustiva del tema en revistas científicas referentes al mundo de los curtidos, de momento no se ha publicado o se ha dado a conocer las propiedades de esta corteza como materia prima en una curtición.

Hoy en día, a nivel mundial, aproximadamente el 85 % de las pieles se curten con cromo, y este es el curtido que ha dominado el siglo XX (Salvador, AAQTIC). Se espera que la demanda cambie en las próximas décadas por cueros curtidos con técnicas ecológicas, incluidas las plantas, sintéticos, etc. [8] La industria del curtido es una industria potencialmente contaminante. Los efectos ambientales que se tienen en cuenta, no son sólo la carga y la concentración de los contaminantes más comunes, sino también el uso de ciertos productos químicos. La toxicidad del cromo es quizás el tema más debatido entre la industria del curtido y de las autoridades.

Una cuestión a destacar de este proyecto; es que los productos de Tepehuaje no están sujetos a revisión por el REACH, ya que están exentos de dicho registro como se define a continuación:

"Las sustancias existentes en la naturaleza, cuando no se hayan modificado químicamente, no pueden ser peligrosas, a menos que cumplan los criterios para ser clasificada como peligrosa según la Directiva 67/548/CEE "

REACH es el Reglamento de la Comunidad Europea sobre los productos químicos y su uso seguro (CE 1907/2006). Tiene que ver con el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas. La ley entró en vigor el 1 de junio de 2007.

El objetivo de REACH es mejorar la protección de la salud humana y el medio ambiente a través de la mejor y más temprana identificación de las propiedades intrínsecas de las sustancias químicas. Al mismo tiempo, REACH tiene como objetivo mejorar la innovación y la competitividad de la industria química de la UE. Los beneficios del sistema REACH se verán gradualmente, a medida que más y más sustancias se hayan incluido en REACH.

El Reglamento REACH atribuye más responsabilidad a la industria para gestionar los riesgos de los productos químicos y para proporcionar información de seguridad sobre las sustancias. Los fabricantes e importadores están obligados a tener información sobre las propiedades de sus sustancias químicas, lo que permitirá su manipulación segura, y para registrar la información en una base de datos central gestionada por la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos (ECHA) en Helsinki. La Agencia actúa como punto central en el sistema REACH: gestiona las bases de datos necesarias para operar el sistema, coordina la evaluación detallada de las sustancias químicas sospechosas y está construyendo una base de datos pública en la que los consumidores y los profesionales pueden encontrar información sobre los peligros de cada sustancia.

Una de las principales razones para el desarrollo y la adopción del Reglamento REACH fue que no se ha dado suficiente información sobre los riesgos que pueden representar para la salud humana y el medio ambiente, de un gran número de sustancias que se han fabricado y comercializado en Europa durante años. Hay una necesidad de llenar estos vacíos de

información para asegurar que la industria esté en condiciones de evaluar los peligros y riesgos de las sustancias, para identificar y poner en práctica las medidas de gestión del riesgo para proteger los seres humanos y el medio ambiente. [9]

Ventajas del árbol de Tepehuaje

Este árbol es fijador de nitrógeno, Los árboles fijadores de nitrógeno-leguminosas y actinorrizas- establecen una asociación simbiótica con microorganismos fijadores de nitrógeno del suelo de los géneros *Rhizobium* y *Frankia* respectivamente. Estos árboles también pueden formar simbiosis con hongos micorrícicos. Estas asociaciones permiten la fijación de nitrógeno atmosférico y mejoran la absorción de agua y la asimilación de nutrientes del suelo. En muchos sitios disturbados, los árboles fijadores de nitrógeno pueden crecer mejor que los no-fijadores e incluso mejor que plantas herbáceas fijadoras de nitrógeno. Entre estos árboles que fijan nitrógeno existen especies tolerantes a los distintos tipos de estrés propios de los suelos degradados, como salinidad, acidez, metales pesados, sequía, fuego, malezas invasoras, deficiencias de nutrientes, inundación, compactación y encostramiento. Estos árboles son capaces de reciclar importantes cantidades de materia orgánica y nutriente a través de la descomposición de la hojarasca, y aunque otras formas de manejo de tierras degradadas pueden ser también importantes, aquellos constituyen una buena alternativa para rehabilitación de suelos. [12]

3 Parte experimental

3.1 Obtención del extracto de Tepehuaje

La finalidad de este análisis es encontrar el porcentaje de taninos contenidos en la corteza de Tepehuaje (*Lysiloma acapulcensis*), para saber de qué punto estamos partiendo en una precurtición, en la cual se implementara con un diseño de experimentos más adelante.

Para la obtención de la materia activa de Tepehuaje hemos quitado la corteza de su tronco ya que en ella se puede apreciar el color rojo característico de los taninos, una vez teniendo descortezada la madera, se ha pasado por un molino con una trituración de 2 milímetros de tamaño de partícula.

Una vez obtenido el extracto de la corteza de Tepehuaje triturado a 2 milímetros de tamaño de partícula, fue puesto en recipientes con capacidad de 1 litro, llenados a tres cuartos de su capacidad, con bolas de rodamiento metálicos de distinto tamaño, en un agitador rotatorio para frascos y girando a una velocidad constante durante 50 horas, esto con el objetivo de molturar a un más la muestra y conseguir un tamaño de partícula más pequeño.



Foto 3. Tronco del árbol de Tepehuaje



Foto 4. Corteza del árbol de Tepehuaje



Foto 5. Corteza triturada a 2 milímetros



Foto 6. Agitador rotatorio para frascos



Foto 7. Bolas de rodamiento metálico de distinto tamaño



Foto 8, Resultado de corteza molturada en agitador rotatorio

Con este proceso conseguimos reducir considerablemente el tamaño de partícula de 2 milímetros a 200 micrómetros, para posteriormente pasar la muestra por tamices de 50 y 40 micrómetros respectivamente. Esto con la finalidad de estudiar cuál es el tamaño de partícula óptimo del Tepehuaje en una curtición.

El proceso de pasar la corteza en los tamices de 40 y 50 micrómetros se decidió por el trabajo previo de master del Dr. Jorge Gerardo donde en sus conclusiones destacadas se encuentra que a este tamaño de partícula, la penetración del extracto vegetal de tara es mejor, y así mismo aumenta las resistencias del cuero curtido con los extractos a este tamaño de partícula [7]

Ya teniendo la corteza molturada, hemos elaborado el análisis en 4 muestras de extracto de la corteza de Tepehuaje las cuales consistieron en lo siguiente:

1. 15.02g De extracto pulverizado a 200 micrómetros de tamaño de partícula.
2. 15.07g resto de extracto sobrante en el tamiz después de tamizar a tamaño de 50 micrómetros.
3. 9.9 de Extracto obtenido de tamaño de 50 micrómetros.
4. 15.05g Extracto obtenido a tamaño de 40 micrómetros



Foto 9, Tepehuaje molturado en distintos tamaños



Foto 10, 11 Disolución de cada una de las muestras molturadas



Foto 12, Preparación de las soluciones de cada una de las muestras



Foto 13, Extracción de taninos de cada una de las muestras

Resultados:

No de Muestra	Descripción	% No taninos	% Solubles	%Sólidos totales	% taninos	% Insolubles	% agua
1	Extracto pulverizado a tamaño de 200 micrómetros	10,1	24,2	88,4	14,1	64,2	11,6
2	Extracto sobrante en tamiz de 50 micrómetros	10,9	26,7	89,8	15,8	63,3	10,2
3	Extracto a tamaño de 50 micrómetros	11,8	36,5	90,,2	24,7	53,5	9,8
4	Extracto a tamaño de 40 micrómetros	12,4	39,8	91,6	27,4	52,1	8,4

Tabla 3, Resultados obtenidos del análisis tánico del Tepehuaje con distintas moliduras

pH de la corteza de Tepehuaje=6

El tamaño de partícula de la muestra ha influido significativamente para la determinación de los taninos, dados los siguientes resultados; la muestra 1 con tamaño de partícula de 200 micrómetros, se obtiene un porcentaje de 14,1% de contenido de taninos.

La muestra número 2, que fue el extracto sobrante en el tamiz de 50 micrómetros obtuvimos un 15,8% de contenido tánico.

En la muestra 3 con un tamaño de partícula de 50 micrómetros aumento el contenido de taninos a un 24,7%.

Finalmente la muestra 4 con tamaño de partícula de 40 micrómetros, resultó con un porcentaje de taninos del 27,4%.

Con estos resultados damos por hecho que entre más pequeño sea el tamaño de partícula de un extracto, se obtiene una concentración mayor en contenido de taninos por consecuencia la forma más óptima de aplicar la corteza de Tepehuaje es con un tamaño de partícula de 40 micrómetros, ya que tenemos una riqueza de 27,4% en contenido de taninos y en la aplicación para una posterior precurtición, obtendremos mayor curtición con menos cantidad de extracto con este tamaño de partícula en comparación con la muestra 1 de extracto con tamaño de partícula de 200 micrómetros.

3.2 Análisis Cromatográfico

El fundamento de los análisis efectuados es la separación de los compuestos polifenólicos de las muestras de extractos mediante la técnica de la cromatografía líquida de alta resolución, también conocida como HPLC, del inglés High Performance Liquid Chromatography.

No se usa la cromatografía gaseosa ya que ésta requiere muestras térmicamente estables y fáciles de volatilizar, pero los carbohidratos y compuestos de elevado peso molecular presentes no lo son.

Resultados

El comparativo de los resultados del espectro obtenido de la corteza de Tepehuaje, comparado con los patrones de los espectros UV de extractos de taninos de ácido gálico, taninos catequínicos y taninos de ácido elágico nos da como resultado que el extracto de la corteza de Tepehuaje es de carácter **catequínico** dada la siguiente comparación:

Comparativa con el espectro patrón de extractos catequínicos y extracto de Tepehuaje

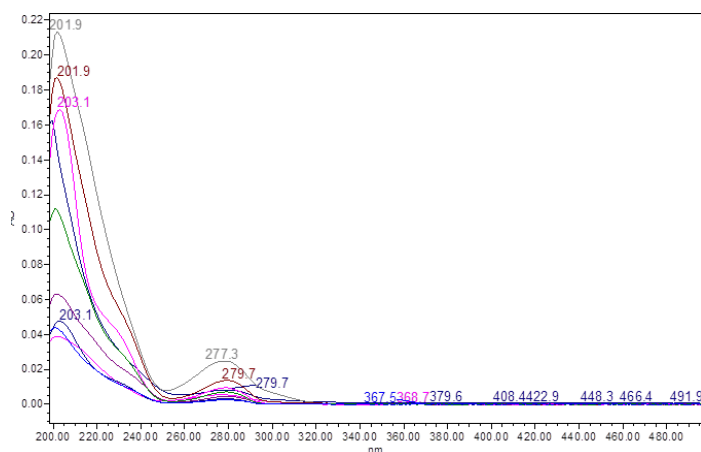


Figura 4, Espectro correspondiente al extracto de Tepehuaje

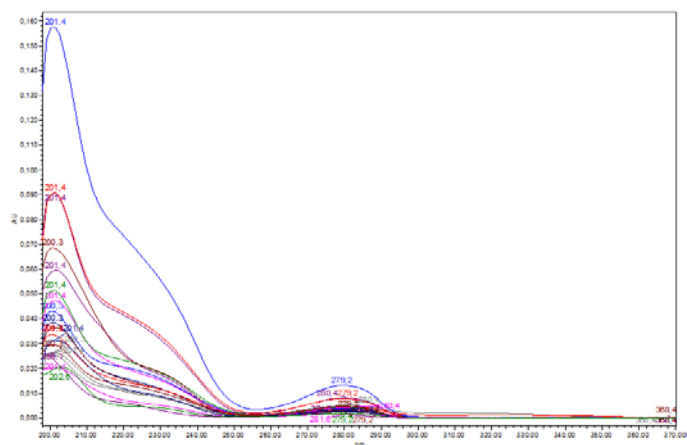


Figura 5, Espectro UV patrón de extractos catequínicos

3.3 Curva de penetración del Tepehuaje

Una vez obtenido el porcentaje de taninos y el carácter del extracto, se ha elaborado una curva de penetración a distintos pH, que van de 1- 8 respectivamente, esto con la finalidad de estudiar cual es el pH óptimo para la mejor penetración del Tepehuaje y así mismo tener una mejor curtición.

El experimento consistió en lo siguiente: se tomaron 8 muestras pequeñas de piel piquelada, donde se realizó una solución tampón con Ácido sulfúrico y ácido clorhídrico para obtener los pH ácidos (1-4) y una solución de bicarbonato y carbonato para los pH alcalinos (5-8), una vez teniendo preparadas las soluciones a sus distintos pH, se agregó 50% de Tepehuaje a cada una de las muestras con un tamaño de partícula de 40 micrómetros, donde posteriormente las muestras fueron puestas en un agitador giratorio durante 24 horas a una velocidad constante. Una vez pasadas 24 horas de agitación estudiamos el porcentaje de penetración con la ayuda de un microscopio, observamos el grado de penetración de cada una de las muestras, los resultados fueron los siguientes:

pH	% de penetración
1	40
2	50
3	64
4	78
5	80
6	70
7	60
8	50

Tabla 5, pH y % de penetración de la corteza de Tepehuaje

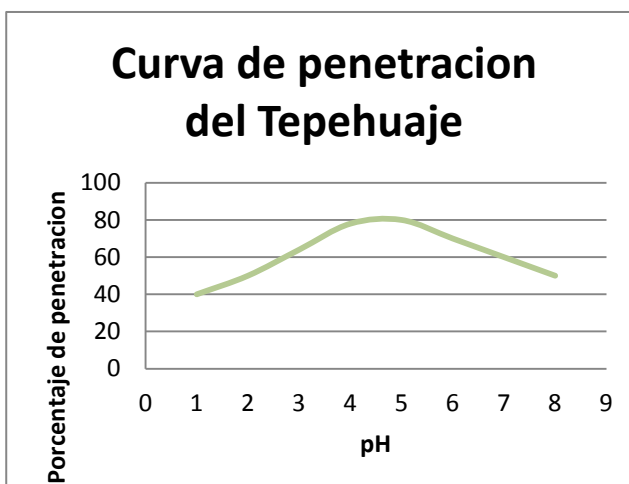


Gráfico 4. Curva de penetración del Tepehuaje

Resultados

Con los resultados obtenidos con el estudio en el microscopio de cada una de las muestras, y evaluando la curva de penetración, podemos afirmar que el pH indicado para la curtición y buena penetración de Tepehuaje se encuentra en un pH de 4 y 5, ya que en estas muestras se presentó mayor porcentaje de penetración, cabe destacar que durante el experimento las muestras no se vieron sometidas a efecto mecánico debido a la pequeña escala del experimento, el cual podría haber ayudado a incrementar el porcentaje de penetración.

Ya obtenidos datos importantes como es el porcentaje de taninos, caracterización del extracto y así mismo la curva de penetración a distintos pHs, se puede llevar a cabo el experimento de precurtición.

3.4 Combinación de Tepehuaje con 3 distintos curtientes sintéticos

Objetivos

El objetivo de esta experimentación es encontrar la mejor combinación Tepehuaje/ sintético realizando una precurtición, con la combinación de 3 distintos tipos de sintéticos más utilizados en la industria de los curtidos, los cuales se consideran como auxiliares para mejorar la dispersión del extracto ya que tienen menor tamaño de partícula, y como consecuencia mejoran la penetración del extracto y así mismo ayudan a contrarrestar la astringencia del extracto catequínico.

Con los resultados de cada una de las combinaciones podremos evaluar, cuál combinación es la que mejor curtición proporciona y posteriormente analizar la cantidad óptima en cuanto a porcentajes de aplicación en una curtición. Los sintéticos utilizados son los siguientes: naftalen sulfónico-Tepehuaje, sintético fenólico-Tepehuaje y sintético sulfónico-Tepehuaje.

El experimento consistió en lo siguiente:

Se tomaron 3 muestras de piel conservadas en piquel con un pH de 1,5 en las cuales realizamos un proceso de neutralización para así elevar el pH a 5, y consecuentemente mejorar la penetración del extracto.

El proceso fue el siguiente:

Neutralizado

Operación	°C	%	Producto	Tiempo	Observaciones
Neutralizado	20	30	Agua		
		0.5	Bicarbonato	3hrs	
				Rodar toda la noche	
					pH≈5
Lavados	20	200		30 min	
					Ecurrir
	20	200		30 min	Ecurrir

Tabla 6, Proceso de neutralización de pieles piqueladas

Tabla de resultados

DETERMINACIÓN	Fenólico Tepehuaje	Sulfónico Tepehuaje	Naftalen Sulfónico /Tepehuaje	UD. MEDIDA	METODO INTERNO
Solidez del color a la luz artificial	1	1	1	Escala azules	IUF 402/ISO 105-B02
Resistencia a la tracción					IUP6/ISO 3376
Fuerza	675,3	724,5	708,0	N	
Alargamiento a la rotura	43,5	26,6	25,2	%	
Resistencia al desgarro					
Fuerza	163,6	156,9	152,5	N	
Solidez del color a la gota de agua					IUF 420/ISO 15700
Tiempo de penetración	1 min 36 seg.	1 min. 41 seg.	1. min 45 seg.		
Cambio de color a las 16 hrs	1	1	1	Escala de grises	
Después de tratamiento manual	1	1	1	Escala de grises	
Efectos físicos a los 30 min	Fuerte mojado y oscurecimiento. Formación de cercos	Fuerte mojado y oscurecimiento. Formación de cercos	Fuerte mojado y oscurecimiento. Formación de cercos		
Temperatura de contracción	77	78	78	°C	

Tabla 8, Resultados obtenidos en la experimentación



Foto 15: Resultado en físico de las pruebas realizadas con las combinaciones de sintéticos

Comparativa de calidad de ONUDI

Debido a la gran variedad de curtidos que comprende el término “piel para marroquinería”, y a la no menor variedad de artículos a que van destinados, con unas características y unas solicitudes que en que muchos casos son muy diferentes, los valores especificados deben tenerse solo como referencias para establecer criterios de valorización y en ningún caso como criterios de rechazo. [29]

Determinación	Curtido vegetal	Tepehuaje/naftalen Sulfónico, muestra 4
Resistencias a la tracción Cueros de espesor > 2mm	2500 N/cm ²	2642,6 N/cm ²
Alargamiento a la rotura, %	Máximo 50%	45,7%
Resistencia al desgarró Cueros de espesor >2mm	1000 N/cm	1525 N/mm

Tabla 17. Comparativa con las recomendaciones de calidad de ONUDI para cueros para guarcionería, marroquinería y tapicería

Como podemos observar en la comparativa con las recomendaciones de calidad de ONUDI, nos encontramos dentro de los parámetros recomendados para cueros de marroquinería, por lo que podemos asegurar que el Tepehuaje con la combinación de Naftalen/sulfónico obtendremos parámetros de calidad recomendados.

Caracterización de la corteza de Tepehuaje:

Concentración de taninos	27,4%
No taninos	12,4%
Solubles	39,8%
Insolubles	52,1%
Humedad	8,4%
pH	6
Tipo de extracto	Catequínico
Temperatura de contracción:	78 a 85° C
Resistencia a la tracción	2642,6 N/cm ²
Resistencia al desgarro	152 N/mm
Elongación	25,2%
Color de curtición	Rojizo opaco
Solidez a la luz	Poca solidez a la luz

Tabla 18. Caracterización de la corteza de Tepehuaje



Foto 21 Cuero obtenido de la combinación 8% Tepehuaje / 3% Naftalen Sulfónico

4. Conclusiones Generales

La corteza de Tepehuaje es una fuente natural con contenido de taninos que pueden ser aprovechados por la industria de los curtidos, con este trabajo de investigación se aporta al conocimiento de esta corteza, de su caracterización y así mismo que resultados son esperados con su utilización en una pre-curtición.

La corteza de Tepehuaje tiene como base la catequina, dando por evidencia su carácter astringente.

El pH óptimo para la penetración del extracto de Tepehuaje se encuentra entre 4 y 5.

Para obtener los resultados más óptimos en una precurtición con Tepehuaje, es necesaria la implementación de un curtiente sintético como auxiliar, debido al carácter catequínico de esta corteza, por un lado el sintético nos ayuda a mejorar la penetración del extracto y por otro lado ayuda a mejorar la solidez a la luz.

En este trabajo se realizó la precurtición con tres distintos sintéticos (Fenólico, Sulfónico y Naftalen Sulfónico), con la finalidad de contrarrestar el carácter astringente del Tepehuaje y así poder evaluar que sintético favorece a una precurtición con Tepehuaje. La combinación más óptima se obtuvo de la combinación Tepehuaje/Naftalen sulfónico, ya que se obtuvieron resultados de Temperatura de contracción, resistencia a la tracción y al desgarro aceptables para un cuero de calidad y logrando mismo tiempo un grado mayor en solidez a la luz en comparación con los sintéticos antes mencionados.

Es importante resaltar que de los estudios realizados en este trabajo, los resultados más destacados, fueron los estudios realizados a la temperatura de contracción, donde la muestra solo curtida con el extracto de Tepehuaje presenta temperatura de contracción de 85°C.

Con las recomendaciones de calidad de ONUDI, podemos dar evidencia que los cueros que sean curtidos con esta corteza y la combinación de un sintético, pueden ser calificados perfectamente para marroquinería, ya que los resultados obtenidos entran perfectamente en los valores recomendados para un cuero de calidad.

El Tepehuaje es un recurso natural renovable que puede ser utilizado como materia prima en el sector de los curtidos y puede ser propuesto como materia prima sostenible para ser evaluada como materia prima natural segura por el Reglamento REACH.

5. Bibliografía

- [1] Lincon Zapata, INIA en colaboración con la ASOCIACIÓNFAUNAGUA, Biocomercio, WWF y IUCN.1998
- [2] J Castell, C. Fabregat, S. Sorolla, D. Solano, L. Ollè and A. Bacardit. "Optimizing a Sustainable and Innovative Wet-White Process with Tara tannins", Journal of the American Leather Chemists Association 106(10), 278-286, 2011.
- [3] A. E. Musa* and g. A. Gasmelseed, "Combination Tanning System for Manufacture of Shoe Upper Leathers: Cleaner Tanning Process", SLTC Journal, volume 96 pag. 239, 2012.
- [4] Juan-Carlos Castell,Silvia Sorolla, Montserrat Jorba, Joaquim Aribau,1 Anna Bacardit And Lluís Ollé, "Tara (*Caesalpinia Spinosa*): The Sustainable Source Of Tannins For Innovative Tanning Processes", Journal of the American Leather Chemists Association JALCA, 108 ,221-230, 2013.
- [5] S. Saravanabhavan, N. N. Fathima, J. R. Rao* And B. U. Nair, "Combination Of White Minerals With Natural Tannins Chrome-Free Tannage For Garment Leathers", Journal of the American Leather Chemists Association, JALCA 88, 76-81
- [6] Luo Jianxun, Shan Zhihua And Shi Bi, "Wet-White Leather Processing: A New Complex Combination Tannage" Journal of the American Leather Chemists Association, 95, 93-97, 2010
- [7] Anna Bacardit, Concepció Casas, Jorge Díaz, Rosa Cuadros y Lluís Ollé, Productos con baja huella de carbono para el diseño de procesos innovadores de cuero. Parte 1 Universitat politècnica de Catalunya (upc). JALCA, VOL. 108, 2013
- [8] Report Environmental Issues, Legal and Socioeconomic Tannery, Environment Unit Ministry of Industry, Trade and SMEs; September 2009, Argentina
- [9]Portal información REACH (<http://www.portalreach.info/>)
- [10] Tepehuaje lysiloma acapulcensis, Bioplanet, Barcelona [Consulta: 20 de septiembre 2012]. Disponible:http://www.bioplanet.com.mx/www/index.php?option=com_content&view=article&id=63:tepehuaje-clave-aa008&catid=13:catalogo&Itemid=91
- [11] Tepehuaje lysiloma acapulcensis, [Consulta: 26 de marzo 2013]. Disponible en: (<http://www.verarboles.com/Tepehuaje/tepehuaje.html>)
- [12] Ferrari, A. E. - Wall, Luis Gabriel, Fijación biológica de nitrógeno, Universidad Nacional de La Plata, 04-may-2012.
- [13] Caracterización de la semilla de Tepehuaje, Guías técnicas para la propagación sexual de 10 especies latifoliadas de selva baja caducifolia, secretaria de agricultura, ganadería y desarrollo rural, pesca y alimentación, Instituto nacional de investigaciones forestales agrícolas y pecuarias, Centro de investigación regional del centro, Campo experimental "Zacatepec", Zacatepec, Morelos, México, Junio del 2002

[14] Penninton, D. Terence, Sarukhán José, Árboles tropicales de México, manual para identificación de las principales especies, adaptación de mapas, García Méndez Georgina, México, UNAM 2005.

[15] Curtido vegetal, cueronet, Barcelona [Consulta 13 octubre del 2012] Disponible en: <http://www.cueronet.com/flujograma/curtido_vegetal2.htm>

[16] Morera, Josep M^a. Química Técnica de la Curtición. Escola Universitaria d'Enginyeria Tècnica Industrial d'Igualada. Escola Superior d'Adoberia. ISBN 84-931837-0-9.

[17] Adzet Adzet, José María, Química técnica de tenería, Igualada, España, 1985

[18] Materiales vegetales curtientes, Barcelona, 2 de febrero 2013, Disponible en: http://www.cueronet.com/flujograma/curtido_vegetal1.htm

[19] M. Lorenzo, J. Karachov, R. Palop, P. Rodríguez "Influencia de los productos auxiliares en la curtición con mimosa". Tecnología del cuero, Volumen 23-Nº77- Junio 2011-ISSN 0327-4357

[20] Bacardit Anna, Ollé Luis, Diseño de experimentos en ingeniería del cuero. Escola Superior d'Adoberia. . ISBN 84-931837-8-4.

[21] PNT AQD100: Análisis de un extracto tánico, Data redacción: septiembre 2003 Autorizado: J. Font

[22] Determinación cualitativa de taninos vegetales mediante análisis instrumental por cromatografía líquida de alta resolución y detección UV (HPLC-PDA), Escola d'Enginyeria d'Igualada

[23] Publicación anual del laboratorio tecnológico del Uruguay no. 2 - 2007 - inn tec – 25

[24] Soler i Solé, Jaume, Procesos de curtidos, Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica d'Igualada, Escola Superior d'Adoberia.

[25] Bacardit Anna, Ollé Luis, Diseño de experimentos en ingeniería del cuero. Escola Superior d'Adoberia. . ISBN 84-931837-8-4.

[26] Convington, L. Song, O. Suparno, H. Koon, M.J. Collins. Una explicación de la estabilización química del colágeno. Cuero Mundial. Octubre / noviembre 2010

[27] Font, J. (1995). *Análisis y ensayo del cuero y sus materias primas. En: Adzet, J.M. coord.). Tecnología del cuero. BCN: Ed.Cícero..*

[28] A. Convington, G. Lampard, R. Hancock, I. Ioannidis. Estudios sobre el origen de estabilidad hidrotérmica. Una teoría de curtido. Revista de la Asociación Americana de cuero Químicos, 93 (1998).

[29] Font Vallés, Joaquim, Análisis y ensayos en la industria del curtido, Consorci Escola Tècnica d'Igualada /978-84-931837-5-2