

Curtición Wet White mediante la aplicación de un aldehído polimérico juntamente con dihidroxidifenilsulfona.

Olga Ballús, Enrique Comes, Ramón Palop

Cromogenia Units, S.A, Farell nº 9, Barcelona, Spain, Teléfono: 34.93.264.34.64, e-mail: oballus@cromogenia.com

Resumen

La fabricación de pieles libres de cromo es una demanda creciente por parte de la Industria de Curtidos, especialmente en la fabricación de calzado y tapicería.

En el presente estudio hemos optimizado las condiciones aplicativas de un polímero aldehídico (PA), y a partir de ellas se ha desarrollado un proceso de W.W., en el cual se utiliza como producto curtiente juntamente con un curtiente tipo dihidroxidifenilsulfona (SUL).

Se realiza un estudio comparativo del nuevo proceso con una curtición al cromo, valorándose los parámetros medioambientales así como las propiedades de las pieles.

Palabras clave:

Wet white, Aldehídos, Tapicería, Resistencias físicas,

Abstract

The manufacture of chromium-free leather is an increasing demand on the part of the Leather Industry, particularly in the manufacture of footwear and upholstery.

In the present study we have optimized the conditions of application of an aldehydic polymer (PA), and from them we have developed a wet white tanning process, in which we use this product as a tanning agent together with a dihydroxydiphenylsulfone-type tanning agent (SUL)

A comparative study with a chrome tannage has been carried out, considering environmental parameters and properties of the leather.

Key words: Wet white, aldehydes, upholstery, physical resistances

1. Introducción

El concepto de “Wet white” como precurtición ha sido utilizado desde hace mucho tiempo, como técnica para la disminución del uso de cromo, tanto por lo que respecta a su contenido en la piel, como en las aguas residuales.

M. Siegler ⁽¹⁾ fue de los primeros autores que presentaron estudios acerca de este tema, desde entonces han sido realizados numerosos trabajos ^(2, 3, 4, 5, 6, 7), la mayoría de ellos en principio tenían como objetivo la reducción de la cantidad de cromo en el efluente. Posteriormente también se valoraron ⁽⁸⁾ las ventajas que de dicho proceso se podían obtener, al poder disponer de unas rebajaduras libres de cromo y que además podrían ser utilizadas como fertilizantes, o en la alimentación animal, dado su alto contenido en nitrógeno y su gran proporción de proteínas digestibles.

Las características que un “Wet white” debe tener son las siguientes:

1. Estabilidad al almacenaje.
2. Proceso simple y versátil, de forma que el “Wet white” pueda ser recurtido al cromo si se desea, sin cambiar las características del artículo.
3. Utilización de productos químicos no contaminantes, tóxicos ni irritantes (fenoles, formaldehído y otros tipos de aldehídos).
4. Facilidad de rehumectación, para que en el caso de que en el almacenaje se seque parte de la piel no haya problemas de rehumectación.
5. Facilidad mecánica de rebajado.
6. Pieles terminadas que tengan las características físico-químicas y organolépticas del artículo buscado.

Las técnicas para intentar conseguir las anteriores características son muy variadas. Haremos una breve descripción de algunas de ellas.

- a) Utilización de sales de aluminio o compuestos de silicato de aluminio ⁽¹⁰⁾. Este proceso al aportar aluminio no entra dentro de los conceptos anteriormente citados como “libre de metales”.
- b) El empleo de silicato de sodio ⁽¹¹⁾ da lugar a un recubrimiento de las fibras por el precipitado gelatinoso que se forma dentro de la piel, sin embargo no hay una verdadera fijación química, y por tanto no hay aumento de la temperatura de contracción, no dando la consistencia de “piel curtida” necesaria para el rebajado ni para el almacenamiento.
- c) La utilización de sintanes del tipo polifenoles debe cuidar especialmente que no contengan fenol libre, pero aún así su utilización ofrece problemas de penetración en una piel piquelada, dado su carácter fuertemente aniónico.
- d) La precurtición con aldehídos, especialmente con aldehído glutárico, es la más difundida y utilizada.

La realización del presente trabajo, tiene una doble motivación: por una parte la eliminación de la utilización de cromo y otros productos contaminantes para satisfacer las necesidades del fabricante (curtidor), y de otra parte poder satisfacer las demandas del mercado que cada vez exige con más fuerza determinados artículos (especialmente tapicería de automóvil y calzado) libres de cromo.

2. Materiales y métodos

2.1- Como materia prima se utilizó piel de vacuno piquelada a pH = 3,0, y dividida a 3,0 mm. La piel se cruponó en trozos de 20 x 20 cm, y en cada variable se utilizaron dos trozos.

2.2. Los productos utilizados han sido los siguientes:

2.2.1. Un derivado aldehídico (PA)

2.2.2. Una dihidroxidifenilsulfona (SUL)

2.3- La temperatura de contracción se midió según la norma IUP 16

2.4- La penetración de la anionicidad se valoró cortando de la piel una probeta de 7x1 cm. Dicha probeta se sumerge en un vaso de precipitados en una solución de Azul de metileno (2 g/L) y se agita con una varilla durante 3 minutos. A continuación se lava la piel con agua del grifo durante 3 minutos. En la parte de la piel anionizada, se destaca un color azul oscuro, en contraste con el fondo blanco de la parte no anionizada. El corte de la piel se observa bajo microscopio y se miden las partes penetradas tanto por flor como por carne. La suma de ambas, referidas al grueso total de la piel y expresado en %, constituye el dato de “penetración de anionicidad”.

2.5- La cuantificación del Grado de Blanco desde el punto de vista colorimétrico, lo definimos con dos parámetros: \underline{L}^* , que nos indica la “luminosidad” en el eje blanco-negro, y \underline{b}^* que nos indica si el matiz de dicho blanco tiende al amarillo o al azul. Sin embargo, la sensación de blanco no es la misma para diferentes observadores, y también juega un importante papel la referencia de blanco con la cual

estemos comparando. La sensación de blanco se obtiene como combinación de los parámetros L* y b*; de manera que si bien la L* nos da una indicación de luminosidad, es el valor de b* el que matiza esta sensación.

2.6.- La Rehumectación se valora cortando un trozo de piel de 10 x 10 cm. Se seca en la estufa durante 48 horas a 50°C, se pesa y se introduce en un bombo con agitación con una cantidad de agua de 1000% sobre peso de piel seca. Pasados treinta minutos, se sacan los trozos de piel y se dejan reposar durante quince minutos entre dos capas de papel de filtro. A continuación se pesan los trozos, expresando el resultado en % sobre el peso de piel seca.

3. Resultados y discusión

3.1.Optimización de las condiciones aplicativas

En la bibliografía ^(12, 13, 14, 15) encontramos una amplia información acerca de los aldehídos con capacidad curtiente, entre los cuales cabe destacar los siguientes: formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, glutaraldehído, glioxal, metilglioxal, aldehído de almidón, oxazolidina, y aldehído α -hidroxialdípico, cada uno de ellos con estructuras químicas muy diferentes, así como también diferentes número de grupos aldehídicos. Estos factores son los que le otorgan diferentes capacidades curtientes y organolépticas.

Los aldehídos reaccionan con los grupos básicos del colágeno que no se encuentran cargados desde el punto de vista eléctrico ⁽¹²⁾, y sus combinaciones están fuertemente influenciadas por el pH de la solución, y de la concentración de producto.

3.1.1. Influencia de la concentración de PA

Se aplicó el siguiente proceso:

<p>Dosis sobre peso piquel + 50% = peso tripa 80% Agua a 25°C y 6°Be 2-4-6-8% PA.....Rodar 180 min (pH=4-4,5) REALIZAR LAS VALORACIONES-1- 4% SUL.....Rodar 120 min Noche en baño rodando cinco minutos por hora Día siguiente rodar 60 minutos (pH=4-4,5) Vaciar baño y lavar 10 min. REALIZAR LAS VALORACIONES-2-</p>
--

Proceso n° 1

Tabla n° 1. Influencia de la concentración de PA en las propiedades del W.W.

Conc (%)	Tc °C		Penetración Anionicidad (%)		Grado de BLANCO				REH (%)
	PA(1)	PA+SUL(2)	PA(1)	PA+SUL(2)	L*	b*	L*	b*	
PA	PA(1)	PA+SUL(2)	PA(1)	PA+SUL(2)	PA(1)	PA(1)	PA+SUL(2)	PA+SUL(2)	(2)
2	68	69	5	40	83,9	8,2	91,9	10,0	165
4	70	72	5	42	89,3	10,2	91,5	10,5	182
6	73	75	5	75	91,3	10,0	92,7	10,0	183
8	78	78	5	80	87,8	11,7	90,0	13,0	185

-Las temperaturas de contracción aumentan con la concentración de PA (valores (1)). Cuando añadimos la dihidroxidifenilsulfona (SUL), las temperaturas de contracción aumentan ligeramente a 2, 4 y 6% de PA, mientras que a 8%, el SUL no manifiesta efecto curtiente (VALORES (2)).

-La penetración de la anionicidad aumenta con la concentración, haciéndolo de una forma significativa a partir de 6% de PA.

-El grado de blanco, antes de la adición del SUL (valores (1)), aumenta (mayor L* y menor b*)

A medida que aumenta la concentración, alcanzando un valor máximo al 6%, mientras que al 8% sufre una disminución.

-El valor de la rehumectación aumenta sustancialmente al pasar de 2 a 4% de PA, haciéndolo en pequeña proporción a partir de dicha concentración.

La concentración del 6%, parece ser la óptima, puesto que nos da valores de temperatura de contracción, grado de anionicidad y rehumectación, adecuados para la realización de este tipo de curtición y nos da el grado de blanco más alto tanto en valores de L* como de b*. Este factor es muy importante, puesto que permite hacer colores blancos y pastel, muy solicitados en tapicería para automóvil.

3.1.2. Influencia del pH

En la segunda parte de este trabajo estudiaremos la influencia del pH en la capacidad curtiente del PA, fijando una concentración del 6%.

<p>Dosis sobre peso piquel + 50% = peso tripa 80% Agua a 25°C y 6°Be 6% PA.....Rodar 180 min.....pH=4,0 X% Bicarbonato sódico. Ajustar pH a las cuatro variables (4,5,6 y 7) Rodar 180 min. REALIZAR LAS VALORACIONES-1- 4% SUL.....Rodar 120 min Noche en baño rodando cinco minutos por hora- Día siguiente rodar 60 minutos Vaciar baño y lavar 10 min. REALIZAR LAS VALORACIONES-2-</p>

Proceso nº 2

Tabla n° 2. Influencia del pH en las propiedades del W.W.

pH (1)	pH (2)	Tc °C		Penetración Anionicidad (%)		Grado de BLANCO				REH (%)
						L*	b*	L*	b*	
PA	PA+SUL	PA(1)	PA+SUL(2)	PA(1)	PA+SUL(2)	PA(1)	PA(1)	PA+SUL(2)	PA+SUL(2)	(2)
4	4,0	72,5	74,5	10	70	92,0	10,4	93,8	6,7	196
5	5,0	72,5	74,5	10	78	91,2	10,6	92,3	9,8	184
6	5,6	71,0	74,0	10	90	61,7	16,3	83,0	12,2	173
7	6,7	71,0	71,5	10	92	68,1	24,3	82,6	19,4	163

- Las temperaturas de contracción disminuyen al aumentar el pH (valores (1)). Cuando añadimos la dihidroxidifenilsulfona (SUL) las temperaturas de contracción aumentan ligeramente a pH= 4, 5 y 6, mientras que a pH = 7 lo hace solamente en 0,5°C (VALORES (2)).

-La penetración de la anionicidad, aumenta con el valor de pH, haciéndolo de una forma significativa a partir del valor 5.

-La adición de dihidroxidifenilsulfona (SUL) aumenta el grado de blanco, tanto por lo que respecta a los valores de L* como de b*. A partir de pH=5,6 se produce un fuerte amarilleamiento.

-Los valores de rehumectación disminuyen con el incremento de pH.

De los valores anteriores, se deduce que el pH óptimo de aplicación, se encuentra entre 5,0-5,5.

3.1.3. Influencia de la concentración de dihidroxidifenilsulfona

Se aplicó el proceso n° 1 ajustando las variables a los valores óptimos encontrados (pH =5,5 y concentración de PA del 6%), variando las concentraciones de hidroxidifenilsulfona (SUL) a 2,4,6,8%.

SUL (%)	Tc °C		Penetración Anionicidad (%)		Grado de BLANCO				REH (%)
					L*	b*	L*	b*	
	PA(1)	PA+SUL(2)	PA(1)	PA+SUL(2)	PA(1)	PA(1)	PA+SUL(2)	PA+SUL(2)	(2)
2	73	74	8	40	91,0	10,2	92,4	9,9	188
4	73	75	8	85	91,0	10,5	92,5	10,4	182
6	73	77	8	90	91,1	10,4	92,6	10,6	181
8	73	77	8	100	91,4	10,2	92,7	10,8	180

Tabla n° 3. Influencia de la concentración de SUL en las propiedades del W.W.

Todos los datos obtenidos en las valoraciones previas a la adición de la dihidroxidifenilsulfona (valores 1) son muy similares, lo cual es lógico puesto que hasta ese momento el proceso es el mismo.

La temperatura de contracción es la misma (73°C), para concentraciones de 2% de SUL y aumenta ligeramente (75°C), en concentraciones de 4 y 6%.

La penetración de la anionicidad aumenta sustancialmente al pasar del 2 al 4% de SUL, llegándose al 100%, para concentraciones del 8%.

El grado de blanco no presenta variaciones apreciables ni en los valores de L* ni en los de b* en las distintas concentraciones de dihidroxidifenilsulfona.

Los valores de rehumectación a los treinta minutos tampoco presentan variaciones significativas al variar la concentración de dihidroxidifenilsulfona.

La cantidad óptima de hidroxidifenilsulfona es de 4%, puesto que valores mayores no aportan mejoras importantes y encarecen sustancialmente el proceso.

3.2. Estudio comparativo con la curtición al cromo

Como materia prima se ha partido de un cuero vacuno piquelado a pH=2,7 y dividido a 3 mm. El cuero cual se ha partido en dos hojas simétricas, la mitad izquierda se ha sometido al proceso optimizado:

Dosis sobre peso piquel + 50% = peso tripa

80% Agua a 25°C y 6°Be

6% PA.....Rodar 180 min.....pH=4,0

X% Bicarbonato sódico

pH=5,5

4% SUL.....Rodar 10 min

0,3% Acido fórmico

Noche en baño rodando cinco minutos por hora-

Día siguiente rodar 60 minutos

pH=4,5 Tc= 75°C

Vaciar baño y lavar 10 min.

Proceso nº 3

y la mitad derecha al siguiente proceso:

<p>Dosis sobre peso piquel + 50% = peso tripa 80% Agua a 25°C y 6°Be 7% Sal de Cromo 33 °Sch Rodar 120 min.....pH= 2,7 0,7% Basificante enmascarante Rodar 8 horas pH=3,9 Tc=100°C°C Vaciar baño y lavar 10 min. REALIZAR LAS VALORACIONES CORRESPONDIENTES</p>

Proceso. n° 4

Con las dos hojas se realizó un proceso de recurtición seleccionado para cada tipo de curtiembre, el engrase utilizado ha sido el mismo para ambos procesos, realizándose las valoraciones que se muestran en la Tabla n° 4.

BAÑO	P.A + SUL	Curtición al cromo
Cr ₂ O ₃ (g/l) (baño curtiembre)	0	2,90
Cr ₂ O ₃ (g/l) (lavados + neutralizado + engrase)	0	1,42
TOTAL (gr/l)	0	4,22

Tabla n°. 4. Valoraciones medioambientales de los baños residuales en ambos procesos

-La cantidad total de cromo en baños residuales es de 4,22 g/L, de los cuales, 1,42 g/L corresponden a procesos de lavados, neutralizados y engrases, los cuales no son reutilizables y por tanto más difíciles de eliminar que los que provienen directamente del baño de curtiembre.

Proceso	Cr₂O₃ (%) (IUC 8-1)	Formol libre (ppm) (IUC 19-1)
PA+SUL	0	<1
Cromo	3,25	4

Tabla n° 5. Propiedades químicas de las pieles con ambos procesos

-El proceso PA+SUL , nos da cueros exentos de cromo, mientras que el de curtiembre al cromo tiene un valor de 3,25%.

-El formol libre, en ambos procesos es muy bajo, pero en el PA+SUL, es prácticamente indetectable. Posiblemente este formol proceda del proceso de recurtición del proceso con cromo.

Sin embargo es destacable que el proceso PA+SUL, tenga esta ínfima cantidad de formol libre, ya que este tipo de procesos W.W., uno de sus problemas es la cantidad de formol libre que contienen.

	PA+SUL	Cromo
Blando (IUP 36)	6	6,4
Grosor mm (IUP 4)	1,34	1,05
Resistencia tracción N/mm ² (IUP 6)	9,7	13,5
Elongación % (IUP 6)	47	49
Resistencia desgarr N (IUP 8)	57	55
% Encogimiento 100°C, 48h.	-3	-6
Inflamabilidad mm (US-571302)	77	250
Fogging mg, % (IUP 46)	3,2 – 74	4,5 - 70

Tabla nº 6. Propiedades físicas de las pieles con ambos procesos

-El Grado de blando es ligeramente superior en el proceso de curtición al cromo, sin embargo la sensación organoléptica de tacto global es más “redondo” el proceso PA+SUL.

-El Grosor final es mayor en el proceso PA+SUL, habiendo sido rebajadas al mismo grosor en el estado de W.W. y W.B., respectivamente; esto significa que el proceso de recurtición del PA+SUL, aumenta más el grosor que el de W.B.

-La Resistencia a la tracción es superior en el proceso de curtición al cromo, mientras que el desgarr es ligeramente superior en el proceso PA+SUL, y la elongación es menor (lo cual es apreciado en artículos de tapicería).

-El % de encogimiento del proceso de curtición al cromo es el doble (6%), que en el proceso PA+SUL (3%)

-La Inflamabilidad, es un factor importantísimo, especialmente en todo tipo de tapicerías, es mucho menor (77 mm) en la curtición tipo PA+SUL que en la curtición al cromo.

-El valor gravimétrico del Fogging Test es más bajo para la curtición PA+SUL, y el valor del test reflectométrico es ligeramente más alto, en este proceso

4-Conclusiones

4.1. Se ha optimizado un proceso de curtición libre de metales, utilizando las siguientes variables:

- 6% de Polímero aldehídico (PA)
- pH de aplicación comprendido entre 5,0-5,5
- 4% de dihidroxidifenilsulfona (SUL)

4.2. La comparación del proceso propuesto (PA+SUL) con una curtición al cromo, muestra las siguientes diferencias:

- Baños residuales exentos de cromo

-Pielles exentas de cromo y formol, así como mejores propiedades físicas similares a una curtición al cromo.

5-REFERENCIAS

1. Siegler, M.; New concept of Pretannig without chrome, JALCA 74, 288-300, 1979
2. Prentiss, W.C., Prasad, IV Practical Leather Processes using the novel pre-tan concept, JALCA, 84-92, 1982
3. Hodder, J.J., Prentiss, W.C., Practical Leather Processes using the novel Pretan concept Part II, JALCA 79, 6-15, 1984
4. Gavend, G., Vuillermet, B; Wet White as a starting point. Leather 1988, 41-43, 1986
5. Hozan, D., Kotani, H; A study on the production of upper leather from wet white Kip Skin. Hikakukogaku, 37, 103-116, 1991
6. Mason, L.G. Wet White production options, LASRA, 1987
7. Naylor, S.; Pretannage for splitting. LASRA, 1982
8. S. Wren, M. Saddington, Wet White Pretanning with the "Derugan" system, JALCA, 90; 146-153, 1995
9. V. Grzegorzewska, J. Alkahishe Aluminium silikate als Hilfsmittell, die Chromauszehrung ans den Gerbfbotten Verbesern. L.H Nr2, 13.01.1984
10. Rudolf Zauns. Peter Kuhm. An alternative approach to traditional chrome tanning, JALCA, 90, 177-179, 1995
11. K. Fuchs, John W. Mitchell, Silicon dioxide: Environmmetally friendly alternative for wet white manufacture, JALCA, 90, 164-176 (1995)
12. C. Alexa. D. Hisalita. Reacciones de dialdehídos con los grupos funcionales de algunos aminoacidos que se encuentran en la estructura del colágeno. Rev. Tech. Ind. Cuir. Pg.5-14, 1971
13. Peter M. Alford; Studies on development and application of a chemically modified glutaraldehyde. JALCA, 250-267, 73, 1978
14. V.J. Bien-Kiewich; A leather glutaraldehyde bond, 14 Congreso IULTCS pg. 210-215. Barcelona, 1975
15. E.M. Filachione, Glutaraldehyde in the tanning industry, JALCA, 374-369, 174, 1979
16. Edward F. Mellow. The chemistry and technology of leather. Vol. 3 ACS n° 134

PRODUCTOS DE CROMOGENIA-UNITS, S.A.

PA= RETANAL CX-45

SUL= RETANAL SUL

