

## El engrase del cuero desde un punto de vista sostenible

Ivo Reetz<sup>1</sup>, Francina Izquierdo<sup>2</sup>, Christine Fischer<sup>1</sup>, Ramon Segura<sup>2</sup>, Peter Mähner<sup>1</sup>, Josef Drexler<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Pulcra Chemicals GmbH, Isardamm 79-83, Geretsried, Germany, Phone: 49-8171 628-218

e-mail: ivo.reetz@pulcrachem.com

<sup>2</sup>Pulcra Chemicals S.L. Polig. Ind. Sant Vicente, Castellbisbal, Spain, Phone: 34-93 81-71-69,

e-mail: francina.izquierdo@pulcrachem.com

### Introducción

En general, los aceites de engrase son productos muy complejos. Normalmente, la mayoría de los engrasantes para cuero contienen aceites naturales procesados o componentes derivados de éstos. Adicionalmente, podemos encontrar emulsionantes, aceites crudos, antioxidantes y varios componentes que aceleran la penetración de la porción lubricante del engrase y/o la estabilidad de la formulación.

Por lo que se refiere a la porción de aceites naturales, la materia prima tradicional empleada durante décadas ha sido el aceite de pescado. Debido a la elevada proporción de largas cadenas de carbono y altamente insaturadas el aceite de pescado confiere a la piel un elevado grado de blandura. A través del proceso de sulfitación o sulfatación, el aceite de pescado puede ser fácilmente convertido en un agente de lubricación de carácter aniónico, que permite evitar que las fibras del cuero permanezcan pegadas entre sí.

Con la premisa de producir artículos de cuero respetuosos con el medio ambiente, es necesario preguntarse, cómo de sostenible es el uso de aceite de pescado en comparación con su más destacada alternativa, los aceites de origen vegetal. Este artículo presenta una visión global sobre la sostenibilidad de ambos tipos de aceite y las ventajas al reemplazar el aceite de pescado con alternativas con menor impacto ambiental.

### Sostenibilidad del aceite de pescado vs. aceites vegetales

El aceite de pescado se obtiene, normalmente, a partir de pequeños pescados marinos que no tienen un valor nutricional directo para el consumo humano. Hay que resaltar que del total de aprox. 80 millones de toneladas de pescados marinos capturados anualmente [1] el 30% están destinados para usos no alimentarios, incluyendo la producción de

aceite de pescado. Para obtener el aceite, se pasa por un proceso de hervido, prensado y una separación en dos fases (aceite/fase acuosa) por centrifugado del líquido obtenido. La producción anual de aceite de pescado se ha mantenido en las últimas décadas, excepto en los años de El Niño, bastante estable oscilando aprox. alrededor de 1 millón de toneladas al año. Sin embargo, la introducción de cuotas preventivas y el incremento del consumo humano directo ha producido una reducción de los volúmenes destinados al aceite de pescado [2]. Debido al declive global de los bancos de peces, la industria pesquera expande su área hacia aguas más profundas, lo cual representa un serio impacto sobre la biodiversidad [3]. Hay que tener también en cuenta que los pequeños peces pelágicos usados para la producción de aceite de pescado, son la base nutricional para especies depredadoras de mayor tamaño como el salmón o el bacalao, por lo tanto, adicionalmente afecta a la biodiversidad marina [4].

Con respecto al uso de aceite de pescado cerca del 90% de la producción anual va destinada a pienso para piscifactorías, y tan solo el 7% para aplicaciones industriales, incluyendo también la producción de engrasantes para cuero [5]. Teniendo en cuenta que la acuicultura es un sector que todavía sigue creciendo fuertemente e impulsado por el hecho de que los recursos nutricionales basados en pescado son insuficientes, existen muchos esfuerzos para reemplazar la harina de pescado y el aceite de pescado por productos alternativos, especialmente aceites vegetales [6].

En comparación con 1 millón de toneladas de aceite de pescado, se producen anualmente 60 millones de toneladas de aceite de colza o 30 millones de toneladas de aceite de soja. Ambos aceites son potenciales materias primas para los engrasantes de cuero. La principal aplicación de estos aceites vegetales incluye de nuevo los alimentos para animales, consumo humano directo, y por supuesto, con una

importancia creciente la producción de biodiesel.

Por lo que se refiere al impacto ecológico del aceite de pescado o vegetal, muchas consignas mediáticas conducen al debate. La sobrepesca es el mayor argumento contra el aceite de pescado, y el monocultivo y la transformación de los paisajes naturales en tierras de cultivo es el argumento frente al uso de aceites vegetales. El hecho de que ambas materias primas sean potencialmente recursos valiosos para el consumo humano directo proporciona otro punto de vista que podría significar no utilizarlos para aplicaciones industriales

Un sofisticado método para la evaluación de la sostenibilidad es el Análisis del Ciclo de Vida (ACV). ACV es un marco de contabilización ISO-estandarizado usado para el cálculo del impacto ambiental de diferentes etapas del ciclo de vida, incluyendo la producción de un material, su proceso de transformación, transporte y, en algunos casos, su consumo. En el ACV, el impacto biofísico de un material se

expresa a través de apropiadas categorías de impacto, suministrando información relativa al impacto ambiental total del producto o proceso.

Los resultados del ACV para aceite de pescado vs. aceite vegetal se muestran en la Fig. 1. Los resultados están adaptados de un estudio [8,9] realizado sobre la base del uso de ambos para alimentación en piscifactorías. En el estudio mencionado, los cálculos se han realizado para canola (aceite de colza) de producción local vs. aceite de pescado (importado de Perú), para un molino de harina de pescado situado en British Columbia, Canadá. Una configuración muy similar es aplicable para la mayoría de productores globales de engrasas para cuero, que pueden decidir el origen del aceite para la producción de sus engrasantes. En la Fig. 1, los resultados para las diferentes categorías de impacto están relacionadas con el mayor impacto, respectivamente. Consecuentemente, cuanto menor es el impacto, más cercano al origen del radar gráfico está la línea.

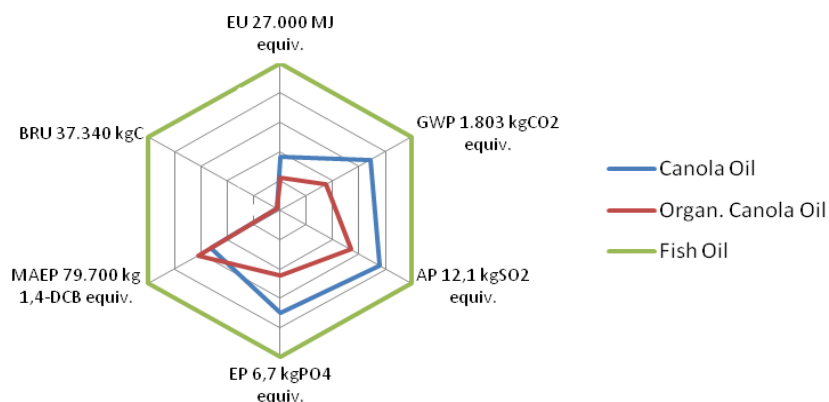


Fig. 1. Resultados para ACV de aceite de colza (canola oil), aceite de colza orgánico (Organ. Canola Oil) y aceite de pescado (Fish Oil) (Perú) [8]. EU = uso de energía, GWP = potencial calentamiento global, AP = potencial de acidificación, EP = potencial de eutrofización, MAEP = potencial de toxicidad acuática marina, BRU = uso de los recursos bióticos.

En lo que respecta a la energía necesaria para la producción, procesado y suministro, el aceite de colza contribuye realmente al ahorro de energía: necesita aprox. 65% menos de energía que el aceite de pescado. Para entender este dato debe tenerse en consideración que el rendimiento de la obtención de aceite a partir de pescado puede ser tan bajo como del 5%. A partir de la planta de la colza el rendimiento aceite/planta es de alrededor del 40%. La energía que se necesita para la generación y suministro del aceite está por supuesto referida

al máximo rendimiento. En el cálculo todos los posibles subproductos se tienen en consideración usando adecuados criterios de asignación. Cuando el aceite de colza procede de una producción orgánica, el consumo de energía es todavía más bajo.

Los resultados de este análisis para el potencial calentamiento global (por ejemplo la emisión de gases de efecto invernadero), potencial de acidificación (emisión de contaminantes acidificantes (SO2 o NOx)), potencial de eutrofización (emisión de macro nutrientes,

como nitrógeno o fósforo), y potencial de eco toxicidad acuática marina (sustancias tóxicas vertidas en ecosistemas marinos) no son muy diferentes. En todos estos casos las cifras para el aceite de colza son mejores que para el aceite de pescado, y en la mayoría de los casos todavía inferiores en el caso del cultivo orgánico de la colza. Los factores que influyen en estos parámetros son por ejemplo el combustible utilizado para la producción o procesado, el uso de pesticidas y fertilizantes, o, como ejemplo curioso, el impacto ecotoxicológico de las pinturas anti incrustantes basadas en cobre, utilizadas en los barcos de pesca [10].

Lo más importante, el uso de los recursos bióticos es más de 40 veces más elevado en el caso del aceite de pescado que en el aceite de colza. La planta de la colza convierte directamente CO<sub>2</sub> en materia orgánica, una parte de ésta es aceite. El pescado, por otra parte, está al menos un nivel trófico por encima, y tiene, debido a un bastante mayor metabolismo de consumo energético una inferior producción neta. Por tanto, en este caso solamente una fracción de la materia orgánica producida originariamente es usada en realidad para la generación del aceite.

Todo junto, proporciona una sólida prueba científica de que los aceites vegetales desde el punto de vista de la sostenibilidad son claramente vencedores sobre el aceite de pescado. Así, para producir artículos de cuero más respetuosos con el medio ambiente, vale la pena pensar en la alternativa a los aceites de pescado, a través del empleo de agentes de engrase de alta calidad basados en aceites vegetales.

Sin embargo, ¿podemos conseguir las mismas propiedades en el cuero con engrasantes basados en aceite de pescado como con los basados en aceites vegetales?

### **Cómo afectaría a las propiedades de la piel**

Debido a la larga cadena de carbonos y al alto número de dobles enlaces, el aceite de pescado es conocido por proporcionar una elevada blandura al cuero. Sin embargo, en nuestro trabajo hemos verificado que, a través de la optimización de la formulación y las condiciones de reacción, puede prácticamente conseguirse el mismo grado de blandura con aceites de origen vegetal. En la sulfatación, la

temperatura de reacción, el ratio de aceite y agente de sulfatación y el proceso de mezcla deben optimizarse para obtener la misma blandura. En el caso de los aceites oxisulfitados, junto con la mezcla de aceites y otras materias primas usadas, las condiciones de soplado y la cantidad de bisulfito igualmente deben ser optimizadas para obtener el máximo efecto ablandante. Finalmente, cambios en la composición del producto ayudan a conseguir los resultados deseados. La adición de componentes que ayudan a retener la humedad en el cuero también resulta de ayuda. También aspectos, como la formación de sales en el producto (al usar más agentes de sulfatación o sulfitación), o el cambio en el agotamiento del producto en el baño deben tomarse en consideración. La blandura obtenida en pieles al cromo con un engrasante sulfitado con la sustitución directa del aceite de pescado por aceite vegetal, y para una versión optimizada, se muestran en la Fig. 2.

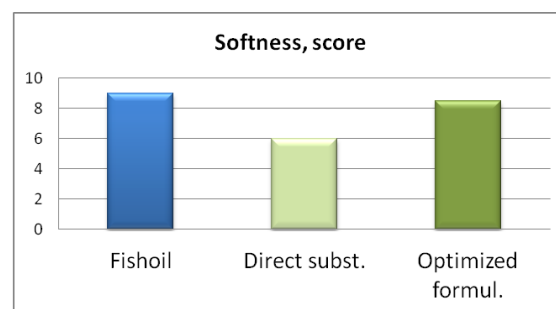


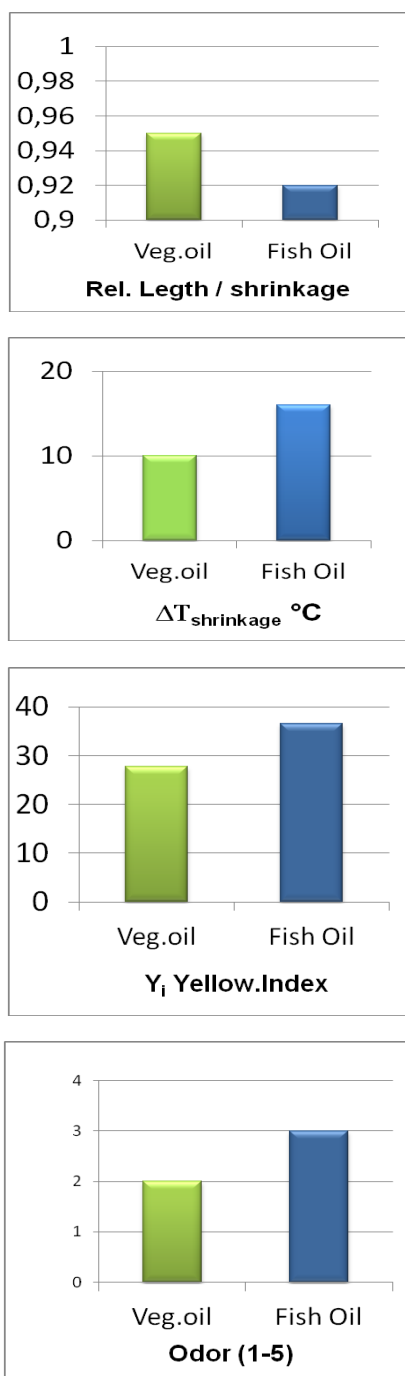
Fig. 2. Blandura comparativa basada en engrasante con aceite de pescado vs. aceite vegetal. Valoración de 1 (baja) – 10 (alta)

Un aspecto muy importante de un engrasante es el hecho de que puede ser el iniciador de reacciones de oxidación en el cuero y consecuentemente, desencadenarse un proceso de envejecimiento. Como consecuencia de la auto oxidación del engrasante inducida por calor o la incidencia de la luz, se forman peróxidos reactivos, que atacan a través de radicales el colágeno incrementando las escisiones o reacciones de desnaturalización. Fenómenos típicos observables en el curso del envejecimiento del cuero son el amarilleamiento, la contracción, la formación de olores no deseables o la disminución de la temperatura de contracción [11,12]. Ya que el aceite de pescado contiene un alto número de altamente reactivos dobles enlaces, la posibilidad de una auto oxidación es mucho más elevada que en el caso de los aceites vegetales. Esta circunstancia se demuestra en la Fig. 3, a través del ejemplo de cueros wet

blue, engrasados con engrasantes sulfitados basados en los dos, aceite vegetal o aceite de pescado.

Evidentemente, usando adecuados captadores de radicales, siguiendo principios básicos de proceso, y de máxima importancia, usando materias primas de alta calidad y purificadas, la tasa de oxidación puede ser reducida drásticamente.

Fig. 3. Fenómeno de envejecimiento tras exposición a 100°C durante 144h a 100°C para cueros en wet blue engrasados con engrasantes sulfitados basados en aceite vegetal y aceite de pescado, respectivamente



También vale la pena mencionar que la formación de Cr(VI) es más probable cuando se utilizan engrasantes basados en aceite de pescado. Esto se produce nuevamente debido a que la oxidación en la piel se inicia con el engrasante, y el aceite de pescado tiene el índice de yodo más alto y más enlaces dobles reactivos creándose un mayor riesgo [13,14].

Como ya ha sido intensivamente estudiado en la pasada década, el Cr(VI) no es químicamente estable en la matriz cuero. El Cr(VI) principalmente se genera a través de oxidaciones forzadas en ambientes relativamente secos.

Los extractos vegetales curtientes y algunos auxiliares de protección que han sido desarrollados por la industria son un camino eficaz para evitar que pueda formarse Cr(VI) en los artículos de piel.

Una circunstancia que no ha sido investigada en gran profundidad es la diferencia en los valores de emisión entre aceites de engrase basados en aceite de pescado y aceites vegetales. La medición de los valores de emisión y el comportamiento fogging son de crucial importancia para el uso de un engrasante en tapicería para automóvil [15]. De hecho la diferencia en el olor, del engrasante en sí mismo y en el cuero tras un envejecimiento forzado induce a pensar que debe haber diferencias en los valores de emisión entre ambos tipos de engrasante.

Para poder disponer de unas condiciones consistentes, hemos sintetizado dos aceites de engrase basados en la oxi-sulfitación, y mezclados posteriormente con emulsionantes aniónicos de baja volatilidad, que ayudan a asegurar la penetración del producto en el cuero.

Los dos productos, uno basado en aceite de pescado, el otro en aceite vegetal, fueron aplicados sobre cueros exentos de cromo y cueros wet blue, aplicando una formulación aplicativa típica para la producción de tapicería de automóvil. La formulación de los productos, la aplicación sobre cuero y el análisis de éste se repitió varias veces con el objetivo de conseguir resultados fiables.

		Fog-Gray DIN 75201B		Fog Refl.	
		16h/100°C	16h/120°C	3h/100°C DIN 75201A	6h/75°C
		g	g	%	%
FOC	fish	2,6	9,9	40	88
	vegetable	1,8	7,2	55	91
Cr-Leather	fish	1,1	4,3	50	96
	vegetable	0,8	3,8	65	98
		Dynam. Headspace VDA 278		Stat. Headsp. VDA 277	Odour VDA 270 C3
		VOC	FOG	Total C	
		ppm	ppm	mgC/g	score
FOC	fish	250	1793	26	4
	vegetable	188	1120	24	4
Cr-Leather	fish	126	475	21	3
	vegetable	109	430	21	3,5

Tab. 1. Test de emisión para pieles exentas de cromo (FOC) y pieles curtidas al cromo (Cr-leather) Aplicación fórmula tapicería automóvil engrase con aceites sulfitados basados en aceite de pescado y vegetal

Lo más interesante es que el engrasante basado en aceite vegetal da, en general, emisiones inferiores que el otro engrasante basado en aceite de pescado (ver Tab. 1). Se ha podido constatar en ambas determinaciones, en fogging test así como en el “headspace test” (dinámico y estático).

Sorprendentemente, parece que en pieles exentas de cromo, la diferencia entre las emisiones del aceite vegetal y el aceite de pescado son más pronunciadas que en el caso de las pieles al cromo. Esto puede explicarse por el hecho de que el aceite de pescado, debido a la presencia de un alto número de dobles enlaces, pueda formar un mayor número de grupos  $SO_3^-$  y así poseer un carácter más aniónico. Como consecuencia, el triglicérido modificado en este caso es más fácil que reaccione con la matriz catiónica del cuero al cromo, formando enlaces, esto eventualmente conduce a un fogging más bajo. En el caso del cuero exento de cromo, la carga aniónica más fuerte conduce a una menor fijación.

Una banda que se encuentra frecuentemente en el cromatograma del test de volátiles (VOC) de los engrasantes basados en aceite de pescado es la del pristano (2, 6, 10, 14-tetramethylpentadecane). Aceites procedentes de muchos pescados marinos contienen muy pequeñas cantidades de este alcano ramificado.

Como no contiene ningún grupo funcional que le permita unirse a la matriz del cuero, volatiliza fácilmente y se detecta en el test de volátiles (VOC) cuando se utilizan engrasantes basados en aceites de pescado.

A menudo, la emisión provocada por el pristano se encuentra en la región del doble dígito de porcentaje sobre el total del valor de emisión (VOC). Los aceites vegetales, por otra parte, prácticamente no contienen pristano.

En la Fig. 4, se describe comparativamente un típico cromatograma del test de emisión de volátiles obtenido a partir de un engrasante basado en aceite de pescado y uno basado en aceites de origen vegetal.

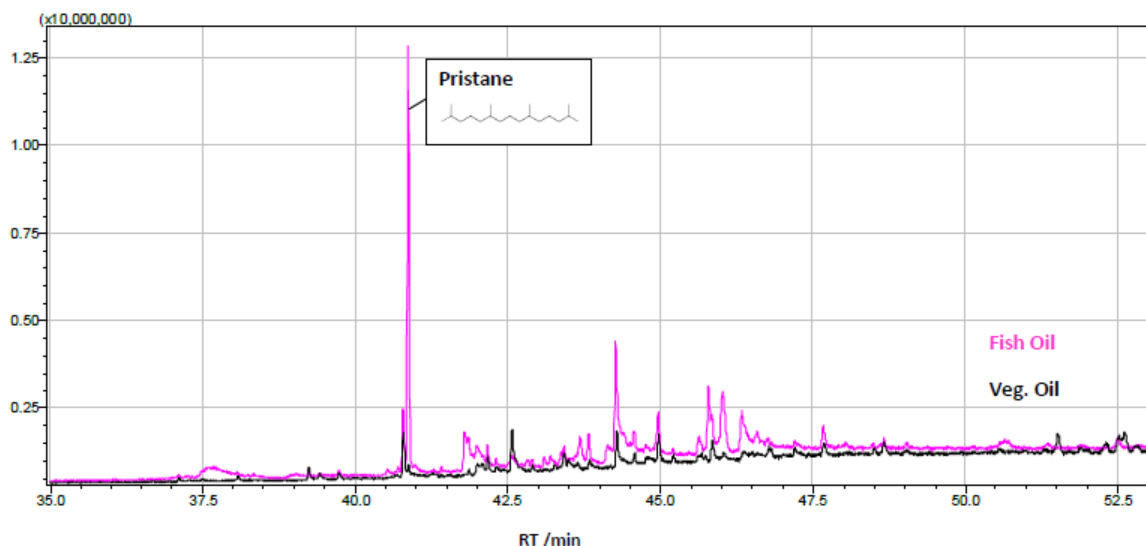


Fig. 4. VOC según VDA278. Cuero exento de cromo engrasado con aceite de pescado oxo-sulfitado vs. aceite vegetal oxo-sulfitado

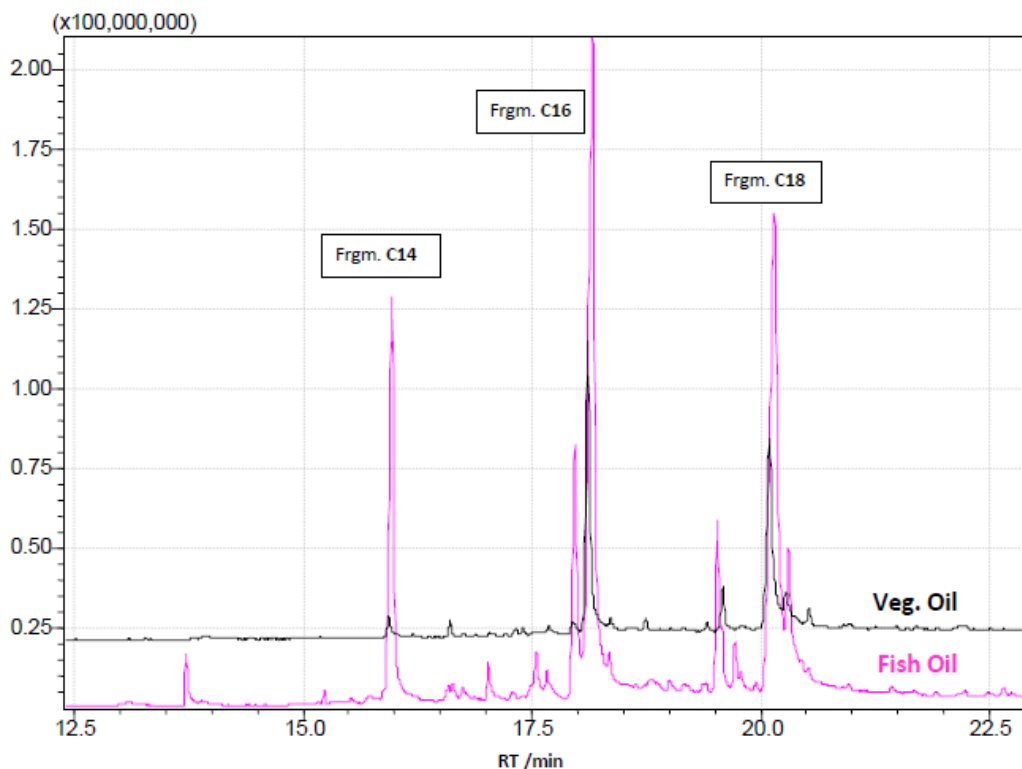


Fig. 5. FOG según VDA278. Cuero exento de cromo engrasado con aceite de pescado oxo-sulfitado vs. aceite vegetal oxo-sulfitado

En el cromatograma FOG, especialmente el elevado número de productos de descomposición en el aceite de pescado conduce a una elevada emisión en general. Tal y como se explica arriba, las reacciones de descomposición de los triglicéridos son más frecuentes en el aceite de pescado que en aceites vegetales, y muchos de los fragmentos formados en este proceso son detectados en el FOG test (ver Fig. 5)

En general debe remarcarse que la baja calidad, menor proceso de purificación del aceite, sin importar si es un aceite de pescado o vegetal, conduce indefectiblemente a unos mayores valores de fogging y emisión que los que están basados en aceites de alta calidad. Esto puede explicarse por el hecho de que las impurezas de los aceites de baja calidad, como ácidos grasos y componentes no-triglicéricos, son posibles emitenes directos.

## Conclusión

Es una evidencia científica que, por lo que se refiere a la sostenibilidad, los engrasantes basados en aceites vegetales son mejores que los basados en aceite de pescado. Por lo tanto, hay que dar preferencia a los engrasantes basados en aceites vegetales para la producción de artículos sostenibles y respetuosos con el medio ambiente.

El aceite de pescado posee algunas ventajas en la aplicación, ya que proporciona una elevada blandura. A pesar de ello, con un proceso de fabricación apropiado y una formulación del producto óptima, puede conseguirse también el

mismo grado de blandura en el caso de engrasantes basados en aceites vegetales.

Los aceites vegetales reducen el peligro de envejecimiento de la piel y, consecuentemente de la formación de CrVI y, lo que es más interesante, debido a su composición química, su comportamiento es mejor en los test de emisión.

En general, hay que enfatizar que para tener un comportamiento óptimo sobre la piel del agente engrasante, el uso de aceites basados en materias primas de alta calidad resulta de vital importancia.

## Bibliografía

- [1] The state of World Fisheries. 2010 FAO Fisheries and Aquaculture Department. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Annual report, Rome, 2010
- [2] A. Chamberlain, "Fishmeal and Fish Oil –The Facts, Figures, Trends, and IFFO's Responsible Supply Standard", International Fishmeal & Fish Oil Organization, 2011
- [3] D. Pauly, J. Alder, El. Bennett, V. Chrstensen, P. Tyedmers, R. Watson, "The Future for Fisheries", *Science*, 302 (2003) 1359-1361
- [4] C. Clover, "End of the Line: How overfishing is changing the world and what we eat", Ebury Press, London (2004)
- [5] A. Jackson, "The continuing demand for Sustainable Fish Meal and Fish Oil in Aquaculture Diets", *International Aquafeed*, (6) (2009) 32-36
- [6] G. Bell., B. Torstensen. and J. Sargent, "Replacement of marine fish oils with vegetable oils in feeds for farmed salmon", *Lipid Technology*, **17** (2005) 7-11
- [7] P.F. Almailda-Pagán, M.D. Hernández, B. García García, J.A. Madrid, J. de Costa, P. Mendiola, "Effects of total replacement of fish oils by vegetable oils on n-3 and n-6 polyunsaturated fatty acid desaturation and elongation in sharpnose seabream (*Diplodus puntazzo*) hepatocytes and enterocytes", *Aquaculture* **272** (2007) 589-598
- [8] N. L. Pelletier, P. Tyedmers "Feeding farmed salmon: Is organic better?", *Aquaculture* **272** (2007) 399-416
- [9] N. Pelletier, P. Tyedmers, "Life Cycle Considerations for Improving Sustainability Assessments in Seafood Awareness Campaigns", *Environmental Management*, (5) **42** (2008) 918-931
- [10] N. L. Pelletier, N.W. Ayer, P.H. Tyedmers, S.A. Kruse, A. Flysjö, G. Robillard, F. Ziegler, A. J. Scholz and U. Sonesson, "Impact Categories for Life Cycle Assessment Research of Seafood Production Systems: Review and Prospectus", *International Journal of Life Cycle Assessment* **12** (6) (2007) 414 – 421
- [11] V. Candar, J.J. Palma, Y. Zorluoglu, I. Reetz, "The many faces of aging", paper presented at the 26 IULTCS Congress, Cape Town (2001)
- [12] A.M. Manich, S. Cuadros, J. Cot, J. Carilla, A. Marsal, "Determination of oxidation parameters of fatliquored leather by DSC", *Thermochimica Acta*, **429** (2005) 205-211
- [13] V. Candar, I. Reetz, M. Ferranti, "How to avoid the formation of Cr(VI) in Leathers", *Leather International*, (2001) 18-24
- [14] D. Graf "Formation of Cr (VI) traces in chrome-tanned leather: causes, prevention and latest findings". *Journal of the American Leather Chemists Association*, **96** ( 2001) 169-179
- [15] M. Breitsamer, O. Götz; "Emission from automotive leather: State of the art and a critical foresight"; *The Journal of the American Leather Chemists Association*, **99** (2004) 416-423

## Agradecimientos

Quisiéramos dar las gracias a Nathan Pelletier de Dalhousie University Halifax, Canada, por facilitarnos material de gran ayuda en relación al estudio del análisis del ciclo de vida (ACV).

### dry feet **love** unexpected rain

When you're out on the road and met with unexpected rain, you can count on Densodrin® DP, the latest innovative water-repellent chemical. It keeps your leather boots water resistant and your feet dry. Our relentless pursuit to set new benchmarks also enabled us to improve other properties in process reliability, leather quality and environmental sustainability. When leather footwear is kept dry even with unexpected rain, it's because at BASF, we create chemistry.

[www.basf.com/leather](http://www.basf.com/leather)



**BASF**  
The Chemical Company