

Nuevos colorantes naturales para artículos de cuero sostenibles

Soriene Bordignon^{1,2}, Mariliz Gutterres¹, Sérgio Knorr Velho², Wagner Fernando Fuck¹,

Abel V. Schor², Míriam Cooper¹, Larissa Bresolin¹

¹Federal University of Rio Grande do Sul – UFRGS, Chemical Engineering Department, Laboratory for Leather and Environmental Studies - LACOURO, Porto Alegre - RS, Brazil, Phone: 55-51-33083954, Fax: 55-51-33083277, e-mail: mariliz@enq.ufrgs.br, wagner.fuck@ufrgs.br,

²Knorr Produtos Técnicos Ltda, Porto Alegre - RS, Brazil, Phone/Fax: 55-51-35898183, e-mail: soriene@enq.ufrgs.br, knorrtec@gmail.com

Resumen: Hay una creciente demanda de colorantes ecológicos y no tóxicos que se pueden utilizar para proporcionar color a una amplia variedad de materiales. El presente estudio tiene por objeto estudiar la aplicación de colorantes naturales como una alternativa a la utilización de colorantes sintéticos en la industria del cuero. Muchos colorantes pueden causar problemas de salud debido a los posibles efectos carcinogénicos asociados con colorantes azoicos peligrosos, altas concentraciones de metales pesados y la posible utilización de otras sustancias restringidas. En este trabajo se analizó la capacidad de teñido de cuero wet-white (libre de cromo) con colorantes naturales de bija (*Bixa orellana* L.) y carmín de cochinilla (*Dactylopius coccus*). Se estudió la influencia de las siguientes variables en la difusión de los colorantes y la fijación: la adición de colorante (dos adiciones), la temperatura durante la fijación y la adición de tocoferol. La cantidad de colorante absorbido por la piel se ha obtenido por espectroscopia UV-VIS de los baños de tintura, y los parámetros de calidad del proceso se analizaron a través de la intensidad del color. Los colorantes ensayados mostraron un buen recubrimiento de la superficie de la piel, una buena penetración, homogeneidad de tintura y un buen agotamiento del baño. La variación de estos parámetros tuvo grandes efectos en los ensayos.

Palabras clave: colorantes naturales, tintura del cuero, bija, carmín de cochinilla.

1 Introducción

El mercado mundial de cuero exige el continuo desarrollo de alternativas más seguras a los colorantes sintéticos que pueden ser perjudiciales para los seres humanos y el medio ambiente, así como el desarrollo de procesos más sostenibles. Los requisitos para el control de sustancias peligrosas en el calzado, artículos de cuero y productos de

consumo está creciendo con fuerza (AAFA, 2010; ECHA, 2011; Fuck et al. 2011).

La tintura es uno de los procesos de fabricación de cuero que cambiarán debido a la necesidad de nuevos colorantes como alternativas a los colorantes sintéticos, la promoción de la mejor utilización de las materias primas y la necesidad de conseguir las mejores características del producto final. Se estima (Rai et al., 2005) que el 10 - 35% de colorante utilizado durante la tintura se pierde junto al baño residual. La mayoría de los colorantes utilizados en la actualidad para el teñido de cuero se clasifican como "colorantes azoicos". Alrededor del 70% de todos los colorantes para el cuero (y textil) enumerados en la literatura contienen el grupo cromóforo azo que sustenta su capacidad colorante. En la práctica, más del 90% de todo el cuero teñido se tiñe con tintes azo (Page, 2001). Algunos de estos colorantes tienen la capacidad de liberar ciertas aminas aromáticas, que plantean riesgos de cáncer. Por esta razón, la UE ha establecido una legislación dirigida a reducir la exposición a estas aminas peligrosas. Esto implica que los colorantes azoicos que liberan las aminas aromáticas ya no pueden ser utilizados para teñir productos textiles y de cuero que entran en contacto con la piel (CBI, 2011).

Los colorantes son generalmente moléculas orgánicas sintetizadas de carácter aromático o heterocíclico y se clasifican por el tipo de molécula básica de la que se derivan. La aplicación de los colorantes solubles orgánicos en solución acuosa al cuero conduce a la fijación de las moléculas de colorante tanto en la superficie de la piel como dentro de las fibras. Este tipo de tintura de la piel es completamente diferente de las operaciones de acabado que se realizan sobre crust, donde se aplican colorantes insolubles y / o pigmentos junto con sustancias poliméricas a la superficie de la piel seca (Heidemann, 1993).

La molécula de colorante se compone de grupos cromóforos y grupos auxocromos que establecen el color característico del colorante y permite fijar el colorante a la piel, respectivamente. Los colores de los colorantes y pigmentos son debidos a la absorción de la radiación electromagnética en el rango de la luz visible.

Los pigmentos son de tamaño de partícula pequeño, insolubles en agua y no tienen afinidad química para la fibra. En comparación con los colorantes, los pigmentos tienen un poder tintóreo inferior y mayor estabilidad a alta temperatura y a la luz (Frinhani, 2003).

Los colorantes y pigmentos naturales se están convirtiendo en una importante alternativa a los colorantes sintéticos potencialmente dañinos (Sivakumar et al., 2009). En Europa, la demanda del uso de colorantes naturales en la fabricación de productos textiles y cuero es cada vez mayor (CBI, 2011). Los colorantes naturales son ecológicos y muestran una mejor biodegradabilidad y mayor compatibilidad con el medio ambiente que los colorantes sintéticos (Postsch, 2002; Nagia, 2007).

Suparno et al. (2005) indican que la degradación biomimética de la lignina genera productos fenólicos simples que pueden tener nuevos usos. Por ejemplo, pueden ser capaces de explotar la afinidad entre los compuestos fenólicos y pieles o cueros, o moléculas de estos productos fenólicos pueden formar la base de agentes sintéticos orgánicos (sintanos) para el teñido de cuero. El estudio de Velmurugan et al., (2010) indica que las sustancias producidas a partir de hongos podrían ser una alternativa natural para el teñido de cuero. Hay otras fuentes de colorantes naturales, como cacaoi, *Theobroma speciosum*, cajiuru, *Arrabidaea chica* verlot, cumatê - *Myrcia atramentifera* and tucumã - *Astrocaryum vulgare* (Kato, 1998; Melo, 2005).

La aplicación de colorantes y pigmentos naturales en el teñido de algodón, muestras de seda, lana y cuero se ha reportado en varios estudios (Rekaby, 2008; Kamel, 2009; Velmurugan, 2010), pero el proceso y los colorantes aún se deben mejorar. Según Liu (2010), el problema de la baja estabilidad a la luz y al calor proporcionado por los colorantes naturales se puede resolver con la adición de tocoferol en las etapas de acabado.

El colorante de bija (*Bixa orellana* L.) se ha utilizado para la producción de alimentos, cosméticos y telas teñidas durante muchos años. Los colorantes de semillas Urucum se extraen con aceite vegetal o una solución alcalina acuosa, produciendo principalmente sales de bixina (solubles en grasa) y norbixina (solubles en agua) con una variación en el tono de color amarillo - naranja a rojizo - marrón (Kato, 1998; Frinhani, 2003). La Bixina es un éster de carotenoide, monometílico de un ácido dicarboxílico de norbixina (Alves, 2005). Según Silva et al. (2008), la bija es la fuente principal para la obtención de pigmentos bixina y norbixina, seguida del carmín. El colorante extraído de la bija es resistente al crecimiento microbiológico, según Barra (1992) y Lauro (1995). La figura 1 muestra la estructura molecular del colorante bija.

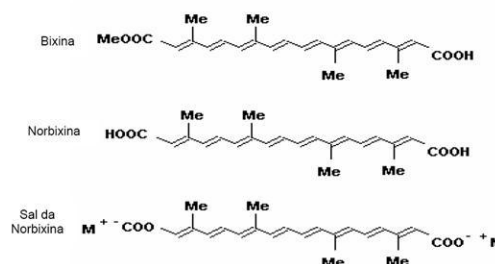


Figura 1: Estructura molecular del colorante bija

El colorante de carmín de cochinilla se extrae de la cochinilla en soluciones acuosas, típicamente alcalinas, que resulta en un color rojizo. De acuerdo con Carvalho *et al.* (2001), variando el pH de extracción puede producir un colorante de color rojo azulado. La estructura molecular del colorante de carmín de cochinilla se presenta en la Figura 2.

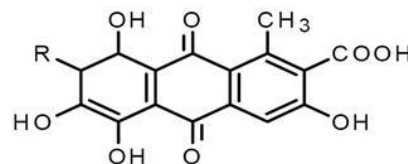


Figura 2: Estructura molecular del colorante de carmín de cochinilla

En el presente artículo, se utilizaron los colorantes obtenidos de la bija y del carmín de cochinilla para teñir cuero wet-white y se analizó la influencia de la temperatura y de la adición de antioxidantes en este proceso. Se

estudió también la aplicación de estos colorantes en cuero wet blue.

2. Materiales y metodología

La piel utilizada en la experimentación fue adquirida piquelada en una tenería y la curtición wet-white se realizó en una empresa de productos químicos utilizando un polialdehído y una sulfona. Este tipo de productos se eligieron para producir un cuero más respetuoso con el medio ambiente. Los experimentos se realizaron con ambos colorantes sobre cuero wet-white. Las pruebas para comparar la tintura del cuero wet-white respecto al cuero wet-blue se realizaron con el colorante carmín de cochinilla.

En la neutralización antes de la tintura se utilizó bicarbonato de sodio, formiato de sodio y un agente tensioactivo. Para la tintura se utilizó un dispersante, un compuesto auxiliar de teñido y dos adiciones de colorante. Y para la fijación se utilizó ácido fórmico.

Los colorantes naturales empleados fueron bija y carmín de cochinilla, que fueron utilizados por separado. Para determinar la influencia de la temperatura y la adición de antioxidantes en el proceso de teñido se utilizó un diseño experimental. El plan experimental se compone de 16 ensayos utilizando muestras de cuero de 15 x 15 cm² muestras de cuero.

El teñido se realizó en dos adiciones, cada una con 2% de colorante. La temperatura del proceso se mantuvo a 25 ° C hasta la etapa de fijación. Debido a las características de los colorantes naturales, que se pueden degradar cuando se exponen a altas temperaturas, la etapa de fijación se realizó a dos temperaturas, 25 ° C y 50 ° C. Para mejorar las características y la solidez a la luz, se estudió también, la adición de tocoferol en dos niveles. El nivel bajo fue sin la adición de tocoferol, y el nivel alto incluye la adición de 1% de tocoferol junto con la adición de colorante. La Tabla 1 muestra los parámetros usados en el diseño experimental.

Las variables de respuesta fueron la cantidad de colorante que permanece en el baño de tintura (en porcentaje) y la intensidad del color. La cantidad de colorante en el baño fue analizada mediante la recopilación de espectros de absorción UV-VIS. La intensidad

del color se estima con una escala arbitraria visual de 1 a 5, siendo 5 el color más intenso.

En el segundo experimento, la capacidad de teñido de los colorantes naturales se comparó en los dos tipos de cuero estudiados, el wet-white y el wet-blue. Esta prueba se realizó con una temperatura de fijación de 50 ° C, con la adición de un colorante y sin tocoferol. La variable respuesta fue el porcentaje de colorante residual en el baño.

Tabla 1: Parámetros usados en el diseño experimental en la tintura

Test	Temperatura (°C)	Tocoferol 1*	Tocoferol 2**	Tintura
1	25	no	no	Bija
2	50	no	no	Bija
3	25	si	no	Bija
4	50	si	no	Bija
5	25	no	si	Bija
6	50	no	si	Bija
7	25	si	si	Bija
8	50	si	si	Bija
9	25	no	no	Carmín
10	50	no	no	Carmín
11	25	si	no	Carmín
12	50	si	no	Carmín
13	25	no	si	Carmín
14	50	no	si	Carmín
15	25	si	si	Carmín
16	50	si	si	Carmín

* Adición de tocoferol junto a la primera adición de colorante

** Adición de tocoferol junto a la segunda adición de colorante

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en los experimentos se muestran en la Tabla 2. Se realizó un diseño factorial 24 con un nivel de confianza del 95% para cada una de las variables de respuesta. De acuerdo con el análisis estadístico ANOVA, el colorante residual en el baño se controla mediante los parámetros siguientes: temperatura, tocoferol 2, el tipo de colorante, la interacción entre Tocoferol 2 y la temperatura, y la interacción entre Tocoferol 2 y colorante. Los resultados se presentan en las figuras 3 - 7.

La Figura 3 presenta la influencia de la temperatura sobre la cantidad de colorante residual en el baño después del proceso de teñido. Esto muestra que a medida que la temperatura aumenta, la cantidad de colorante

en el baño disminuye, lo que significa que las temperaturas altas facilitan el agotamiento del colorante.

La adición de tocoferol en la segunda etapa (Tocoferol 2) durante la tintura resultó en mayores cantidades de colorante residual en el baño (figura 4), por lo que este producto no resulta un buen auxiliar para la tintura.

La Figura 5 muestra la influencia del tipo de colorante sobre la cantidad de colorante que queda en el baño, y se puede observar que si se utiliza el carmín de cochinilla, más colorante permanece en el baño.

La figura 6 muestra la influencia de la interacción entre el Tocoferol 2 y la temperatura. La cantidad de colorante que permanece en el baño es menor a altas temperaturas, lo cual muestra un efecto positivo de temperatura tanto si se utiliza como no el tocoferol. La Figura 7 presenta la influencia del tipo de colorante y Tocoferol 2, y se determinó que el uso del colorante de bija disminuye la cantidad restante en el baño de tinte en comparación con el carmín. El tocoferol 2 muestra una menor influencia con la bija que con el carmín, donde la fijación de este último se ha visto influenciado negativamente.

Tabla 2: Concentración de colorante residual en el baño e intensidad de color

Test	Colorante en el baño (%)	Intensidad de color del cuero
1	0.0018	1
2	0.0018	2
3	0.0020	3
4	0.0018	3
5	0.0031	4
6	0.0019	1
7	0.0027	4
8	0.0024	5
9	0.0078	4
10	0.0075	5
11	0.0090	2
12	0.0084	5
13	0.0273	2
14	0.0192	4
15	0.0271	1
16	0.0211	3

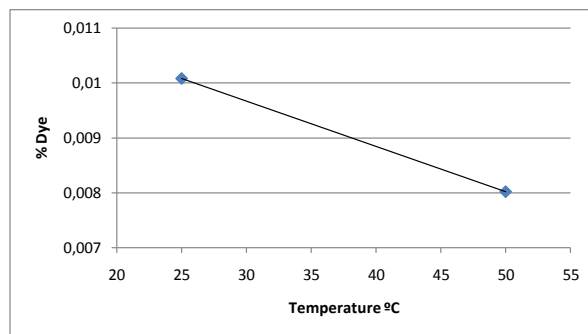


Figura 3: Influencia de la temperatura en la cantidad de colorante residual en el baño

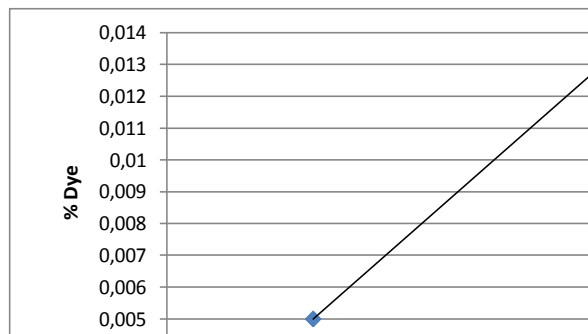


Figura 4: Influencia de la adición de tocoferol en las pruebas de tintura

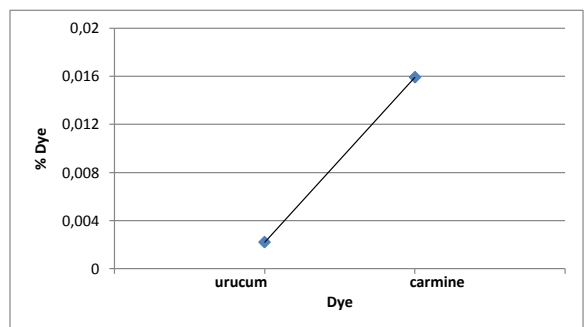


Figura 5: Influencia del tipo de colorante sobre la cantidad de colorante residual en el baño

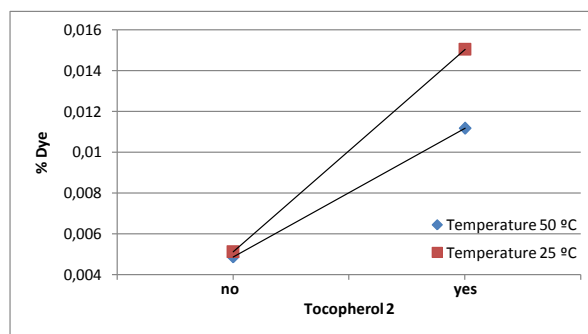


Figura 6: Influencia de la temperatura y tocoferol 2 sobre la cantidad de colorante residual en el baño

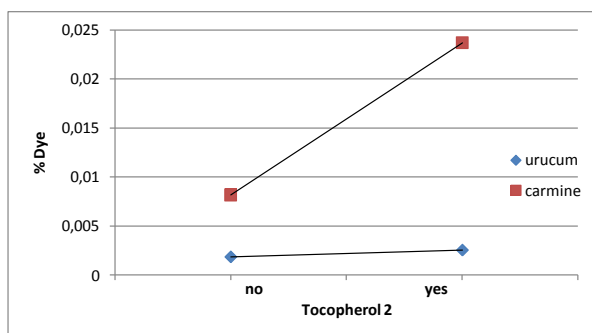


Figura 7: Influencia del tipo de colorante y tocoferol 2 sobre la cantidad de colorante residual en el baño

De acuerdo con los datos experimentales, ninguno de los factores ensayados influye en la intensidad de color, sin embargo, las interacciones entre tocoferol 1 y el tipo de colorante, y tocoferol 2 y el tipo de colorante, mostraron influencia sobre la intensidad de color del cuero. En la Figura 8, se muestra la influencia de la interacción de tocoferol 1 y el tipo de colorante en la intensidad de color. Esto indica que el colorante baja con la adición de tocoferol en la primera etapa de teñido proporciona un color más intenso, y ocurre lo contrario para el colorante de carmín de cochinilla.

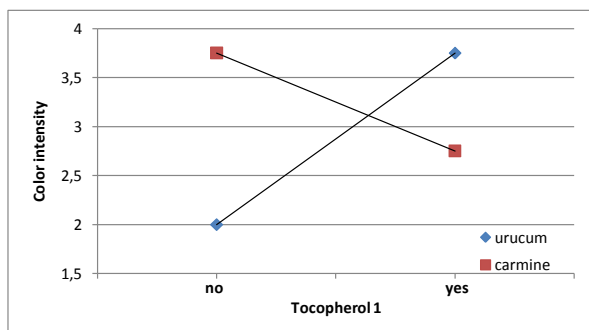


Figura 8: Influencia de la adición de tocoferol 1 sobre la intensidad de color

La Figura 9 muestra la influencia de la interacción entre el tocoferol 2 y el tipo de colorante sobre la intensidad del color. Esto indica que el colorante de bija con la adición de tocoferol en la segunda etapa de teñido tiene una influencia similar a la del Tocoferol 1 con los dos colorantes.

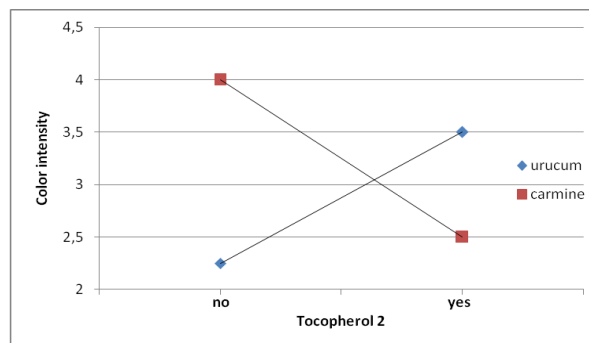


Figura 9: Influencia de la interacción del tocoferol 2 y el colorante sobre la intensidad del color

En las pruebas de comparación entre el wet-white y el wet-blue (Figura 10), se observó que el cuero wet-blue tiene una mayor afinidad para el colorante. La concentración de colorante residual en el baño es menor en el wet-blue que en el wet-white.

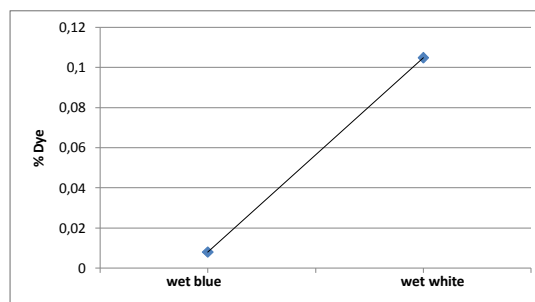


Figura 10: Concentración del colorante residual en el baño para el cuero wet-blue y wet-white

4. Conclusiones

Los parámetros estudiados que influyen en la concentración de colorante residual fueron la temperatura, tocoferol 2, el tipo de colorante, la interacción tocoferol 2/temperatura, y la interacción tocoferol 2 y el tipo de colorante. Para la intensidad del color, los parámetros influyentes fueron la interacción del tocoferol 1 y el tipo de colorante, y la interacción tocoferol 2 y el tipo de colorante. La capacidad de la piel para absorber el colorante fue mejor a 50 ° C que a 25 ° C. La adición de tocoferol fue positiva sólo cuando se utilizó el colorante bija y cuando se añadió junto con la segunda adición de colorante. Las pruebas realizadas sobre wet-blue y wet-white mostraron que cuando se utiliza wet-blue, una menor cantidad de colorante se mantuvo en el baño.

Otros estudios adicionales serían necesarios para identificar los tipos de enlaces químicos que se forman entre los colorantes naturales y las fibras del cuero. La comprensión de estos enlaces químicos hará que sea posible identificar productos compatibles para su uso en el proceso de tintura o aditivos que puedan mejorar o interferir con las interacciones de

colorante / cuero. Propiedades tales como la solidez del color, la migración y la resistencia térmica de PVC deben ser probados para determinar la influencia de los colorantes naturales en el cuero teñido y acabado. Es importante que se analicen otros colorantes naturales para verificar la viabilidad de producir diferentes colores.

5. Bibliografía

1. Alves, R.W. Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e coloidal gás aphrons, Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
2. AAFA - American Apparel & Footwear Association. Restricted Substance List, release 8, 2011.
3. Barra, M.T.F., Vanetti, M.C.D., Atividade antimicrobiana de corantes naturais sobre microrganismos patogênicos veiculados por alimentos, Revista Brasileira de Corantes Naturais, v.1, n.1, p. 194 - 200, 1992.
4. CBI - Centre for the Promotion of Imports from developing countries. Market Information Database, EU legislation: Azo dyes in textile and leather products, accessed on-line in may 2011, at <http://www.cbi.eu>;
5. ECHA - European Chemicals Agency, accessed on-line in June 2011 at http://echa.europa.eu/home_en.asp;
6. Frinhani, E. M. D. Estudos de aplicação de corantes naturais (Norbixina, Curcumina e Clorofilina Cúprica) para a produção de papéis, Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2003.
7. Fuck, W. F., Gutterres, M., Marcílio, N. R., Bordington, S. The influence of chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation of Cr (VI) in leather. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 28, n. 2, p. 221-228, 2011.
8. Heidemann, E., Fundamentals of leather manufacturing, p. 432-460, 1993.
9. Kamel, M. M., El-Zawahrym, M. M., Ahmed, N. S. E., & Abdelghaffar, F. Ultrasonic dyeing of cationized cotton fabric with natural dye. Part I: Cationization of cotton using Solfix E. Ultrasonics Sonochemistry, 16, 43–249, 2009.
10. Lauro, G.F. Handbook of Natural Colors, USA La Monde Ltda, v. 2, p. 31, 1995.
11. Liu, C. K. Liu, L. Latona, N. The use of mixed Tocopherols to improve UV and heat resistance of leather, Journal of the American Leather Chemists Association, n. 1, p. 9-15, 2010.
12. Nagia, F.A., EL-Mohamedy, R.S.R. Dyeing of wool with natural anthraquinone dyes from Fusarium oxysporum, Dyes and Pigments, n. 75, p. 550-555, 2007.
13. Page, C. What are leather dyes today? The relationship between the dye structure and its performance properties. XXVI IULTCS Congress Proceedings, Cape Town, 2001.
14. Postsch, W.R. Melliland Textilber, Int. Edn, 83, E35, 2002.
15. Prusty, A.K., Trupti Das, Nayak, A., Das, N.B., Colourimetric analysis and antimicrobial study of natural dyes and dyed silk, Journal of Cleaner Production, n. 18, p. 1750-1756, 2010.
16. Rai, H., Battacharyya, M. S., Singh, J., Bansal, T. K., Vats, P., Banerjee, U. C. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry – A review of emerging techniques with reference to biological treatment, Critical Reviews in Environment Science and Technology, n. 35, p. 219–238, 2005.
17. Rekaby, M., Salem, A.A., & Nassar, S. H. Eco-friendly printing of natural fabrics using natural dyes from alkanet and rhubarb, Journal of the Textile Institute, n. 99, p. 1–10, 2008.
18. Silva, M.C.D., Botelho, J.R., Souza, A.G. Estudo cinético do corante bixina por decomposição térmica dinâmica, Tecnol. & Ciên. Agropec., v.2, n.1, p.11-14, 2008.
19. Sivakumar, V., Lakshmi, A. J., Vijayeeswaree, J., Swaminathan, G. Ultrasound assisted

- enhancement in natural dye extraction from beetroot for industrial applications and natural dyeing of leather, *Ultrasonics Sonochemistry*, n. 16, p. 782–789, 2009.
20. Suparno, O., Covington, A.D., Evans, C.S. Kraft lignin degradation products for tanning and dyeing of leather, *J Chem Technol Biotechnol*, n. 80, p. 44–49, 2005.
 21. Velmurugan, P., Chae, J.-C., Lakshmanaperumalsamy, P., Yung, B.-S., Lee, K.-J., Oh, B.-T., Assessment of the dyeing properties of pigments from five fungi and anti-bacterial activity of dyed cotton fabric and leather, *Society of Dyers and Colourists, Color. Technol.*, n. 125, p. 334–341, 2009.
 22. Velmurugan, P., Kamala-Kannan, S., Balachandar, V., Lakshmanaperumalsamy, P., Chae, J.-C., Oh, B.-T., Natural pigment extraction from five filamentous fungi for industrial applications and dyeing of leather, *Carbohydrate Polymers*, n. 79, p. 262–268, 2010.

6. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a Servicio de Apoyo a las Micro y Pequeñas Empresas de Rio Grande do Sul (SEBRAE / RS) mediante Edicto de Subvención N ° 01/2009 INOVA RS, FINEP / PAPPE y la Compañía Together for Leather (TFL) - Unidad en Brasil.

