

## Estudio de viabilidad de la curtición con titanio para la producción de piel para empeine de calzado versátil y de calidad

Monica Puccini<sup>3</sup>, Domenico Castiello<sup>1</sup>, Gianluigi Calvanese<sup>2</sup>, Maurizio Salvadori<sup>1</sup>, Maurizia Seggiani<sup>3</sup>, Sandra Vitolo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Po.Te.Co. Srl – Polo Tecnologico Conciario, Via Walter Tobagi 30, 56022 Castelfranco di Sotto - Pisa, Italy

<sup>2</sup> Stazione Sperimentale Industria Pelli e Materie Concianti, Via Nuovo Poggioreale 39, 80143 Napoli, Italy

<sup>3</sup> Department of Chemical Engineering, Industrial Chemistry and Material Science, University of Pisa, Largo Lucio Lazzarino 1, 56122 Pisa, Italy

### Resumen

Las numerosas ventajas que ofrece la curtición al cromo justifican su uso generalizado en la producción de casi todos los tipos de piel. Sin embargo, el proceso de curtido tradicional con cromo (III) está constantemente bajo la amenaza de la presión de la legislación y las restricciones cada vez más estrictas requeridas para minimizar la descarga de efluentes que contienen cromo y la producción de residuos que contienen cromo.

Recientemente, se están estudiando de forma intensiva la fabricación y el uso de agentes de curtición libres de cromo (III). Se determinan compuestos de aluminio, zirconio y titanio como una alternativa eficaz a las sales de cromo. En particular, el titanio es un metal abundante en la naturaleza, fácil de obtener y no tóxico. Por lo tanto, la curtición con titanio es una de las opciones de sustitución del cromo más prometedoras en la industria de cuero actual.

En este estudio, se investiga el uso de sales de titanio como agentes de curtición para la fabricación de cuero bovino de alta calidad. Se estudia experimentalmente la viabilidad técnica del innovador proceso de curtición con titanio. Se desarrollaron diversas pruebas experimentales, llevando a cabo pruebas de curtición al cromo y titanio de dos tipos de piel para valorar la calidad de las pieles acabadas obtenidas mediante el nuevo proceso de curtición con titanio, en comparación con las pieles obtenidas mediante curtición al cromo tradicional. Los resultados han demostrado que las pieles acabadas son apropiadas para diferentes usos finales y son comparables a las obtenidas por el proceso convencional de cromo en términos de propiedades físico-mecánicas.

### 1. Introducción

El avance de la ciencia y de la tecnología trae consigo nuevas metodologías de curtición y nuevos materiales. Inicialmente, la curtición al vegetal fue el tipo de curtición elegida, seguida de las curticiones inorgánicas, las cuales tienen ahora una posición privilegiada en la producción de cuero. Entre estos materiales de curtición, el cromo ocupa el primer lugar, ya que ofrece más ventajas, además de que se considera comúnmente como un agente de curtido "perfecto" en términos de rendimiento en cuero. Sin embargo, la biotoxicidad del cromo es un tema de discusión activa. Se sabe que las implicaciones biológicas del cromo varían según el estado de oxidación del ión metálico [1]. La implicación del cromo (III) en el metabolismo de la glucosa se ha considerado beneficiosa [2], mientras que algunos oxianiones como los cromatos están considerados como carcinógenos para el hombre [3]. En vista de la toxicidad potencial de algunas formas del cromo, las normas reguladas de medio ambiente estipulan que los niveles de cromo en las aguas residuales deben ser controlados. Por esta razón, otras sales de curtición inorgánicas, tales como el aluminio, los silicatos y el titanio, son de interés para muchos investigadores. Se lleva estudiando el uso de la sílice como material de curtición desde hace tiempo, sin embargo, el potencial de curtición del silicato aún no se ha establecido y el silicato de sodio se ha sido utilizado con más éxito como agente rellenante en cueros al cromo que como un agente de curtido.

La curtición con aluminio, como con la sílice, se considera como una curtición incompleta: sin el cromo el aluminio no forma complejos de coordinación estables [4]. A diferencia de los dos agentes de curtido descritos anteriormente, la curtición con titanio se considera como uno de los sustitutos más prometedores para el curtido al cromo en la

industria del cuero. La investigación sobre la curtición con titanio está bien documentada en la literatura durante el siglo pasado, y se han patentado varios procesos de curtido con titanio, utilizando diferentes metodologías y materiales, como: cloruro de titanio, oxalato de titanio y gluconato de titanio, siendo los resultados no muy satisfactorios. Un gran avance tuvo lugar en Rusia en el 1970, con la patente de sulfato de titanilo amonio, siendo hoy en día la sal de titanio comúnmente utilizada en el proceso de curtido, con la producción de cueros con el mismo rendimiento que los curtidos al cromo.

Desde el punto de vista químico, de forma similar al cromo, el titanio aprovecha la reacción nucleófila con los grupos carboxílicos de la piel que se unen a la dermis. Sin embargo, hay importantes diferencias entre la curtición con titanio o al cromo, basadas en diferentes estados de oxidación de los metales: Cr (III) y Ti (IV). Esto implica una tasa de penetración mucho más alta de cromo en la piel, lo que permite fácilmente la saturación completa de los grupos carboxilo sin conducir al mismo tiempo a la rigidez de la estructura. El titanio, al ser una molécula mucho más grande, no puede llegar a la saturación completa de los grupos carboxilo, por lo que se obtiene un cuero con una mayor rigidez respecto al cuero curtido al cromo. Otros problemas en el proceso de curtido con sales de titanio son la alta reactividad del titanio con la superficie de la piel, la extensa hidrólisis durante la basificación y el bajo pH de precipitación del agente de curtido en comparación con la que caracteriza a las sales de cromo. Estos inconvenientes se pueden reducir mediante el uso de algunos recursos específicos. El uso de enmascarantes orgánicos es útil para facilitar la penetración del agente a través de la sección transversal de la piel, disminuyendo la reactividad con la superficie de ésta. La reducción de la hidrólisis de la sal durante la basificación se consigue mediante el uso de un agente basificante que reacciona lentamente, como pasa con el óxido de magnesio.

La curtición de piel al cromo presenta claras ventajas, aunque la curtición con titanio se ha estudiado de Nuevo porque con este proceso es posible obtener pieles en estado crust con propiedades físicas comparables con pieles en crust curtidas al cromo [5]. Además, el uso del titanio como agente de curtición podría

eliminar el uso de cromo con las siguientes ventajas:

- Ausencia de cromo en los baños agotados, evitando la presencia de metales pesados en el procesado de las aguas residuales; además, tal y como se describe en la literatura, la presencia de partículas de óxido de titanio durante la purificación cataliza la degradación de las moléculas orgánicas [6];
- Producción de lodos libres de cromo, los cuales pueden ser gestionados en la fase de vertido
- Mejorar la calidad del producto en términos de alergenicidad; las sales de titanio son completamente inocuas y no causan problemas de sensibilización en la piel o en las membranas.

En el presente estudio, se ha investigado un proceso innovador de curtición con titanio a escala piloto basado en el uso de sulfato de titanilo en lugar del sulfato de titanilo de amonio comúnmente utilizado. El procedimiento de curtición se ha optimizado y validado para dos tipos de pieles, piel de oveja y de ternera, con el fin de evaluar la calidad de las pieles acabadas obtenidas mediante el nuevo proceso de curtido con titanio en comparación con los cueros obtenidos mediante curtición al cromo tradicional.

## 2. Materiales y métodos

Las pruebas experimentales con piel de ternera y de oveja se han llevado a cabo en un bombo a escala piloto (1 m de diámetro y 0,5 m de longitud). Las pieles de ternera, después del remojo, calero, descalcado y rendido; se dividen en dos hojas: una hoja se trata con piqué y curtición al cromo convencional, y la otra hoja se piqueta y se curte según el proceso innovador (los procedimientos se presentan en las Tablas 1 y 2).

Las pieles de oveja previamente piqueladas, después de las operaciones de despiqueado, rendido y desengrasado se dividen en dos hojas. Una hoja se procesa mediante piqué y curtición al cromo convencional, la otra hoja se piqueta y se curte según el proceso innovador (los procesos se describen en las Tablas 3 y 4).

Después del curtido, las pieles se procesan según los procesos de post-curtición

tradicionales hasta la obtención de piel para empeine de calzado.

Tabla 1. Pieles de ternera: procesos de píquél y curtición al cromo convencional (oferta: % sobre piel descarnada)

%	Producto	Operaciones y controles
50	Agua 20°C	
9	Cloruro sódico	control Bé [9-9.5]
0.6	Ácido fórmico (1:10 p/p)	Lentamente durante la rotación control pH [4.1-4.3]
0.8	Ácido Sulfúrico (1:20 p/p)	Lentamente durante la rotación control pH [2.9-3.1]
4.5	Sulfato básico de cromo	control sección
1	Acetato sódico	control pH [2.2-2.4]
4.5	Sulfato básico de cromo	control sección
50	Agua 40°C	
0.6	Agente basificante (MgO)	control pH [3.6-3.8]

Tabla 2 . Pieles de ternera: procesos de píquél y curtición con titanio innovativos (oferta: % sobre piel descarnada)

%	Producto	Operaciones y controles
50	Agua 20°C	
6	Cloruro sódico	control Bé [8-8.5]
1	Ácido fórmico (1:10 p/p)	Lentamente durante la rotación control pH [3.9-4.1]
1	Ácido Cítrico	Lentamente durante la rotación control pH [3.1-3.3]
0.8	Ácido Sulfúrico (1:20 p/p)	Lentamente durante la rotación control pH [2.1-2.3]
12	Titanil sulfato (TiO <sub>2</sub> 29%)	Adición específica* control sección
2.5	Agente basificante (MgO)	control pH [3.4-3.6]

\* El Titanil sulfato se añade mediante una tecnología específica del proceso patentado

Tabla 3. Pieles de oveja: Procesos de píquél y curtición al cromo convencional (oferta: % sobre el doble del peso píquél “based on doubled pickled weight”)

%	Producto	Operaciones y controles
50	Agua 20°C	
8	Cloruro sódico	Bé control [8.5-9]
0.8	Ácido fórmico (1:10 p/p)	Lentamente durante la rotación pH control [3.9-4.1]
1.2	Ácido Sulfúrico (1:20 p/p)	Lentamente durante la rotación control pH [2.3-2.5]
4.5	Sulfato básico de cromo	control sección
0.5	Acetato sódico	control pH [2.1-2.3]
4.5	Sulfato básico de cromo	control sección
50	Agua 40°C	
0.6	Agente basificante (MgO)	control pH [3.6-3.8]

Table 4. Sheep skins: steps of innovative pickle and titanium tanning process (oferta: % sobre el doble del peso píquél “based on doubled pickled weight”)

%	Producto	Operaciones y controles
50	Agua 20°C	
6	Cloruro sódico	control Bé [8-8.5]
1.2	Ácido fórmico (1:10 p/p)	Lentamente durante la rotación control pH [3.9-4.1]
1.5	Ácido Cítrico	Lentamente durante la rotación control pH [2.7-2.9]
0.2	Ácido Sulfúrico (1:20 p/p)	Lentamente durante la rotación control pH [2.1-2.3]
12	Titanil sulfato (TiO <sub>2</sub> 29%)	Adición específica* control sección
2.5	Agente basificante (MgO)	control pH [3.4-3.6]

\* El Titanil sulfato se añade mediante una tecnología específica del proceso patentado

Las pieles procesadas se caracterizaron según las principales propiedades mecánicas y técnicas. Los ensayos físicos se realizaron de acuerdo a las normas italianas (UNI 10594) de piel para empeine de calzado. La elongación y

la resistencia al desgarro se determinó según el método UNI-ISO 3377-2 usando un dinamómetro electrónico (Pegasil, Mod. Marte). Los resultados presentados son la media de tres determinaciones. La elongación y la rotura de flor se determinaron según el método UNI-ISO 3379 usando un lastómetro Pegasil Mod. EL-51E. Los resultados presentados son la media de tres determinaciones. La medida de la temperatura de contracción se llevó a cabo de acuerdo con el método de ensayo oficial IUP16 de la IULTCS. Las características técnicas fueron evaluadas por el personal experto de PO.TE.CO.

Los baños agotados después del proceso de curtición fueron muestreados, y se determinó su contenido en titanio y cromo a través de la técnica ICP-AES con un instrumento Perkin Elmer 400.

La distribución de cromo y de titanio en la sección de la piel curtida se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) junto con la técnica de dispersión de energía de rayos X (EDX) mediante el uso de un microscopio de barrido de electrones 5600 LV de JEOL.

#### Resultados y discusión

El innovador proceso de curtición con titanio se basa en el procedimiento específico de la adición de sulfato de titanilo, que permite una mayor penetración del agente de curtido en las fibras de colágeno. Los resultados de las propiedades mecánicas de los cueros en estado crust se indican en las Tablas 5 y 6 para las pieles de ternera y en las Tablas 7 y 8 para las pieles de oveja. Las pieles finales obtenidas por el innovador proceso de curtición con titanio se caracterizan por unas propiedades físicas comparables con las de las pieles curtidas al cromo mediante proceso convencional y que cumplen con los estándares requeridos para la piel para empeine de calzado de alta calidad.

Tabla 5. Elongación y resistencia al desgarro de la piel de ternera en crust

<i>Muestra</i>	<i>Grosor (mm)</i>	<i>Elongación (mm)</i>	<i>Fuerza (N)</i>	<i>Fuerza/grosor (N/mm)</i>
Curtición al cromo tradicional	1,52	35,09	115,0	75,9
Curtición innovadora con titanio	1,43	45,4	113	79,3

Tabla 6. Distensión y rotura de flor “Extension and load at grain crack” de la piel de ternera en crust

<i>Muestra</i>	<i>Distensión a la rotura (mm)</i>	<i>Fuerza en la rotura (N)</i>	<i>Distensión al estallido (mm)</i>	<i>Fuerza al estallido (N)</i>
Curtición al cromo tradicional	8,05	325,64	9,94	536,81
Curtición innovadora con titanio	7,30	149,5	11,28	415,8

Tabla 7. Elongación y resistencia al desgarro de la piel ovina en crust

<i>Muestra</i>	<i>Grosor (mm)</i>	<i>Elongación (mm)</i>	<i>Fuerza (N)</i>	<i>Fuerza/grosor (N/mm)</i>
Curtición al cromo tradicional	1,06	32,09	37,4	35,28
Curtición innovadora con titanio	0,95	46,8	27,3	28,9

Tabla 8. . Distensión y rotura de flor “Extension and load at grain crack” de la piel ovina en crust

<i>Muestra</i>	<i>Distensión a la rotura (mm)</i>	<i>Fuerza en la rotura (N)</i>	<i>Distensión al estallido (mm)</i>	<i>Fuerza al estallido (N)</i>
Curtición al cromo tradicional	8,15	186,5	10,94	324,5
Curtición innovadora con titanio	7,45	102,5	13,13	201,7

Los resultados de la valoración de las propiedades técnicas de las pieles en crust curtidas con titanio en comparación con los resultados de las pieles en crust curtidas al cromo se presentan en la Tabla 9 para las pieles bovinas y en la Tabla 10 para las pieles ovinas. Se observa que las pieles en crust obtenidas por el innovador proceso de curtición con titanio y las procesadas mediante el proceso de curtición al cromo convencional muestran propiedades técnicas muy similares. El alto valor de la capacidad de tinción de las pieles curtidas con titanio podría relacionarse con la curtición con titanio, la cual proporciona blancura a la piel como un color base mejorando el brillo y las propiedades de tinción.

Tabla 9. Propiedades técnicas de la piel de ternera en crust

<i>Propiedades técnicas</i>	<i>Curtición al cromo tradicional</i>	<i>Curtición innovativa con titanio</i>
Blandura	100	90
Plenitud	100	90
Debilitamiento estructural	100	100
Grano de flor	100	100
Capacidad tintórea	100	120

Tabla. 10. Propiedades técnicas de la piel ovina en crust

<i>Propiedades técnicas</i>	<i>Curtición al cromo tradicional</i>	<i>Curtición innovativa con titanio</i>
Blandura	100	80
Plenitud	100	90
Debilitamiento estructural	100	100
Grano de flor	100	100
Capacidad tintórea	100	110

El resultado de la temperatura de contracción de las pieles curtidas al cromo y con titanio se muestran en la Tabla 11 para las pieles bovinas y en la Tabla 12 para las pieles ovinas. Los resultados indican que se alcanzó una temperatura de contracción de 84 °C para las pieles bovinas en crust obtenidas mediante la curtición con titanio, y una temperatura de contracción más alta (90 °C) para las pieles ovinas en crust. Las temperaturas de contracción alcanzadas mediante la curtición con titanio, aunque son inferiores a las obtenidas en la curtición al cromo, se pueden considerar suficientemente altas y aceptables.

Tabla. 11. Temperatura de contracción de la piel bovina en crust

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura de contracción</i>
Curtición al cromo tradicional	103°C
Curtición innovadora con titanio	84°C

Tabla. 12. Temperatura de contracción de la piel ovina en crust

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura de contracción</i>
Curtición al cromo tradicional	105°C
Curtición innovadora con titanio	90°C

El contenido en titanio y cromo de los baños agotados de los procesos de curtición se presentan en la Tabla 13 para las pieles bovinas y en la Tabla 14 para las pieles ovinas. Los valores del titanio que permanece en el baño agotado de curtido son más bajos que los de cromo residual, por lo tanto, penetra una mayor cantidad de titanio en las fibras de colágeno.

Tabla. 13. Concentración del agente de curtición en los baños agotados de la piel bovina

Muestra	Agente de curtición (mg/l)
Curtición al cromo tradicional	5450
Curtición innovadora con titanio	2350

Tabla. 14. Concentración del agente de curtición en los baños agotados de la piel ovina

Muestra	Agente de curtición (mg/l)
Curtición al cromo tradicional	4640
Curtición innovadora con titanio	1520

La Figura 1 muestra las imágenes SEM de la sección transversal de la piel curtida con cromo de forma convencional y la distribución SEM-EDX del cromo. Se puede observar una buena compacidad de los haces de fibrillas y una penetración uniforme del cromo. En la Figura 2 se muestran las imágenes SEM de la sección transversal de la piel curtida con y la distribución SEM-EDX del titanio. Se puede observar una compacidad menor de los haces de fibrillas en comparación con el cuero curtido al cromo. Además, el titanio no se distribuye uniformemente a lo largo de la sección, se fija sobre todo en la superficie de la piel.

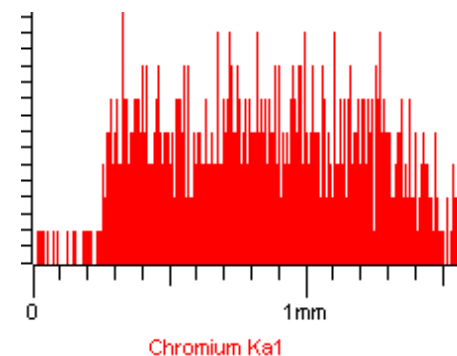
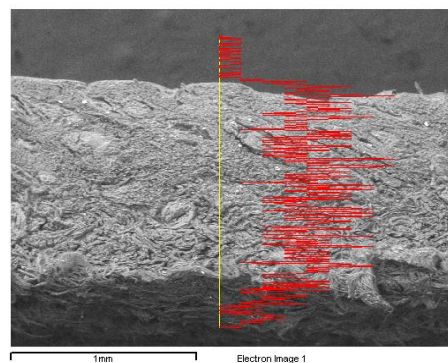


Fig. 1. Imágenes SEM y SEM-EDX de la sección transversal de la piel en crust curtida al cromo de forma convencional

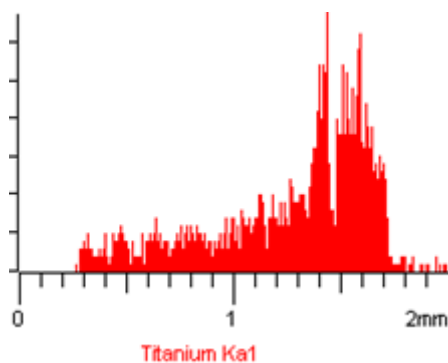
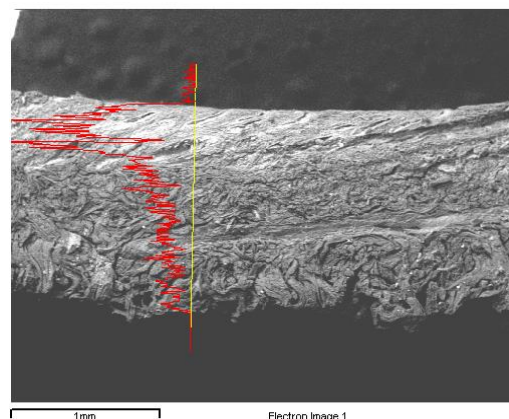


Fig. 2. Imágenes SEM and SEM-EDX de la sección transversal de la piel en crust curtida al con el método innovador de titanio de la piel en crust



**TRUMPLER ESPAÑOLA**

Creamos buena química

info@trumpler.es

www.trumpler.es



#### 4. Conclusiones

En el presente estudio, se evalúa un innovador procedimiento de curtición con titanio a escala piloto. Los resultados obtenidos indican claramente que el uso del titanio en el proceso de curtición de pieles para empeine de calzado proporciona cueros con propiedades químicas, físicas y funcionales comparables a los cueros curtidos al cromo de forma convencional y, además, las características de tintura de las pieles curtidas con titanio son mejores en comparación con las pieles curtidas al cromo. Las imágenes SEM y la distribución SEM-EDX para el titanio muestran una mayor fijación del titanio en la superficie de la piel. Por lo tanto, la metodología innovadora puede mejorar aún más, a pesar de que los resultados obtenidos en cuanto a la calidad de las pieles acabadas son satisfactorios.

En el proceso innovador de curtición con titanio, el uso de una menor cantidad de cloruro de sodio implica una reducción significativa de los cloruros en los baños finales, y el uso de sulfato de titanilo en lugar del sulfato doble de amonio utilizado evita la presencia de iones amonio en las aguas residuales, reduciendo la carga ambiental de los baños.

Los resultados son interesantes y fiables, ya que se han llevado a cabo a escala piloto, utilizando pequeños lotes de pieles, y por lo tanto, el proceso debe desarrollarse a escala semi-industrial para la validación de los resultados.

#### 5. Referencias

- [1] Dartsch P.C.; Kimmel R.; Schmahl F.W.; Germann H.P.; World Leather, 1998, 66-70
- [2] Mertz W.; J Am Coll Nutr, 1998, 17, 544-547
- [3] Costa M.; Environ Health Perspect, 1991, 92, 45 -52
- [4] Chambard P.; The chemistry and technology of leather, 1978, 2, 349-387
- [5] Sivakumar V., Jeyaraj K.; BTech Project Report, 1994
- [6] Napawon T.; Nawin V.; Tawatchai C.; Wiwut T.; Center of Excellence in Particle Technology, 2004