

Influencia de la recurtición con sintanes en la tintura del cuero

Olga Ballús

Ramón Palop

Laboratorio de Curtidos, Cromogenia Units, S.A. Barcelona. España.

oballus@cromogenia.com

Resumen

La recurtición con los denominados sintanes tiene como finalidad principal dar relleno y compacidad a las partes más vacías del cuero, pero al mismo tiempo tienen una gran influencia en la penetración, intensidad e igualación de tintura.

En el presente estudio, se parte de 11 tipos diferentes de productos sintanes, valorándose a partir del concepto de anionicidad, la capacidad de penetración de dos tipos de colorantes; uno de peso molecular medio y color marrón y otro de peso molecular alto y de color negro. Según las constituciones del colorante y del sintán hay una sinergia que determina la capacidad de penetración de cada colorante.

De otra parte, también se ha valorado colorimétricamente la Intensidad de color (L^*) por el lado flor de dichos colorantes, así como su distribución (igualación), mediante la medida de dispersión de ΔE (Color Total), respecto a un punto de referencia.

En todos los casos se constata que todos los recurtientes sintanes utilizados, mejoran la capacidad de penetración e igualación de los colorantes, respecto a la referencia sin recurrir.

Palabras clave: Recurtición, sintanes, penetración, igualación, tintura.

1. Introducción

Las estructuras químicas de todos los sintanes tienen en común los grupos sulfónicos, que se comportan como solubilizantes en los derivados de ácidos sulfónicos y fenólicos o formando parte del enlace entre grupos bencénicos contiguos en las denominadas sulfonas (ver estructuras). La visualización en la piel de estos grupos, tanto en el interior como en la superficie, nos da una valiosa información de la penetración del sintán así como de su distribución en la piel. También intentaremos relacionar la capacidad tintórea

tanto por lo que se refiere a la penetración del colorante como a su distribución superficial por el lado flor.

2- Parte experimental

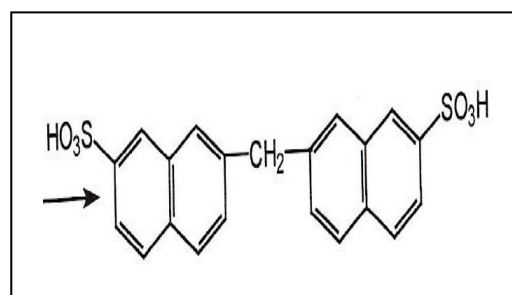
2.1. Productos utilizados

2.1.1 Sintanes

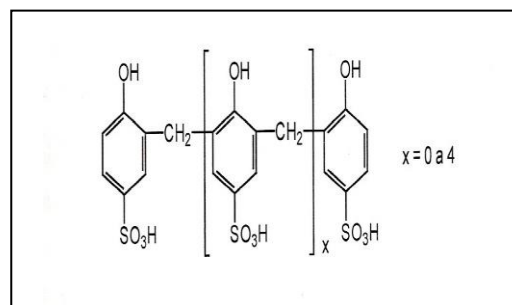
SINTAN N	NATURALEZA	ACIDE Z (mg KOH)	GRADO DE CONDENSACIÓN
1	Fenolsulfónico	5-10	ALTO
2	Fenólico	9-15	ALTO
3	Naftalen-Sulfona (90-10)	25-30	MEDIO
4	Fenólico	35-40	BAJO
5	Fenol-Protéico	1-5	ALTO
6	Fenol-Sulfona	60*65	MEDIO
7	Naftalen-sulfona (70-30)	85-90	MEDIO
8	Fenólico	80-85	ALTO
9	Fenol-Polímero	65-70	MEDIO
10	Difenilsulfona	13*15	MEDIO
11	Naftalensulfónico	1-5	BAJO

Tabla nº.1 Dentro de la complejidad de cada uno de los sintanes aplicados, podemos clasificarlos tres grupos químicamente diferenciados.

a) Sales derivadas de ácidos sulfónicos:



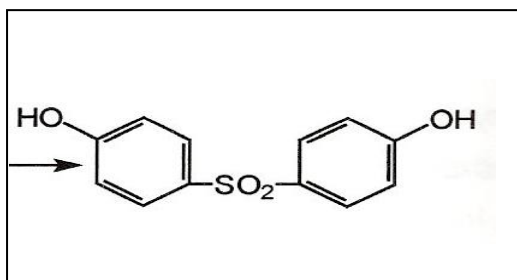
Estructura Naftalensulfónica (Sintán nº.11)



Estructura Fenol-sulfónica (Sintán nº.6)

Tienen una fuerte anionicidad, ya que cada núcleo aromático del condensado está unido a un grupo sulfónico.

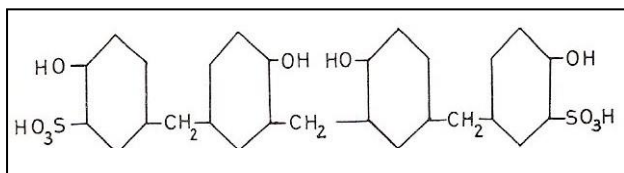
b) Derivados de Difenilsulfonas



Estructura Difenilsulfona (Sintán n°10)

Tienen baja anionicidad y buen poder curtierte.

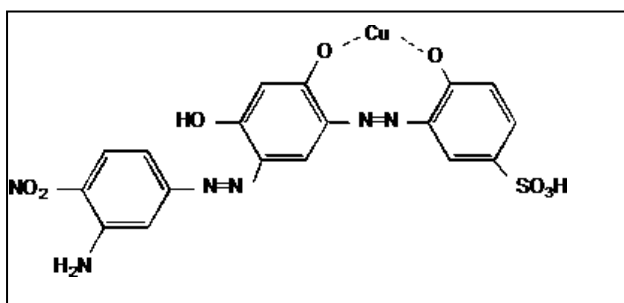
c) Derivados fenólicos



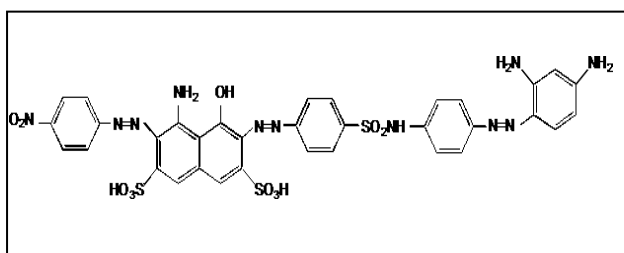
Estructura fenólica general

Tienen una anionicidad media y un poder curtierte variable, dependiendo del grado de condensación.

2.1.2. COLORANTES



Acid Brown 83 (C₁₈ H₁₁ Cu N₆ O₈ S Na), del tipo ácido diazo metalizado con Cu y un peso molecular de 557,5



-Acid Black 210 (C₃₄ H₂₇ N₁₁ O₁₁ S₃), del

tipo ácido triazo y con un peso molecular de 861.

2.2. SUBSTRATO CUERO

Se partió de cuero vacuno curtido al cromo y rebajado a 2 mm, se cruponó y se dividió en trozos de 15 x15 cm.

Se utilizaron tres trozos para cada ensayo; uno de ellos para las valoraciones de anionicidad y cada uno de los otros dos para las tinturas con Acid Brown 83 y Acid Black 210, respectivamente.

2.3 PROCESO APLICADO

Dosis sobre peso wet blue rebajado a 2 mm.

LAVADO

200% agua a 30° C

0,2% Ácido oxálico

0,2% Tensioactivo no iónico Rodar 30 min. Vaciar baño y lavar 10 min

RECURTICIÓN

100% Agua a 35° C

2 % Formiato sódico

Rodar 30 min. pH=4,4

5 % SINTAN (m.a.)

Rodar 60 min.

X% Bicarbonato sódico

Rodar 60 min. Ajustar pH=5,5. Corte uniforme

Vaciar baño y lavar 10 min.

(SACAR UN TROZO PARA VALORAR

ANIONIZACIÓN CON AZUL DE METILENO)

TINTURA-ENGRASE

60% Agua a 30°C

3% Acid Brown 83

Rodar 30 min

(UNTROZO)

3% Acid Black 210 (UN

Rodar 30 min

TROZO)

50% Agua a 60°C

10% Engrase sintético

Rodar 60 min.

1% Acido fórmico

Rodar 60 min

Vaciar baño y lavar 10 min

OPERACIONES MECÁNICAS

-Reposo en caballete durante 24 horas.

-Secar pinzadas, con aire a 45° C.

-Acondicionar y Ablandar.

Proceso 1

2.3.1. Anionicidad

Uno de los trozos se saca antes de teñir y engrasar, y en él se realiza una tintura con una disolución (2 g/L) de azul de metileno (colorante catiónico), valorando en ellos tanto la penetración del sintán (fig. n.º.1), como su distribución superficial (fig. n.º. 2). La metodología es la siguiente:

PREPARACIÓN DEL REACTIVO:

Se pesan 2 g. de AZUL DE METILENO, se empastan con 50 ml. de agua a 20° C, se añaden 100 ml. de alcohol isopropílico se agita y finalmente se enrasa a 1 litro con agua a 20°C.

TINTURA DE PIEL

Se corta una muestra de 4 x 1 cm. Se sumerge en un vaso de precipitados que contenga disolución de azul de metileno cubriendo el trozo de piel, se agita con una varilla durante 2 ó 3 minutos y se lava con agua hasta que salga limpia. Se saca la muestra y se puede observar la penetración y la distribución superficial.

En la fig. n.º.1, se observa como la referencia sin recurrir tiene un ligero color azul procedente de los restos de colorante.; mientras que en los trozos recurtidos existe una zona azul intensa, tanto por el lado flor como por carne y con mayor o menor penetración. En general se observa que las penetraciones por el lado carne, son mayores que por el lado flor, debido a que por este lado la estructura fibrosa es más abierta.

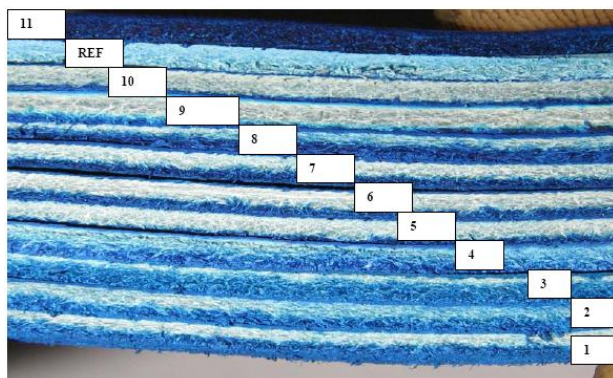


Figure 1. Penetración del sintán (tintura con azul de metileno)

Se han realizado fotografías individualizadas de cada uno de los sintanes y sobre ellas se ha valorado la penetración mediante su observación al microscopio y medición de la parte coloreada; tanto por el lado flor como por carne; en la Tabla n.º.2 damos los valores, así

como la penetración total (suma de las dos) y la intensidad de color (L*).

Tabla n.º.2. Influencia del sintán en el grado de penetración (%) e intensidad (L*) de la parte aniónica.

SINTAN #	LADO FLOR (%)	LADO CARNE (%)	PENETRACIÓN TOTAL (%)	INENSIDAD COLOR (L*)
1	11	30	41	34.5
2	18	30	48	38.1
3	16	75	91	37.4
4	16	70	86	35.7
5	10	20	30	31.5
6	11	33	44	28.0
7	15	35	50	27.9
8	20	40	60	32.2
9	8	16	24	37.0
10	5	15	20	30.1
REF				53.9
11	15	85	100	29.9

Por lo que respecta a la distribución superficial por el lado flor, en la fig.n.º.2 se puede observar la intensidad de color (L*). Destaca el n.º.11, por su fuerte anionicidad y total penetración, seguido del n.º.3 y n.º.4, también con buenas penetraciones, pero menor anionicidad (intensidad del azul).

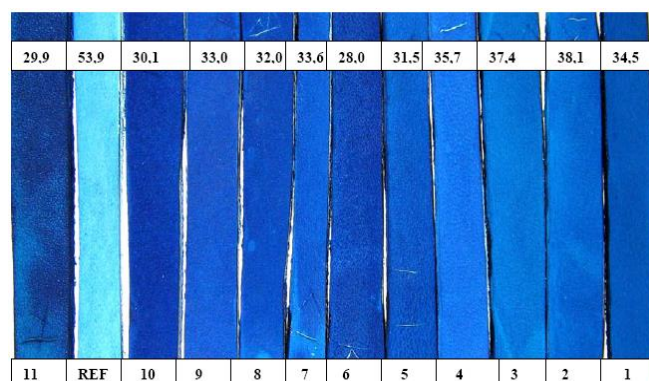


Fig n.º.2. Distribución del sintán por el lado flor (tintura con azul de metileno)

2.3.2. Tintura

La interacción de las estructuras químicas, así como el peso molecular de sintanes y colorantes, nos definirán su comportamiento tanto desde el punto de vista de penetración como de distribución superficial sobre el lado flor.

Acid Brown 83

Siguiendo el proceso n.º.1, uno de los trozos se tiñó con Acid Brown 83 y de manera análoga a la realizada con el azul de metileno, se valoró la penetración (fig. n.º.3) y su distribución (fig. n.º.4).

En la Tabla n.º.3, presentamos los valores correspondientes a las penetraciones por el lado flor, lado carne y penetración total (suma de las anteriores), la cuantificación del porcentaje de penetración, se ha realizado teniendo en cuenta que en algunos sintanes hay una cierta irregularidad de dicha penetración en las distintas zonas de la piel, e incluso dentro de la misma probeta cortada para controlar, dependiendo de la estructura de la piel y de la capacidad del sintán para retener en superficie o “filtrar” el colorante. En dichos sintanes (n.º.7, n.º.10 y n.º.5) se ha tomado un valor medio.

Hemos establecido un “Factor de penetración” que es el cociente entre la penetración del colorante y la penetración de la parte aniónica. Los valores más bajos, significa una igual penetración de ambos, en el caso del n.º.11, n.º.3 y n.º.4 con una penetración total y en el n.º.8 y n.º.1 con una penetración parcial; los valores altos, significa que hay una mucha mayor penetración del colorante de la esperada por su anionicidad (n.º.9, n.º.10 y n.º.5). of penetration has been quantified bearing in mind that some syntans penetrate the different hide areas irregularly –even in the same test tube cut for control. Penetration also depends on the structure of the hide and on the syntan’s ability to retain the dye on the surface or “filter” it). A medium value was selected for syntans 7, 10 and 5.

A “penetration factor” –i.e. the ratio between dye penetration and anionic penetration– was established. Low values suggest equal penetration of both (total penetration with syntans 11, 3 and 4, and partial penetration with syntans 8 and 1). High values suggest a much higher dye penetration than that expected from anionic penetration (syntans 9, 10 and 5).

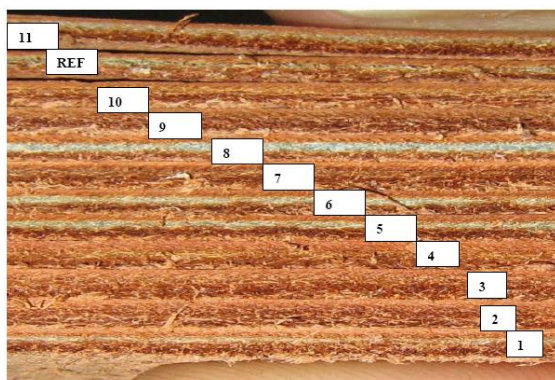


Fig. n.º.3. Penetración del colorante (Acid Brown 83)

SYNTA N#	GRAIN SIDE (%)	FLESH SIDE (%)	TOTAL PENETRATION (%)	PENETRATION FACTOR	COLOR INTENSITY (L*)
1	21	60	81	1.97	57.24
2	30	70	100	2.08	55.30
3	30	70	100	1.09	53.70
4	30	60	90	1.04	49.73
5	25	42	67	2.20	49.92
6	25	40	65	1.40	54.54
7	27	50	77	1.54	60.13
8	20	40	60	1.00	53.41
9	30	70	100	4.16	54.83
10	30	60	90	4.50	57.26
REF	23	40	63		41.13
11	15	85	100	1.00	48.56

Tabla n.º.3. Influencia del sintán en el grado de penetración (%) e intensidad (L*) (Acid Brown 83).

Todos los sintanes tienen igual o una mayor penetración que la que correspondería a su penetración aniónica, y la referencia (sin recurrir) tiene una penetración del 63%.

Por lo que respecta a la distribución superficial del colorante por el lado flor, en la fig. n.º.4 se puede apreciar como la Referencia tiene la mayor intensidad de color (mínimo valor de L*=41,13); la mayor intensidad de color de los sintanes corresponde al n.º.11 (L*=48,56), la menor intensidad corresponde al n.º.7 (L*=60,13), el resto de los sintanes tienen intensidades similares, variando algo su tonalidad entre el rojo y amarillo.

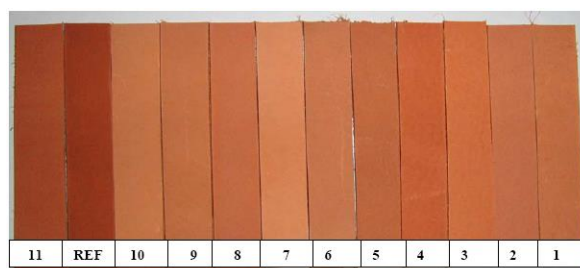


Fig. 4. Distribución por el lado flor del Acid Brown 83

Para valorar la **uniformidad de tintura**, se midió el color total E* en el centro del trozo de piel y en 6 puntos diferentes, a menores valores ▲E* mejor es la uniformidad de tintura.

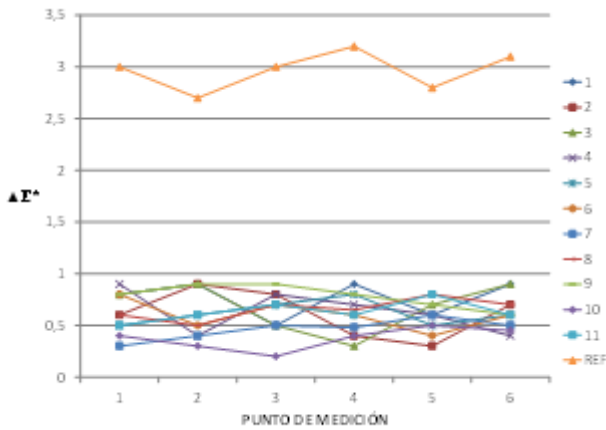


Fig. n°5. Uniformidad de Color del Acid Brown 83

Todos los syntanes mejoran la uniformidad del color respecto a la referencia y entre los diferentes syntanes, los n°7 y n°10 (derivados de hidroxifenilsulfona) son los más uniformes, seguido del n°8 (fenólico de peso molecular alto)

Acid Black 210

Siguiendo el proceso n°1, uno de los trozos se tiñó con Acid Black 210 y de manera análoga a la realizada con el Acid Brown 83, se valoró la penetración (fig. n°6) y su distribución (fig. n°7), así como su intensidad de color (L*), por el lado flor.

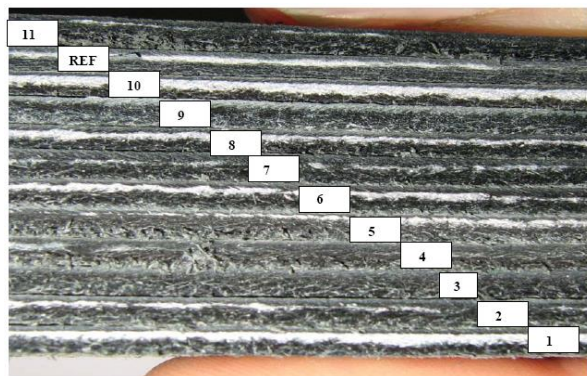


Fig n° 6. Penetración del colorante (Acid Black 210)

Todos los syntanes tienen una penetración mucho mayor por el lado carne, y el factor de penetración más alto corresponde al n°9 (4,1), seguido del n°5 (2,60) y del n°10 (2,25). Los menores factores de penetración corresponden al n°11 (1,0), n°3 (1,09) y n°4 (1,04). Por lo que respecta a la uniformidad en la penetración, hemos de añadir al n°10; n°7 y n°5 (los menos uniformes en el Acid Brown 83) el n°6 y n°4, al teñir con Acid Black 210

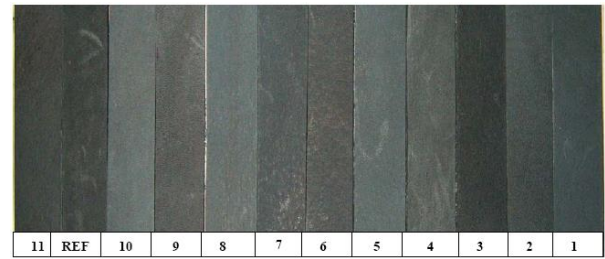


Fig.. n°7. Influencia del syntán en la distribución del colorante (Acid Black 210)

SINTÁN	LADO FLOR (%)	LADO CARNE (%)	PENETRACIÓN Total (%)	FACTOR DE PENETRACIÓN	COLO R (L*)
1	5	60	65	1,58	36,07
2	10	80	90	1,87	34,53
3	30	70	100	1,09	28,54
4	30	60	90	1,04	34,39
5	8	72	80	2,60	35,08
6	10	50	60	1,36	30,50
7	20	80	90	1,80	30,49
8	15	60	75	1,25	34,78
9	20	80	100	4,1	32,22
10	5	40	45	2,25	35,07
REF	10	50	60		28,14
11	30	68	98	1,0	28,32

Table 3. Syntan influence on degree of penetration (%) and intensity (Acid Black 210)

La mayor intensidad corresponde a la Referencia (L*= 28,14), seguido del n°11 (L*= 28,32). Para valorar la uniformidad de tinte se midió la variación de L* (Luminosidad; eje blanco-negro); dado que desde el punto de vista colorimétrico, las variaciones de color del negro son más significativas que la variación de color total (E*), el cual incluye las variables de los ejes cromáticos.

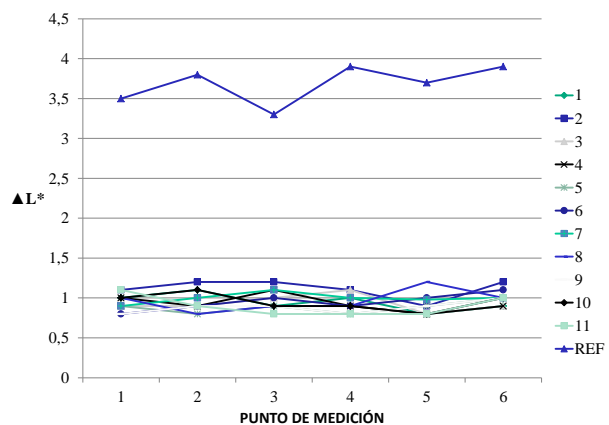


Fig. n° 8. Uniformidad de color con el Acid Black 210

Los ΔL^* en la referencia (sin sintán) son mayores que en las pieles recurtidas; por tanto la recurtición con sintán mejora la uniformidad del color.

2.3.3. Resumen de las propiedades tintóreas.

a) Penetración

1-Los factores de penetración de ambos colorantes son similares; pero hay una diferencia significativa entre ellos, el Acid Brown 83 tiene una mejor capacidad de “difusión” de forma que aún en el caso de no haber una penetración total siempre tiñe débilmente el centro de la piel, el Acid Black 210, donde termina su penetración queda de color blanco. (Comparar Fig.nº.3 y nº.6).

2-Los factores de penetración bajos, corresponden a estructuras naftalen ó fenolsulfónicas (nº.11, nº.3 y nº.4), tal como se puede ver en la figura nº.9, donde las penetraciones del azul de metileno, coincide con las de ambos colorantes siendo en todas del 100%.



Fig.nº 9.Relación entre anionicidad y penetración de los colorantes. (Sintán nº.11)

3-Los factores de penetración altos (recurtiente nº.9), muestran una penetración de los colorantes mucho mayor de la esperada, por la penetración de su parte aniónica y corresponde al sintán fenol-polimérico (fig. nº.10).



Fig.nº 10.Relación entre anionicidad y penetración de los colorantes. (Sintán n. 9)

En ambos colorantes se puede observar en el corte de la piel, un color más claro por flor y por carne (que corresponde a la parte aniónica del sintán), y un color más intenso en el centro que corresponde a la parte no anionizada y a la cual ha tenido acceso el colorante a través de la red interfibrilar.

4 -Hay sintanes en los que el factor de penetración bajo (recurtiente nº.8), significa

una penetración media en el azul de metileno y en ambos colorantes



Fig.nº 11.Relación entre anionicidad y penetración de los colorantes (Sintán nº.8)

5-La uniformidad de penetración está influenciada por una parte por la estructura de la piel, y dentro de la misma piel por la diferente compacidad de las fibras, en sus diversas zonas; de manera que un mismo sintán, puede rellenar físicamente mayores espacios y facilitar la penetración del colorante en esta zona. De otra parte el Acid Black 210, al tener un mayor tamaño de molécula que el Acid Brown 83, tiene mayor dificultad de penetración en las mismas condiciones de sintán y estructura física, de forma que además de los sintanes nº.10, nº.7 y nº.5, que penetran irregularmente en el Acid Brown 83 hay que añadir algunos más como nº.6 y nº.4 en el Acid Black 210. (Fig. nº 10).

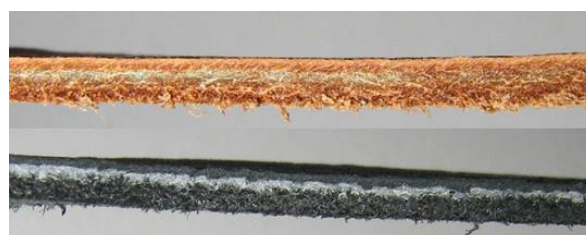


Figure 12. Penetración irregular del Sintán nº.7

b) Intensidad

1-El sintán nº.11, tiene la máxima anionicidad en superficie ($L^*= 29,9$) y la máxima intensidad de tintura en superficie en ambos colorantes, después de la referencia, con valores de $L^*= 48,56$ para el Acid Brown 83 y $28,32$ para el Acid Black 210.

2-El sintán nº.10, tiene una fuerte anionicidad en superficie ($L^*= 30,1$) y una intensidad de color muy baja en ambos colorantes; $L^*= 57,26$ para el Acid Brown 83 y $L^*= 35,07$, para el Acid Black 210.

3-El resto de los sintanes se comportan de una manera intermedia en la relación entre sus valores de anionicidad e intensidad de color.



REPELAN PSH-200 POLÍMERO HIDROFUGANTE

- ▲ Especialmente diseñado para cueros hidrofugados con altos requerimientos en el test Maeser.
- ▲ Se fija con curtientes minerales.
- ▲ Tinturas igualadas.
- ▲ Tacto agradable y excelente plenitud.



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

Farell, 9 - 08014 Barcelona (Spain)
Tel. (34) 93 432 94 00
Fax (34) 93 422 60 14
E-mail: cromogenia@cromogenia.com
www.cromogenia.com

c)Uniformidad

Todos los sintanes mejoran la uniformidad de tintura en ambos colorantes respecto a la piel sin sintán.

3-CONCLUSIONES

3.1. Si la penetración de la parte aniónica es total, controlada con azul de metileno, se puede asegurar que la penetración de los colorantes también será total.

3.2. Puede suceder que la penetración de la parte aniónica no sea total, pero sí la del colorante, dependiendo del peso molecular del colorante y de la estructura de la piel.

3.3. Las estructuras de sintán tipo nº.11 (sal de ácido naftalensulfónico), permiten obtener una total penetración de los colorantes y a la vez que la máxima intensidad de color.

3.4. La optimización de una tintura, vendrá dada por la elección de los sintanes que den lugar a una buena penetración (nº.11), una máxima intensidad (nº.11) y una buena uniformidad (nº.7; nº.8 y nº.10).

BIBLIOGRAFÍA

(1)-J.M. Morera. Química Técnica de Curtición; pg. 175; Escuela Superior de Tenerife (Igalada).2003

(2)-J. Soler. Procesos de curtición; pg. 177; Escuela Superior de Tenerife (Igalada).2002

(3)-R. Palop; J. Parareda; O. Ballús. Estudio aplicativo de los recurtientes sintéticos. Parte I. AQEIC (Nº 1; Enero-Feb-Marzo) 2008

(4)-R. Palop; J. Parareda; O. Ballús. Estudio aplicativo de los recurtientes sintéticos. Partes II; III y IV.

NOTA

**Los productos utilizados corresponden a la gama de Cromogenia Units S.A.: Sintán nº.8 = RETANAL BW
Sintán nº.10 = RETANAL SUL Sintán nº.11 = RETANAL A-4.**