

EFFECTO DEL ENGRASE EN LAS CARACTERÍSTICAS DE CONFORT DE LA PIEL. Parte I: Compresibilidad y blandura de la piel.

A M Manich¹, J Barenys², L Martínez², J Lloria¹, A Marsal¹

¹ Instituto de Química Avanzada de Cataluña IQAC-CSIC, Barcelona

² TRUMPLER Española S. A., carrer Llobateres 15, Barberà del Vallès

RESUMEN:

La confortabilidad de los artículos de cuero es un aspecto esencial que hace que el usuario final se decante por este material en lugar de otros materiales alternativos. Esta confortabilidad depende en gran medida de las propiedades físicas, mecánicas y organolépticas de las pieles acabadas con las que se confeccionarán los artículos manufacturados. De entre las operaciones de postcurtición es el engrase, junto con la recurtición, el que desempeña una gran influencia en las propiedades de los artículos de cuero.

En este trabajo se estudia la influencia de diversos tipos de agentes engrasantes sobre diferentes propiedades que afectan a la confortabilidad de los artículos de cuero manufacturados. El trabajo experimental se ha efectuado en la planta piloto de Trumpler Española S. A., a partir de piel vacuna wet-blue de procedencia Irlanda rebajada a un espesor 1.2-1.4 mm. Después de un lavado, recromado y neutralización, las pieles han sido recurtidas y teñidas mediante un proceso convencional y a continuación han sido engrasadas utilizando nueve engrasantes comerciales suministrados por la empresa. Se ha aplicado un 7 % de materia activa (sobre peso rebajado). En aquellos agentes engrasantes que lo requerían se ha efectuado una fijación final con cromo. Después de un lavado final, se ha separado una parte de cada una de las pieles tratadas y, la otra ha recibido un acabado ligero según receta convencional evaluando la compresibilidad y blandura de ambas.

Laparte central de las hojas se han engrasado con la misma combinación de Triglicéridos de colza sulfitado y polímero graso TCSi/PGR para obviar las diferencias entre hojas y los componentes característicos de los agentes engrasantes utilizados han sido los siguientes:

- Lecitina de soja LES
- Triglicéridos de colza sulfitados TCSi
- Polímero acrílico (hidrofugante) ACR
- Polímeros grasos (sarcosinatos) PGR

- Triglicéridos de colza sulfatados TCSa
- Éster fosfórico ESF
- Parafina C14 C14
- Parafina sulfonada PSn
- Aceite de pescado sulfitado PSi

Se ha determinado la compresibilidad y blandura (softness) de las pieles siguiendo las Normas IUP52 y EN ISO 17235 (IUP 36) tanto en estado “crust” como acabadas.

Del análisis de resultados se agrupan tratamientos con efectos similares y se identifican los efectos característicos de cada grupo sobre la compresibilidad y blandura de la piel, incluyendo el efecto del acabado sobre estos parámetros.

Palabras Clave: Engrase, compresibilidad, recurtición, polímero engrasante.

INTRODUCCIÓN

La confortabilidad de los artículos de cuero es un aspecto esencial que hace que, el usuario final, prefiera este material, en lugar de otros que se presentan como alternativos en artículos destinados al calzado o la confección. Esta confortabilidad depende en gran medida de las propiedades físicas, mecánicas y organolépticas de las pieles acabadas con las que se confeccionarán los artículos manufacturados (1).

De entre las operaciones de postcurtición, el engrase, junto con la recurtición, es uno de los tratamientos que tiene mayor influencia en las propiedades de los artículos de cuero, en particular, de aquellas relacionadas con el tacto (2, 3).

Este trabajo es el primero de una serie en la que se estudiará la influencia de diversos tipos de agentes engrasantes sobre diferentes propiedades que afectan a la apreciación de la confortabilidad de los artículos de cuero manufacturados.

De entre las características que influyen en la confortabilidad de la piel, una de ellas es su comportamiento a los esfuerzos de compresión. La compresibilidad permite valorar características como “plenitud”, deformabilidad a compresión, y la capacidad de recuperación de sus dimensiones originales al cesar el esfuerzo de compresión al que ha sido sometido (4).

Una segunda característica muy relacionada con la confortabilidad de la piel es la blandura de la misma, característica que depende de la facilidad con que puede deformarse, su ductilidad y la capacidad de adaptarse a nuevas configuraciones, como respuesta a los distintos esfuerzos uniaxiales o multiaxiales a que puede ser sometida, además de la capacidad de recuperación de sus dimensiones originales al cesar los esfuerzos aplicados sobre ella (5, 6).

Los agentes de engrase actúan como lubricante entre las microfibrillas de colágeno, facilitando el desplazamiento relativo de las mismas al ser sometidas a un esfuerzo, y el retorno a la posición inicial cuando cesa dicho esfuerzo.

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de distintos agentes engrasantes y del tratamiento de acabado en las características de blandura y compresibilidad de la piel tal como pueden medirse utilizando procedimientos normalizados de medida.

MATERIALES

El trabajo experimental se ha efectuado en la planta piloto de Trumpler Española S.A. Se han utilizado cinco hojas de piel vacuna wet-blue de procedencia Irlanda, rebajadas a un espesor de 1.2-1.4 mm. Después de un lavado, recromado y neutralización, las pieles se han recurtido y teñido siguiendo un proceso convencional y, a continuación, se han engrasado con nueve agentes engrasantes de distinta composición química, suministrados por Trumpler Española S.A., aplicando además, en cada hoja, el mismo engrase de referencia, para utilizar los resultados obtenidos como elemento que permita comparar el efecto de los distintos agentes de engrase pudiendo compensar las diferencias atribuibles a las diferencias de sustrato.

Las hojas se han dividido en tres zonas de tamaño similar, perpendiculares a la espina dorsal. Así, de cada hoja, se han separado tres zonas (superior, central e inferior). El engrase

de referencia se ha aplicado a la zona central de las cinco hojas por ser la más próxima a las zonas superior e inferior que han sido engrasadas con otros agentes engrasantes, facilitando la comparación del efecto de estos agentes engrasantes entre sí. Las zonas centrales han permitido también caracterizar las diferencias de compresibilidad y blandura que puedan atribuirse al hecho de tratarse de hojas (pieles) distintas. La parte inferior de la última hoja no ha sido engrasada, disponiendo así de un ensayo en blanco con el que poder estimar el efecto del tratamiento de engrase en los parámetros relacionados con el tacto de la piel.

El engrase se ha efectuado aplicando un 7 % de materia activa sobre peso rebajado de la piel. En aquellos agentes engrasantes que lo requerían, se ha efectuado una fijación final con cromo. Después de un lavado final, se ha separado una parte de cada una de las pieles tratadas de las que, una vez secas, se han determinado las características de compresibilidad y blandura de la piel. La otra parte ha recibido un ligero acabado según receta convencional, para poder determinar el efecto de esta operación en la compresibilidad y blandura de la piel.

Los componentes característicos de los agentes de engrase que han sido utilizados son los siguientes:

- Lecitina de soja LES
- Triglicéricos de colza sulfitados TCSi
- Polímero acrílico ACR
- Polímero graso PGR
- Triglicéridos de colza sulfatados TCSa
- Éster fosfórico ESF
- Parafina C14 C14
- Parafina sulfonada PSn
- Aceite de pescado sulfitado PSi

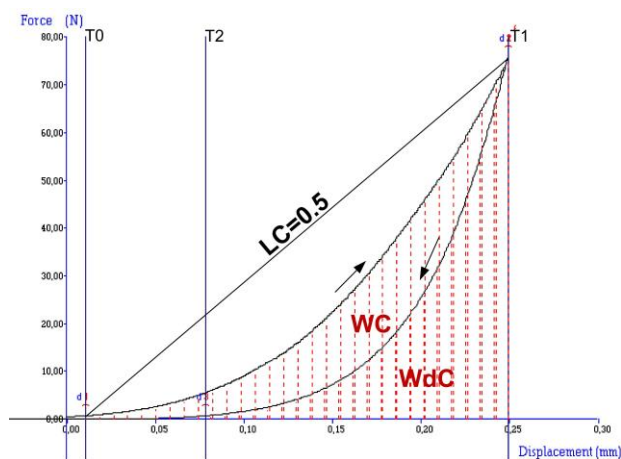
El engrase de referencia que se ha aplicado a la zona central de cada una de las cinco hojas, está formado por una combinación de triglicéridos de colza sulfitados y polímero graso (TCSi/PGR).

MÉTODOS

Blandura: La blandura BL de la piel se ha determinado mediante el aparato ST 300 siguiendo la norma EN ISO 17235 (IUP 36), en la que se mide la deflexión inducida en una piel que se ha sujetado entre mordazas, en forma de corona circular de 25 mm de

diámetro interior, en cuyo centro se aplica una carga que deforma la piel hasta alcanzar el equilibrio. Cuanto mayor es la deflexión inducida, mayor es la blandura de la piel que se expresa en mm de deflexión.

Compresibilidad: La compresibilidad de la piel se ha determinado en dinamómetro MTLQ fabricado por la empresa Stable Micro Systems siguiendo la Norma IUP52 (4) que consiste en la aplicación de un cilindro de acero de 14 ± 0.1 mm de diámetro a 6 mm/min desde 0.75 a 75 N. Las gráficas obtenidas en el ensayo de compresión son similares a las que se presentan en la Figura 1, en la que la curva superior presenta la carga inducida por el cilindro de compresión al penetrar a 6 mm/min en la piel hasta alcanzar 75N y, la curva inferior, la carga registrada en el dinamómetro, al retirarse el cilindro de compresión a la



misma velocidad.

Figura 1: Curva de compresión-descompresión de la piel obtenida en dinamómetro MT-LQ siguiendo norma IUP 52, para la determinación de la compresibilidad, energía de compresión WC y de descompresión WdC, y linealidad de compresión LC, en la que se indica el espesor inicial T0 medido a 0.75 N, el espesor comprimido bajo 75 N T1 y el espesor en descompresión T2 a 0.75 N.

Del registro de las curvas de compresión-descompresión/desplazamiento que proporciona el dinamómetro MT-LQ se obtienen los siguientes resultados:

- T0 (mm): Espesor inicial de la piel bajo una carga de 0.75 N
- T1 (mm): Espesor de la piel bajo una carga de 75 N
- T2 (mm): Espesor de la piel en descompresión bajo una carga de 0.75 N

- WC (N mm): Trabajo de compresión de 0.75 a 75 N
- WdC (N mm): Trabajo de descompresión de 75 a 0.75 N

Con estos datos se obtienen los parámetros que caracterizan el comportamiento de las pieles a compresión, siguiendo el procedimiento de análisis desarrollado por Kawabata (7):

- Compresibilidad
 $CO = 100 \times (T_0 - T_1) / T_0$
- Linealidad de compresión
 $LC = WC / [75 \times (T_0 - T_1)]$, (LC = 0.5 indicaría un material con comportamiento perfectamente elástico)
- Recuperación de compresión
 $RC = WdC / WC$
- Elasticidad de compresión
 $EC = 100 \times (T_2 - T_1) / (T_0 - T_1)$

Densidad aparente: La densidad aparente DA de cada muestra tratada se ha medido según la norma ISO2420:2002 (IUP 5), utilizando una muestra troquelada circular de 75 mm de diámetro sobre la que se ha determinado su masa y su espesor siguiendo la norma ISO2589:2002 (IUP 4). Los resultados de densidad aparente se expresan en g/cm³.

Los valores de blandura y compresibilidad se han medido tanto en las pieles en “crust” antes del acabado, para estimar el efecto de los distintos agentes engrasantes en esta situación, como en las pieles después del acabado, para valorar la influencia de este tratamiento en la compresibilidad, blandura y densidad aparente de la piel.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 presenta los valores medios de los resultados experimentales de los ensayos de compresión, obtenidos a partir de los datos proporcionados por el dinamómetro MTLQ (compresibilidad CO, recuperación de compresión RC, linealidad de compresión LC y elasticidad inmediata de compresión EC); los resultados de blandura proporcionados por el Softness tester ST 300 BL y los valores de densidad aparente DA, ordenados de acuerdo con el plan experimental, agrupados por hojas (pieles) y agentes de engrase aplicados a cada una de ellas. La zona central de cada hoja ha sido engrasada con el mismo engrase de referencia REF (mezcla de TCSi/PGR) y la parte inferior de la hoja 5 no ha sido engrasada, la cual se indica como NO. Los

resultados de cada tratamiento se han medido en “crust” C antes de acabar y después de acabado F.

Tabla 1: Resultados de blandura BL (Softness tester), compresibilidad CO, linealidad LC, recuperación RC y elasticidad EC de compresión obtenidos en el dinamómetro MT-LQ, y densidad aparente DA, de las pieles tratadas con distintos agentes de engrase según estado (antes de acabado C en “crust” y después de acabar F). Si ha sido necesaria una fijación final con cromo se añade Cr.

Agente engrasante	Estado	BL (mm)	CO (%)	LC	RC	EC (%)	DA (g/cm ³)
<u>Piel 1:</u>							
Lecitina de soja:	C	3,26	21,8	0,332	0,524	69,1	0,641
LES	F	2,89	23,3	0,274	0,532	65,2	0,644
Referencia:	C	3,26	24,6	0,291	0,561	72,9	0,614
TCSi/PGR	F	2,72	23,9	0,216	0,570	79,3	0,659
Triglicérido de colza sulfitado:	C	3,25	22,7	0,308	0,542	72,9	0,640
TCSi	F	2,77	21,3	0,231	0,542	80,5	0,689
<u>Piel 2:</u>							
Polímero acrílico:	C	3,11	23,2	0,286	0,533	70,4	0,611
ACR	F	2,69	18,1	0,312	0,586	69,6	0,670
Polímero acrílico + fijación Cromo:	C	3,00	22,2	0,300	0,549	69,1	0,592
ACR Cr	F	2,69	17,7	0,314	0,597	72,2	0,603
Referencia:	C	3,10	25,0	0,237	0,508	78,4	0,629
TCSi/PGR	F	2,89	21,0	0,292	0,577	69,2	0,651
Polímero graso:	C	2,88	23,8	0,246	0,506	79,3	0,637
PGR	F	2,68	19,6	0,290	0,590	69,9	0,678
Polímero graso + fijación Cromo:	C	2,66	23,6	0,270	0,541	62,4	0,654
PGR Cr	F	2,44	21,5	0,265	0,587	67,4	0,657
<u>Piel 3:</u>							
Triglicéridos de colza sulfatados:	C	2,99	19,3	0,327	0,584	71,5	0,598
TCSa	F	2,87	17,6	0,312	0,592	71,1	0,669
Referencia	C	3,53	24,1	0,305	0,527	66,6	0,588
TCSi/PGR	F	2,94	21,6	0,286	0,556	65,1	0,670
Éster fosfórico:	C	3,09	21,0	0,315	0,529	66,7	0,632
ESF	F	3,09	21,0	0,270	0,543	60,0	0,653
<u>Piel 4:</u>							
Parafina C ₁₄ :	C	3,14	21,4	0,302	0,581	71,8	0,608
C14	F	2,92	22,7	0,271	0,599	66,2	0,597
Referencia	C	3,09	20,6	0,314	0,561	68,7	0,634
TCSi/PGR	F	2,91	21,7	0,285	0,559	66,4	0,666
Parafina	C	3,02	19,4	0,319	0,554	69,4	0,605

sulfonada:							
PSn	F	2,79	20,0	0,274	0,581	64,6	0,613
Piel 5:							
Aceite de pescado sulfitado:							
PSi	F	3,13	17,1	0,316	0,595	68,5	0,699
Referencia	C	3,28	24,2	0,291	0,529	65,0	0,588
TCSI/PGR	F	2,70	20,5	0,286	0,573	66,9	0,649
Sin engrase:	C	2,32	17,8	0,328	0,666	76,3	0,621
NO	F	2,08	15,6	0,313	0,697	79,2	0,650

Para valorar el efecto del agente engrasante en las características de compresibilidad, blandura y densidad aparente de la piel, obviando el efecto introducido por las diferencias que puedan atribuirse a la heterogeneidad del sustrato, es decir, al hecho de haber sido aplicados en pieles (hojas) distintas, se ha analizado la variación porcentual de estas características en relación con las de la muestra de piel no engrasada (zona inferior de la hoja 5).

El efecto del engrase en una determinada propiedad de la piel, se calcula por suma de dos componentes: el primer componente valora la diferencia inducida en esta propiedad entre la zona engrasada de la piel i , X_i , y la zona central de dicha piel i engrasada con el engrase de referencia X_{refi} :

Componente 1 del efecto de un engrase sobre una propiedad $X_1 = X_i - X_{refi}$

el segundo, se atribuye a la diferencia que se observa en el valor de esta propiedad en el engrase de referencia aplicado a la piel 5 (zona central) X_{ref5} , y el valor de esta propiedad en la zona inferior no engrasada de esta piel X_{NO} :

Componente 2 del efecto de un engrase sobre una propiedad $X_2 = X_{ref5} - X_{NO}$

Las diferencias atribuibles únicamente a la piel, se estimarían por diferencia entre los

valores de esta propiedad medida en la zona central de las distintas pieles a las que se ha aplicado el engrase de referencia. Por consiguiente el efecto atribuible a la piel i en relación con la piel 5 se estimaría como sigue:

Componente 3 del efecto de la piel i en relación con la piel 5, $X_3 = X_{refi} - X_{ref5}$

Para aislar únicamente el efecto del engrase sobre las respuestas en relación con la piel no engrasada, se considera la suma de los dos primeros componentes, expresando la variación observada en porcentaje respecto al valor de esta propiedad para la zona no engrasada:

$$\Delta X (\%) = 100 \times [(X_i - X_{refi}) + (X_{ref5} - X_{NO})] / X_{NO}$$

Aplicando este cálculo, se ha determinado la variación porcentual en las características de compresibilidad, blandura y densidad aparente en relación con los valores obtenidos sobre la piel no engrasada, considerando por un lado las pieles antes de acabar (en "crust") y, por otro, los de las pieles ya acabadas, en relación con los respectivos valores de la piel no engrasada antes y después de acabar. La Tabla 2 presenta los resultados de las variaciones porcentuales atribuidas al efecto de los agentes engrasantes en relación con la piel no engrasada.

Tabla 2: Incrementos porcentuales en compresibilidad CO, recuperación RC, linealidad LC y elasticidad LC de compresión, así como blandura BL y densidad aparente DA de la piel, por efecto de distintos agentes de engrase, en relación con la piel no engrasada, según estado (antes C y después F del acabado). Si ha sido necesaria una fijación final con cromo se añade Cr.

Agente engrasante	Estado	$\Delta BL(\%)$	$\Delta CO(\%)$	$\Delta LC(\%)$	$\Delta RC(\%)$	$\Delta EC(\%)$	$\Delta DA(\%)$
Piel 1:							
Lecitina de soja:	C	41,56	20,54	1,13	-26,11	-19,92	-0,97
	F	38,04	27,87	9,75	-23,20	-33,41	-2,46

LES							
Triglicérido de colza sulfitado:	C	41,13	25,65	-6,10	-23,41	-14,86	-1,13
TCSi	F	32,40	15,25	-3,93	-21,76	-14,09	4,46
Piel 2:							
Polímero acrílico:	C	41,99	25,70	3,57	-16,85	-25,31	-8,21
ACR	F	20,22	12,75	-2,43	-16,59	-15,08	2,77
Polímero acrílico + fijación Cr:	C	37,25	20,15	7,74	-14,54	-26,99	-11,27
ACR Cr	F	20,37	10,12	-1,69	-15,01	-11,86	-7,54
Polímero graso:	C	32,07	29,12	-8,54	-20,95	-13,64	-4,03
PGR	F	19,74	22,17	-9,27	-15,97	-14,70	4,00
Polím. Graso + fijación Cr: PGR Cr	C	22,57	28,00	-1,31	-15,70	-35,73	-1,29
PGR Cr	F	8,09	34,53	-17,36	-16,40	-17,87	0,77
Piel 3:							
Triglicéridos de colza sulfatados:	C	18,39	8,92	-4,39	-12,05	-8,43	-3,70
TCSa	F	26,34	5,45	-0,32	-12,63	-8,15	-0,31
Éster fosfórico:	C	22,83	18,57	-8,14	-20,31	-14,71	1,77
ESF	F	37,07	27,29	-13,75	-19,61	-22,13	-2,77
Piel 4:							
Parafina C ₁₄ :	C	43,46	40,29	-14,94	-17,56	-10,82	-9,50
C14	F	30,48	38,24	-13,11	-12,01	-15,94	-10,77
Parafina sulfonada:	C	38,28	28,96	-9,76	-21,61	-14,01	-9,98
PSn	F	24,36	20,76	-12,15	-14,63	-17,94	-8,31
Piel 5:							
Aceite de pescado sulfitado:	C	63,01	37,82	-10,37	-25,51	-17,49	5,64
PSi	F	50,70	9,74	1,15	-14,63	-13,57	7,54
Engrase de referencia:	C	41,56	35,91	-11,28	-20,61	-14,87	-5,31
TCSi/PGR	F	29,85	31,45	-8,63	-17,79	-15,61	-0,15

Influencia de los tratamientos en las características de la piel:

Blandura: Aplicando el análisis de la variancia se observa que el engrase aumenta de manera significativa (5%) la blandura de la piel, mientras que el acabado hace disminuir este parámetro de manera significativa (5%).

- Engrasantes que afectan con mayor intensidad a BL: **PSi** (+56.9%) y **LES** (+39.8%)

- Engrasantes que menos afectan a BL: **PGRCr** (+15.3%) y **TCSa** (+22.4%)
- El **acabado** hace disminuir la blandura en un 8.9 %

Compresibilidad: Aplicando el análisis de la variancia se observa que tanto el engrase como el acabado presentan una influencia significativa al 10%.

- Engrasantes que más aumentan CO: **C14** (+39.3%) y **REF** (+33.7%)

- Engrasantes que menos aumentan CO: **TCSa** (+7.2%) y **ACRCr** (+15.1%)
- El **acabado** disminuye la compresibilidad en un 5.2%.

Linealidad de compresión: Aplicando el análisis de la variancia se observa que el engrase influye significativamente al 10% en este parámetro, aumentando o disminuyendo la linealidad de compresión. El acabado no afecta de manera significativa a la linealidad de compresión.

- Engrasantes que más aumentan LC: **LES** (+5.44%) y **ACRCr** (+3.02%)
- Engrasantes que hacen disminuir con más intensidad LC: **CI4** (-14.8%) y **PSn**, **ESF** y **REF** (-11.0, -10.9 y -10%, respectivamente).

Recuperación a la compresión: Aplicando el análisis de la variancia se observa que el engrase disminuye la recuperación a la compresión de las pieles de manera significativa al 5%, mientras que el acabado mejora significativamente al 5% la recuperación a la compresión.

- Engrasantes que más afectan a RC: **LES** (-24.7%) y **TCSi** (-22.6%)
- Engrasantes que menos afectan a RC: **TCSa** (-12.3%) y **CI4** y **ACRCr** (-14.8%)
- El **acabado** incrementa RC en un 2.9%.

Elasticidad de compresión: Aplicando el análisis de la variancia, tanto el engrasante como el acabado no han presentado ningún efecto significativo sobre este parámetro, por consiguiente, al no verse afectada por ninguno de estos factores no se considerará en los análisis de resultados.

Densidad aparente: Aplicando el análisis de la variancia se observa que el engrase afecta de manera muy significativa (1%) a la densidad aparente de la piel y que el acabado lo hace de manera significativa sobre este parámetro (5%).

- Engrasantes que provoca el mayor incremento en DA: **PSi** (+6.6%)
- Engrasantes que provocan mayor disminución en DA: **CI4** (-10.1%), **ACRCr** (-9.4%) y **PSn** (-9.2%).
- El **acabado** incrementa la densidad aparente en un 2.8 %.

Análisis de relaciones entre las respuestas:

Del análisis de regresión múltiple entre las respuestas se observa que aparecen dos relaciones inversas muy significativas (1%) entre compresibilidad y linealidad de compresión por una parte, y entre blandura y recuperación de compresión por la otra de manera que, compresibilidades elevadas se corresponden con linealidades de compresión bajas y blanduras elevadas conllevan pieles con bajas recuperaciones a compresión. La densidad aparente no presenta ninguna relación significativa con los cuatro parámetros mencionados.

Con el análisis factorial se ha tratado de identificar si existía algún hipotético factor común que pudieran explicar la variabilidad que se observa en los 24 resultados experimentales de las cuatro respuestas consideradas (CO, LC, RC y BL). Existen dos factores ortogonales que explican el 80.40% de la variabilidad de los datos originales las ecuaciones de los cuales, utilizando las variables centradas y reducidas de las respuestas originales, son las siguientes:

$$\text{Factor 1} = 0.89 \times \text{BL} - 0.84 \times \text{RC} + 0.41 \times \text{CO} + 0.19 \times \text{LC} \quad (46.33\% \text{ de variabilidad})$$

$$\text{Factor 2} = 0.04 \times \text{BL} + 0.13 \times \text{RC} - 0.81 \times \text{CO} + 0.92 \times \text{LC} \quad (34.07\% \text{ de variabilidad})$$

Ambos factores explican el 88% de la variación de LC, el 83% de la variación de CO, el 79% de la variación de BL y el 72% de la variación de RC. Estas cantidades se conocen como valores de “comunalidad” en el análisis factorial.

El Factor 1 crece claramente con la blandura BL, también, en menor medida, con la compresibilidad, y disminuye con la recuperación a la compresión RC: cuanto más deformable (y compresible), menor recuperación a la compresión, es decir, piel más fácilmente deformable, dúctil, extensible, capaz de adaptarse a una nueva configuración después de deformada con poca capacidad de retorno a la configuración inicial. En este caso se puede suponer que el engrasante actúa como plastificante, aportando capacidad lubricante que facilita el desplazamiento relativo de las fibras, fibrilas y cadenas de colágeno para adaptarse a la nueva configuración. Este factor expresaría la capacidad de reordenación interior de la estructura de la piel con elevada plasticidad.

El Factor 2 aumenta claramente con la linealidad de compresión y disminuye con la compresibilidad: se incrementa cuando el comportamiento de la piel se acerca al de un material “más perfectamente elástico” que sigue la ley de Hooke, es decir que cuando se deforma, los enlaces existentes entre cadenas de colágeno, fibrilas o fibras, se someten a tensión, no se rompen, y almacenan energía que después se liberará sin apenas modificar la estructura interna de la piel. La plenitud podría ser un aspecto característico que podría incluirse en este factor.

La clasificación de los tratamientos de engrase antes y después de acabar, permite obtener una

distribución relativa de los mismos en función de los dos factores principales (plasticidad y plenitud). Atendiendo a los cuatro extremos y al centro de la distribución se podrían identificar de manera relativa los tratamientos que proporcionan plenitud y elasticidad (triglicéridos de colza sulfatados), plenitud y extensibilidad (lecitina de soja), compresibilidad y extensibilidad (aceite de pescado sulfitado) y elasticidad y compresibilidad (polímero graso fijado con cromo y parafina acabadas), manteniéndose en la zona central el engrase de referencia y de sus componentes por separado.

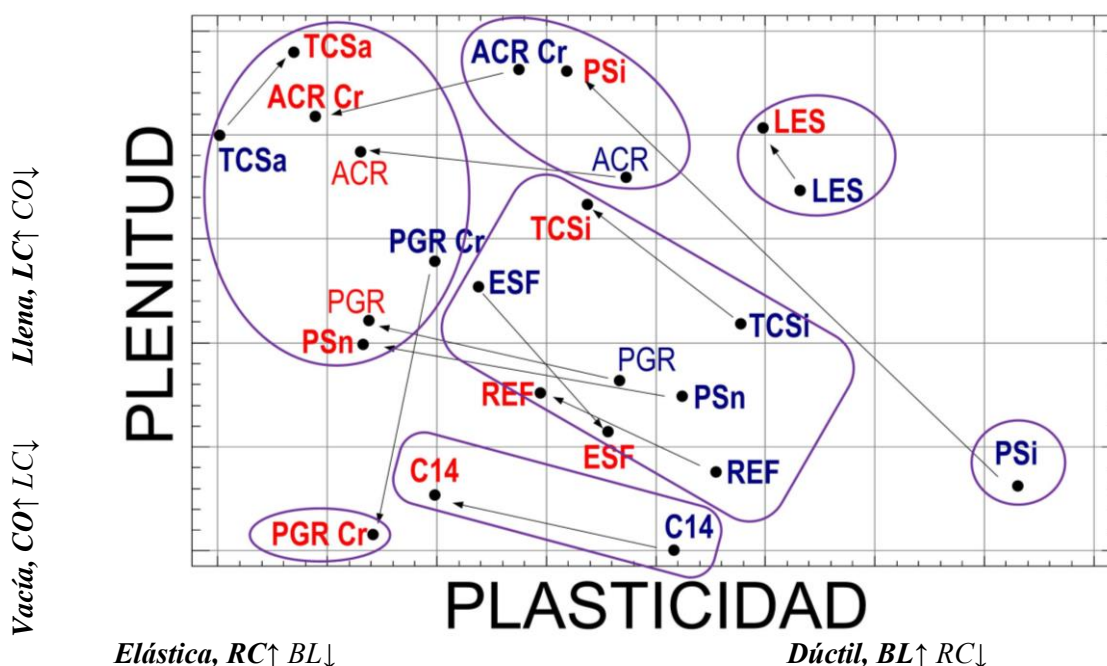


Figura 2: Distribución relativa de los resultados experimentales en función de la Plasticidad (Factor 1) y Plenitud (Factor 2) de la piel, estimada a partir de la blandura, compresibilidad, linealidad y recuperación a la compresión en función de los engrasantes y el acabado. Los resultados en azul corresponden a las muestras en “crust” y, en rojo, a las acabadas.

Hay otros métodos para determinar el comportamiento de la piel a compresión (8) efectuando ensayos de compresión progresiva hasta una presión determinada y, mientras se mantiene en esta situación, se examina la evolución de la tensión inducida durante la compresión, examinando la relajación de tensiones. La relajación permite valorar el efecto plastificante de los engrasantes, la humedad y otros productos añadidos a la piel durante su elaboración industrial. La tensión no relajada está relacionada con los enlaces que permanecen inalterados entre los haces de fibras y fibrilas de colágeno formadas durante el proceso de preparación y que permiten la

piel recuperar parcialmente sus dimensiones originales al cesar la compresión (9). No obstante, se ha considerado suficiente utilizar los datos de este estudio para agrupar los tratamientos con efectos análogos sobre el comportamiento de la piel.

Análisis de grupos (“cluster analysis”)

Se ha aplicado el análisis “cluster” para agrupar los tratamientos que conducen a variaciones similares de blandura y compresibilidad de la piel, considerando la distancia euclídea (métrica cartesiana) entre los resultados de variación porcentual en la blandura, compresibilidad, linealidad de

compresión y recuperación de compresión de cada tratamiento. Se ha determinado que se considerarán similares los tratamientos cuya distancia entre resultados sea inferior a 3.5 unidades. De la aplicación de esta técnica a los resultados de la Tabla 2, se obtienen siete grupos distintos de tratamientos con resultados similares, las distancias entre los resultados de los cuales se presentan en la Figura 3. Estos resultados se aplican a la Figura 2 agrupando tratamientos similares.

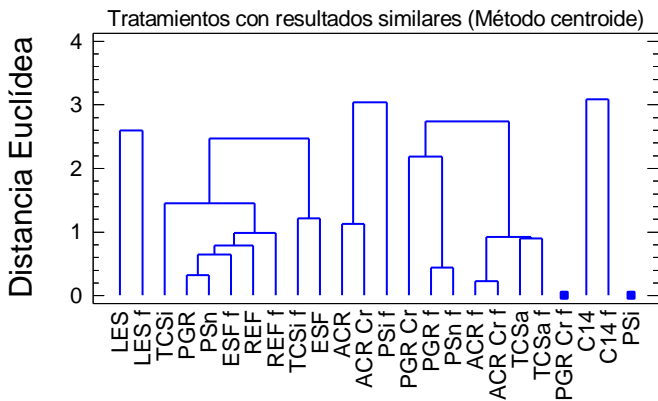


Figura 3: Resultado del análisis clúster agrupando tratamientos con resultados próximos en variaciones relativas de blandura, compresibilidad, recuperación y linealidad de compresión con distancia euclídea inferior a 3.5 unidades. El sufijo f indica que la piel se ha acabado.

Los valores medios de incremento de blandura, compresibilidad, linealidad y recuperación de compresión de cada grupo ordenados por valores crecientes de incremento de blandura se presentan en la Tabla 3.

Se observa como la evolución en los incrementos de compresibilidad no siguen la misma tendencia que la que experimenta la blandura y que los valores negativos de los incrementos en linealidad y recuperación de compresión ponen de manifiesto que el engrase hace disminuir estos parámetros en las pieles sometidas al tratamiento de engrase.

Tabla 3: Valores medios de incremento porcentual de blandura ΔBL , compresibilidad ΔCO , linealidad ΔLC y recuperación ΔRC de compresión en relación con la piel no engrasada, de los distintos grupos de tratamientos con resultados similares determinados por análisis de grupos. En azul los tratamientos "crust" antes de acabado, en rojo, después de acabado.

Grupos de tratamientos similares	Valores medios de cada grupo			
	ΔBL (%)	ΔCO (%)	ΔLC (%)	ΔRC (%)
PGRCr	8,09	34,53	-17,36	-16,40
PGRCr, TCSa, TCSa, PGR, PSn, ACR, ACRCr	21,70	15,45	-4,51	-14,65
TCSi, TCSi, REF, REF, ESf, ESf PGR, PSn	34,40	26,53	-8,77	-20,76
C14, C14	36,97	39,27	-14,03	-14,78
LES, LES	39,80	24,20	5,44	-24,67
ACR, ACRCr, PSi	43,31	18,53	4,15	-15,34
PSi	63,01	37,82	-10,37	-25,51

La representación cualitativa de los resultados de estos parámetros para los distintos grupos utilizando un diagrama multiparamétrico en el que se representan los incrementos porcentuales de blandura, compresibilidad, linealidad y recuperación de compresión se

presenta en la Figura 4, donde se incluyen los esquemas de los ensayos de blandura y compresibilidad que se han efectuado, para valorar el efecto del engrase y del acabado en estas características de la piel.

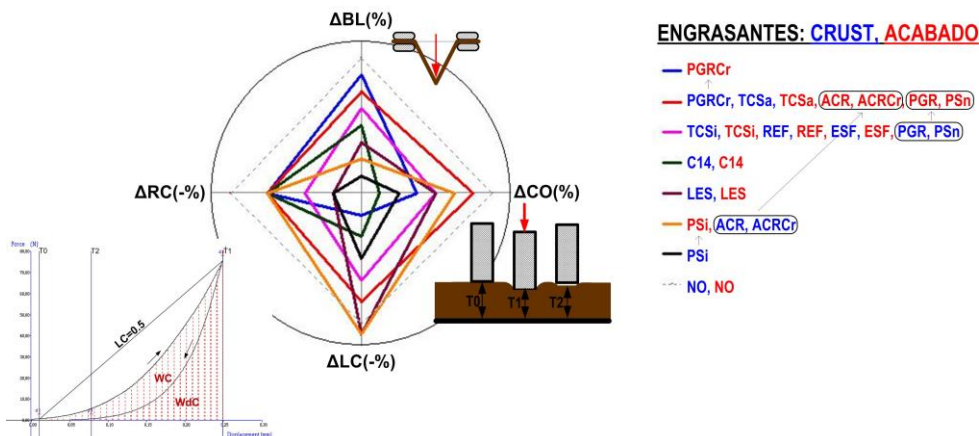


Figura 4: Diagrama multiparamétrico de las variaciones de blandura ΔBL , compresibilidad ΔCO , linealidad ΔLC y recuperación ΔRC de compresión proporcionadas por los distintos grupos de engrasantes en relación con la piel no engrasada (línea de puntos) antes (en azul) y después (en rojo) de acabar.

En relación con la piel no engrasada antes y después del acabado, se observa que cualquiera que sea el engrase, incluso después del acabado se obtienen pieles más blandas y compresibles, con menor linealidad de compresión, salvo para la lecitina de soja, el aceite de pescado sulfitado acabado y el polímero acrílico aplicado en "crust", y que cualquier engrase hace disminuir la recuperación a la compresión. El engrase de **referencia** y sus componentes (**triglicérido de colza sulfitado, polímero graso** antes de

acabar), el **ester fosfórico** y el **parafina sulfonada** antes de acabar conducen a valores intermedios de blandura, compresibilidad y linealidad y recuperación de compresión. En esta situación podría pensarse que los agentes engrasantes actúan como plastificantes, haciendo desaparecer enlaces internos de la piel y facilitando el movimiento de las cadenas de colágeno para conseguir una mejor adaptabilidad de la piel a los esfuerzos a los que es sometida.

Con una influencia menos intensa que el grupo de referencia en la variación de estas características se encuentra el grupo formado por el **triglicérido de colza sulfatado, el polímero graso con fijación de cromo antes de acabar, y, después de acabar, el polímero graso, el parafina sulfonada y el polímero acrílico con y sin fijación de cromo. El efecto de estos engrasantes aproxima el** comportamiento de la piel al que tendría una piel sin engrase haciéndola más llena y menos blanda y compresible que el grupo anterior.

El tratamiento de engrase con influencia más relevante en estas características de la piel es el proporcionado por el **aceite de pescado sulfitado**, que otorga a la piel los niveles más elevados de compresibilidad y plasticidad. Aquí el efecto plastificante es muy elevado, facilitando en gran manera el deslizamiento entre las cadenas de colágeno sin ofrecer resistencia. Cuando se acaba el aceite de pescado sulfitado, el comportamiento representado por la línea negra se transforma en el representado por la línea naranja (similar al de los polímeros acrílicos antes de acabar), en que se disminuye algo la blandura, bastante más la compresibilidad y aumenta la linealidad y la recuperación de compresión a valores máximos. El acabado consolida la estructura de la piel volviéndose más elástica (menos

extensible) y más llena y firme (con buena linealidad y recuperación a la compresión) que se corresponde con el incremento significativo que se observa en la densidad aparente de la piel.

La **lecitina de soja** conduciría a pieles algo más blandas e igual de compresibles que el engrase de referencia con una mejor linealidad y muy baja recuperación de compresión, lo cual podría interpretarse como la combinación de un efecto plastificante con el de una mejora en la energía de enlace entre cadenas mejorando la linealidad a compresión.

El engrase con **parafina C₁₄**, conduciría a unas pieles menos blandas pero más compresibles con una muy baja linealidad y muy buena recuperación de compresión. En las primeras etapas de compresión la piel engrasada se deforma fácilmente pudiendo reordenarse interiormente con gran facilidad.

Por último, el acabado de la piel engrasada con polímero graso fijado con cromo, aumentaría la compresibilidad de la piel a expensas de disminuir la linealidad de compresión, disminuyendo ligeramente su blandura manteniendo la misma recuperación de compresión. Como resumen puede afirmarse que el acabado disminuye la blandura y la compresibilidad de la piel engrasada y que los valores más elevados de blandura se consiguen con el aceite de pescado sulfitado y los valores de compresibilidad más elevados se corresponden con el engrase efectuado con parafina C₁₄, el efecto del cual aumenta después del acabado.

CONCLUSIONES

Del estudio de la influencia de los diversos agentes de engrase antes y después del acabado sobre las características de blandura y compresibilidad de la piel pueden obtenerse las conclusiones siguientes:

Que el efecto de los 24 tratamientos efectuados sobre la piel utilizando los 12 agentes engrasantes antes y después de acabar, se puede agrupar en siete grupos que presentan comportamientos distintos con la modificación de la blandura y compresibilidad de la piel. Las pieles engrasadas, antes y después del acabado, son más blandas y compresibles, que las pieles sin engrasar.

Las pieles tratadas con el engrase de **referencia** combinación de **triglicérido de colza sulfitado** y **polímero graso**, sus componentes, **ester fosfórico** y **parafina sulfonada** antes de acabar conducen a incrementos apreciables de blandura, compresibilidad y linealidad y recuperación de compresión.

Las pieles tratadas con **triglicérido de colza sulfatado**, **polímero graso** con fijación de cromo antes de acabar, y, después de acabar, el **polímero graso**, **parafina sulfonada** y **polímero acrílico** con y sin fijación de cromo conducen a incrementos menos intensos de blandura, compresibilidad y linealidad y recuperación de compresión, de manera que su comportamiento se acerca al de la piel sin engrasar.

El tratamiento de engrase con influencia más relevante en estas características de la piel es el que se corresponde con el **aceite de pescado sulfitado**, que otorga a la piel los niveles más elevados de compresibilidad y plasticidad. Cuando se acaba, su comportamiento se acerca al de los polímeros acrílicos antes de acabar), en que se disminuye la blandura, la compresibilidad y aumenta tanto la linealidad como la recuperación de compresión.

La **lecitina de soja** conduce a pieles algo más blandas e igual de compresibles que el engrase de referencia con una mejor linealidad y muy baja recuperación de compresión.

El engrase con **parafina C₁₄**, conduce a unas pieles menos blandas pero más compresibles con una muy baja linealidad y muy buena recuperación de compresión.

Por último, el acabado de la piel engrasada con polímero graso fijado con cromo, aumenta la compresibilidad de la piel a expensas de disminuir la linealidad de compresión, disminuyendo ligeramente su blandura manteniendo la misma recuperación de compresión.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los proyectos MAT2010-20324-C02-02 y CTQ2013-43029-P la financiación del trabajo experimental y los costes de presentación de los resultados.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) J Salmerón, A M Manich; "Ensayos para determinar el confort. Partes I y II", 54 Congreso de la AQEIC, Libro de comunicaciones páginas 147-166 y 167-181, El Burgo de Osma, 2005.
- (2) R Palop, A M Manich, A Marsal; "Influence of Neutralisation and Fatliquoring Processes on the Characteristics of Goatskins, J Am Leather Chem As, 102, 5, 145-153 (2007)
- (3) R Palop, A M Manich, A Marsal; "Influence of Retanning and Fatliquoring Processes on the Characteristics of Goatskins", J Am Leather Chem As, 101, 11, 399-407 (2006)
- (4) A J Long, R G Stosic, T Bosch, A M Manich; "Investigation of Parameters which influence the measurement of leather compressibility", J Soc Leath Tech Chem, 84(3), 109-111 (2000)
- (5) K Kazanavicius, V Tricys; "Evaluation of Leather Softness", J Mater Sci (Medziagotyra), 14, 2, 179-182 (2008)
- (6) K T W Alexander, R G Stosic; "A new non-destructive leather softness test", J Soc Leath Tech Chem, 77, 139-142 (1993)
- (7) Kawabata, S., Postle, R., Niwa, M.; "Objective Specification of Fabric Quality, Mechanical Properties and Performance", The Text. Mach. Soc. of Japan, Osaka, 1982
- (8) A M Manich, M D de Castellar, B González, M H Ussman y A Marsal; "Elasticity and Setting of Stretched Leather", J Am Leather Chem As, 102, 43-51 (2007)
- (9) A M Manich, E Bautista, B Baena, D López-Santana, F Maldonado, J Cot y A Marsal; "Comportamiento a la compresión de pieles vacunas recurtidas con recurtientes proteínicos en distintas condiciones de humedad". LXI Congreso Nacional de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero, Igualada, 2012, pp. 61-74

