

Rehumectación rápida y eficaz de piel wet-blue seca a través del uso de un aceite no iónico

Jianfei Zhou¹, Ya-nan Wang^{1*}, Yunjun Lan²

¹ National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu, 610065, China, Phone: 86-28-85405508, Fax: 86-28-85400356, e-mail: wangyanan@scu.edu.cn

² Zhejiang Province Key Lab of Leather Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325027, China

1. Resumen

La rehumectación de piel wet-blue seca suele ser un trabajo difícil para los curtidores. En este estudio, se prepara un agente de rehumectación de tipo aceite no iónico (NIO) mediante la mezcla de aceite mineral y tensioactivos no iónicos en una relación de masa adecuada. Se evaluó el efecto de rehumectación del NIO en piel wet-blue bovina seca mediante determinaciones físicas y químicas. Los resultados muestran que se obtuvo una rehumectación rápida y eficaz de piel wet-blue bovina seca mediante el uso de NIO como agente auxiliar, y las condiciones de trabajo optimizadas se consiguen aplicando un 1% de NIO en un 400% de agua a 40°C durante 2 h. Después de la rehumectación, la piel wet-blue seca queda totalmente humedecida de nuevo en términos de cambio de espesor, contenido en humedad y grado de blandura. Como resultado, el consumo de colorantes y engrasantes de la piel wet-blue rehumedecida son comparables con el consumo de éstos por parte de la piel wet-blue húmeda.

Palabras clave: Rehumectación, Piel wet-blue, no-iónico, tensioactivo.

1-Introducción

La rehumectación suele ser la primera operación de los procesos de postcurtición. Su propósito consiste en mojar de nuevo la piel wet-blue hasta alcanzar el contenido en humedad adecuado y un tacto suave, por lo que los productos químicos de curtición utilizados en los siguientes procesos son capaces de penetrar en la piel y fijarse sin problemas. Por lo tanto, una buena rehumectación es básica para la fabricación de piel de forma satisfactoria. Como sabemos, la piel wet-blue se utiliza como materia prima en algunas

empresas de curtidos. Después del escurrido de la piel, su posterior transporte y almacenamiento por un período de tiempo determinado, la pérdida excesiva de humedad puede provocar una adhesión de las fibras de colágeno de la piel wet-blue. Es muy difícil que la piel wet-blue deshidratada vuelva a humedecerse totalmente durante el proceso de producción de piel acabada; siendo una rehumectación ineficaz la causa de posibles defectos en la calidad de la piel acabada, tales como: mano inflexible, distribución desigual del colorante y una disminución en las fuerzas físicas.

Los métodos utilizados habitualmente para obtener un buen efecto de rehumectación de la piel wet-blue empleando tensioactivo son el aumento de la temperatura y el tiempo del proceso del proceso de rehumectación. Sin embargo, nuestros experimentos mostraron que el efecto de rehumectación seguía siendo pobre en pieles wet-blue bastante secas, incluso con rehumectaciones a 60 °C durante 48 h aplicando gran cantidad de tensioactivo. Por lo tanto, el presente estudio se centra en el desarrollo de un método rápido y eficaz de rehumectación de la piel wet-blue seca. Se preparó un aceite no iónico llamado NIO. Se investigaron las condiciones óptimas de rehumectación, y se evaluó el efecto de rehumectación del producto NIO

2. Materiales y métodos

2.1 Preparación del producto NIO

El aceite no iónico NIO se preparó tal y como se describe a continuación. Se utilizaron 95 g de aceite blanco (10#) como componente del aceite NIO. Se añadieron 14 g de etoxilato de alcohol (AEO3) y 6g de Span 80, como emulsionantes lipófilos, agitándose la mezcla a 90°C durante 90 min. Posteriormente, se añadieron 17,5 g de etoxilato de alcohol (AEO25) y 7,5 g de Tween 80, como emulsionantes hidrófilos, y se agitó la mezcla a

90°C durante 90 min. Se añadieron 177 g de agua desionizada en tres ocasiones. Se añadieron cada vez 59 g de agua desionizada y se agitó la mezcla a 80°C durante 90 minutos. Después de enfriar la mezcla a 45°C, se obtuvo el producto NIO.

2.2 Materiales

Para llevar a cabo las pruebas previstas se utilizó piel wet-blue dividida y rebajada (grosor de 1,4~1,5mm). Las pieles se secaron a 40°C durante 18 h con el fin de simular el wet-blue deshidratado. Se lleva un control del contenido en humedad del wet-blue seco para que esté alrededor del 15%. Los productos químicos utilizados para el tratamiento del cuero son de calidad comercial. Los productos químicos utilizados para los análisis son de grado analítico.

2.3 Optimización del proceso de rehumectación mediante el uso del NIO

2.3.1 Optimización de la oferta de NIO

Las pieles wet-blue secas fueron humedecidas de nuevo usando X% NIO (X= 0, 0,5, 1, 1,5, 2, sobre peso de piel wet-blue, de manera similar en lo sucesivo) y 400% de agua a 30°C durante 3h. Posteriormente, se determinó el grosor, el contenido en humedad y las materias solubles en diclorometano presentes en la piel.

2.3.2 Optimización de la temperatura

Las pieles wet-blue secas fueron rehumedecidas aplicando un 1% de NIO y 400% de agua durante 3 h. La temperatura de operación fue de 20°C, 30°C, 40°C y 50°C, respectivamente. Posteriormente, se determinó el grosor, el contenido en humedad y las materias solubles en diclorometano presentes en la piel.

2.3.3 Optimización del tiempo de proceso

Las pieles wet-blue secas fueron rehumedecidas mediante la adición de un 1% de NIO y un 400% de agua a 30°C. La duración del proceso se estableció en 0.5 h, 1.5 h, 3 h, 5 h y 9 h, respectivamente. Los análisis realizados fueron los mismos que los realizados anteriormente.

2.3.4 Influencia de la rehumectación mediante NIO en el grado de blandura de la piel en crust

Todas las pieles rehumedecidas anteriormente se procesan conjuntamente siguiendo los procesos de post-curtición descritos en la Tabla 1. Seguidamente, se valora el grado de blandura de las pieles en crust.

2.4 Comparación del producto NIO con agentes de rehumectación comerciales en dichos procesos

Cuatro piezas de pieles wet-blue secas fueron rehumectadas mediante el uso de diferentes agentes humectantes (tal y como se indica en la Tabla 2) en 400% de agua a 40°C durante 2 h. Como experimento de control, un trozo de piel wet-blue sin secar fue tratado en las mismas condiciones y sin agente auxiliar. Se determinaron el contenido en humedad y el espesor de pieles wet-blue rehumedecidas. Las pieles wet-blue rehumedecidas se procesan en conjunción de acuerdo con los procedimientos de post-curtición descritos en la Tabla 1. Posteriormente, se llevaron a cabo los siguientes ensayos de las pieles en crust: las materias solubles en diclorometano, el grado de blandura, la resistencia a la tracción, el porcentaje de elongación, la resistencia al desgarro y la solidez del color. Además, se valora el rendimiento de la tintura por el grado de penetración del colorante en la piel y el agotamiento del mismo.

Tabla 1. Procesos de Post-curtición

Proceso	Productos	%	Tiempo proceso	Notas
Lavado	Agua	400	10 min	
Recurtición	40 °C	300		
	Agua			
	Ácido fórmico	0.2	20 min	
	Sal de cromo	4	60 min	
	Sodio Formiato	1	20 min	
	NaHCO ₃	0.5	60 min, overnig ht	Rodar 30 min, lavado
	Neutralización	35 °C	200	
	Agua			
	Sodio Formiato	1.5	30 min	
	NaHCO ₃	1.2	100 min	
Lavado ×2	Agua	400	10 min	
Teñido/Engrasado	40 °C	150		
	Agua Mezcla de	2	30 min	

	colorantes			
	Mezcla de grasas	15	60 min	
	Ácido fórmico	1.2	40 min	pH 3.6~3.8
Lavado ×3	Agua	400	10 min	
Reposo sobre caballete, secado al aire, acondicionado y batanado.				

Tabla 2. Agentes de rehumectación utilizados

Muestra	Producto	Oferta
E1	NIO	1%
E2	Tensioactivo no-iónico	1%
E3	Alcohol sulfatado comercial	1%
E4	Rehumectación agente auxiliar	-

2.5 Métodos de determinación

2.5.1 Determinación de las propiedades básicas del producto NIO

Se determinan las propiedades básicas del producto NIO mediante los métodos estandarizados^{1,2}. Cabe destacar que la capacidad de emulsión se valora mezclando 8.5g de NIO, 1.5g de aceite de hígado de pescado y 90 ml de agua desionizada en un recipiente cilíndrico graduado de 100 ml con tapón. El cambio de estado de la emulsión se valora después de un tiempo de 8h a 25~35°C.

2.5.2 Determinación del contenido en humedad de la piel

El contenido en humedad de la piel se determinó según el método estandarizado³. Todas las muestras de piel fueron escurridas antes de la medición (presión 1MPa, velocidad de 3m/s). A continuación, se pesaron las muestras de piel (W1) y se secaron hasta peso constante (W2) a 102°C. El contenido de humedad se calculó como:

$$\text{Contenido en humedad} = (W_1 - W_2)/W_1 \cdot 100\%$$

(Eq. 1)

2.5.3 Determinación de las materias solubles en diclorometano

Las materias solubles en diclorometano de la piel fueron determinadas mediante una extracción con Soxhlet siguiendo el método estandarizado⁴.

2.5.4 Determinación del grosor de la piel

El grosor de la piel fue determinado mediante un medidor de grosor GT313A1 (Gotech

Testing Machines Inc., China). El valor del grosor corresponde a la media de 20 posiciones de medida en una muestra de piel.

2.5.5 Determinación del grado de blandura de la piel

El grado de blandura de la piel se midió por medio de un aparato de Softness ST-300 (Gotech Testing Machines Inc., China). El valor del grado de blandura corresponde al promedio de seis posiciones de medida en una muestra de piel.

2.5.6 Determinación de las resistencias físicas de la piel

La resistencia a la tracción, el porcentaje de elongación y la resistencia al desgarro de la piel se midieron a través de un Dinamómetro HT-2102 “HT-2102 Soc Control Material Testing Machine” (Hung Ta Instrument Co., Ltd., China) siguiendo los métodos estandarizados^{5,6}. Todos los valores fueron calculados a partir de la media de las medidas de probetas en paralelo y perpendicular al espinazo.

2.5.7 Determinación de la solidez del color de la piel

La solidez del color al frote (incluyendo frotos en seco y en húmedo) se midió a través del método estandarizado⁷. El valor corresponde a la media de las determinaciones en paralelo y perpendicular al espinazo.

3. Resultados y discusión

3.1 Propiedades básicas del NIO

Las propiedades básicas del NIO se muestran en la Tabla 3. Se puede observar que la emulsión del producto NIO es resistente a los electrolitos, al ácido y al medio alcalino. Sin embargo, la capacidad de emulsión del NIO con respecto a los aceites insolubles en agua es relativamente débil.

Tabla 3. Propiedades básicas del NIO

Aspecto		Emulsion blanca lechosa con ligera coloración azul
Contenido humedad	en	58%
pH (10%)		6.5
Estabilidad emulsión (1: 9)		Estable
Estabilidad emulsión (1: 4)		Estable
Estabilidad emulsión (1: 2)		Estable



TRUMPLER ESPAÑOLA, S.A.
C. Llobateras, 15. Centro Industrial Santiga. C.P. 08210 Barberá del Vallès (Barcelona-España) Tel: +34 937 479 355 / Fax: +34 937 188 006 / www.trumpler.de / www.trumpler.es

Estabilidad a los taninos vegetales (10%)	Pequeña cantidad de material en suspensión	1.5	1.62	47.98	0.69	8.14
Estabilidad a la sal de cromo (10%)	Estable	2	1.61	48.06	0.61	8.15
Estabilidad al ácido (1mol/L HCl)	Estable					
Estabilidad al álcali (1mol/L NH ₄ OH)	Estable					
Capacidad de emulsión	Aceite superficial aprox. 3ml					

3.2 Optimización del proceso de rehumectación con NIO

3.2.1 Optimización de la oferta de NIO

Los resultados de la Tabla 4 indican que el contenido en humedad, el espesor y las materias solubles en diclorometano de la piel wet-blue rehumedecida aumentaron notablemente cuando se incrementó la oferta NIO de 0 al 1%. Además, también se incrementó el grado de blandura de la piel en crust. Incrementando la oferta de NIO por encima del valor indicado no afectaba al aspecto de las pieles. Por lo tanto, la oferta óptima de NIO está alrededor del 1%. Los tensioactivos no iónicos presentes en el NIO pueden reducir la tensión superficial de la piel wet-blue, por lo que el remojo y la penetración del agua en las pieles wet-blue podrían acelerarse. El aceite blanco presente en el producto NIO confiere una excelente permeabilidad a la piel⁸, hecho que puede demostrarse por el aumento en el contenido de los extractos de diclorometano en la piel rehumedecida. La introducción del aceite mineral imparte blandura y flexibilidad a las pieles en crust y favorece la rehumectación. Pero cuando se utiliza una mayor oferta de NIO, el aceite mineral en exceso que penetra en la piel wet-blue puede dificultar la interacción entre la piel y el agua, y dar lugar a una reducción del contenido de humedad de la piel wet-blue rehumedecida.

Tabla 4. Efecto del producto NIO sobre el remojo

Ofer ta NIO /%	Grosor piel wet- blue rehumec tada/m m	Conte nido en humed ad/%	Materias solubles en doclorom etano/%	Blandu ra
0	1.42	32.04	0.51	5.60
0.5	1.53	42.15	0.62	8.54
1	1.61	50.27	0.69	8.60

1.5	1.62	47.98	0.69	8.14
2	1.61	48.06	0.61	8.15

3.2.2 Optimización de la temperatura

La Tabla 5 muestra el efecto de la temperatura en el proceso de rehumectación cuando se utiliza una oferta de producto NIO del 1%. Los valores del grosor, el contenido en humedad y las materias solubles en diclorometano de las pieles wet-blue rehumedecidas cambian debido al cambio del valor de temperatura. Obviamente, la temperatura óptima para conseguir el efecto de rehumectación es alrededor de 40°C.

Tabla 5. Efecto de la temperatura en la rehumectación

Temp eratur a/°C	Grosor de la piel wb rehumect ada/mm	Conteni do en humeda d/%	Materia s soluble s en dicloro metano/ %	Bland ura
20	1.54	42.11	0.62	9.15
30	1.55	47.42	0.65	8.67
40	1.60	51.00	0.70	8.54
50	1.57	46.52	0.61	8.04

3.2.3 Optimización del tiempo de proceso

La Tabla 6 muestra el efecto del tiempo de proceso en la rehumectación cuando se utiliza un 1% de NIO. Al incrementar el tiempo de rehumectación, el agua y el aceite podrían penetrar en los haces de fibras de la piel wet-blue con más detalle, a fin de que la piel en crust sea más suave y más flexible. Sin embargo, un periodo de acción mecánica en el bombo demasiado largo puede reducir las resistencias de la piel. Por lo tanto, se sugiere que la duración del proceso de rehumectación sea de 2~3h si se tienen en cuenta los resultados de la Tabla 6. Además, se observa que el proceso de rehumectación de piel wet-blue seca se acelera notablemente utilizando el producto NIO en comparación con el método de rehumectación convencional (por lo general más de 10 h).

Tabla 6. Efecto del tiempo de proceso en la rehumectación

Dura ción/ h	Grosor de la piel wet- blue/mm	Conte nido en humed ad/%	Materia s soluble s en dicloro metano /%	Bland ura
0.5	1.44	38.42	0.59	8.32

1.5	1.56	46.21	0.62	8.81
3	1.60	50.82	0.62	8.76
5	1.58	51.04	0.61	8.61
9	1.60	50.86	0.63	8.68

3.3 Aplicación del NIO en la rehumectación

Se aplicaron diferentes agentes rehumectantes en la rehumectación de piel wet-blue seca. Los resultados se muestran en la Tabla 7. Mediante el uso del producto NIO como agente de rehumectación, el contenido en humedad, el espesor y el grado de blandura de las pieles procesadas son similares a los valores de las pieles wet-blue húmedas (control). Esto indica que la piel wet-blue seca puede ser fácilmente rehumedecida mediante un proceso de rehumectación utilizando el producto NIO. Por el contrario, el efecto de rehumectación del tensioactivo no iónico (E2) o del alcohol graso sulfatado (E3) es más débil con respecto al efecto del NIO, aunque ambos productos dieron como resultado un efecto de mejora en comparación con la rehumectación con E4 (rehumectación sin auxiliar). Se dice pues que el grado de rehumectación de la piel wet-blue influirá en la oferta necesaria de los productos químicos que se añaden a continuación, especialmente para los colorantes o los engrasantes. La Tabla 8 demuestra convincentemente que en las pieles wet-blue rehumectadas de forma correcta (E1 y control) la penetración y absorción de los colorantes es más buena con respecto a las otras pruebas (E2, E3 y E4). Mientras tanto, el contenido de materia soluble en diclorometano de las pieles en crust (que se muestra en la Tabla 7) indica que la absorción de productos engrasantes para E1 supera todas las otras muestras. Esto se atribuyó a la alta eficiencia de rehumectación que se consigue con el producto NIO. En términos de resistencias físicas de las pieles, tal y como se muestra en la Tabla 9, E1 era comparable con el control. Las otras muestras presentaron mayor resistencia a la tracción, pero menor porcentaje de elongación y resistencia al desgarro que las obtenidas en E1 y el control. Esto puede explicarse por el hecho de que las fibras de colágeno de las pieles rehumedecidas y engrasadas estaban más dispersas y más flexibles.

En la figura 1 se muestra el mecanismo de rehumectación mediante el uso de NIO. Pueden haber tres razones acerca de cómo funciona. Al principio, los componentes principales del NIO son estables frente a los

electrolitos, ya que son sustancias no iónicas. Por lo tanto, son capaces de penetrar rápidamente en los haces de fibras de la piel. En segundo lugar, los tensioactivos no iónicos del NIO pueden reducir la tensión superficial de la piel y mejorar el remojo de ésta en agua. La última razón es que el aceite mineral presente en el producto NIO exhibe una buena permeabilidad en la piel. Se absorbe en la superficie de las fibras de la piel y lubrica los haces de fibras. De este modo, es más fácil remojar y rehumectar las pieles en el bombo. En resumen, el producto NIO es un tipo de agente auxiliar multifuncional para la rehumectación de piel wet-blue seca y funciona de forma más eficaz en comparación con otros agentes de un solo componente.

Tabla 7. Evaluación de la rehumectación utilizando diversos agentes rehumectantes

Muestra	Grosor de la piel wet-blue rehumectada/mm	Contenido en Humedad/%	Materia soluble en diclorometano/o/%	Blandura
E1	1.61	51.21	4.34	8.89
E2	1.49	35.15	2.85	6.14
E3	1.55	39.42	3.28	7.12
E4	1.40	30.24	1.24	4.50
Control*	1.60	49.87	3.89	8.85

* Piel wet-blue sin secar

Tabla 8. Rendimiento de la tintura de las pieles rehumectadas por distintos métodos

Muestra	Aspecto del baño final de tintura	Grado de penetración del colorante/%	Solidez del color	
			Frote en seco	Frote en húmedo
E1	Clear, light red	Complete	3.5	3
E2	Turbid, black	1/4	3.5	3
E3	Little turbid, grey	2/3	3.5	3
E4	Turbid, black	1/8	3.5	2.5
Control*	Clear, light red	Complete	3.5	3

* Piel wet-blue sin secar

Table 9. Resistencias físicas de las pieles en crust

Muestra	Resistencia a tracción/(N/m)	% Elongación a 10 N/%	Resistencia al desgarro /N
E1	13.98	30.55	41.51
E2	24.61	18.40	28.72
E3	20.00	24.54	35.04
E4	26.78	10.48	15.87
Control*	14.05	26.38	37.80

* Piel wet-blue sin secar

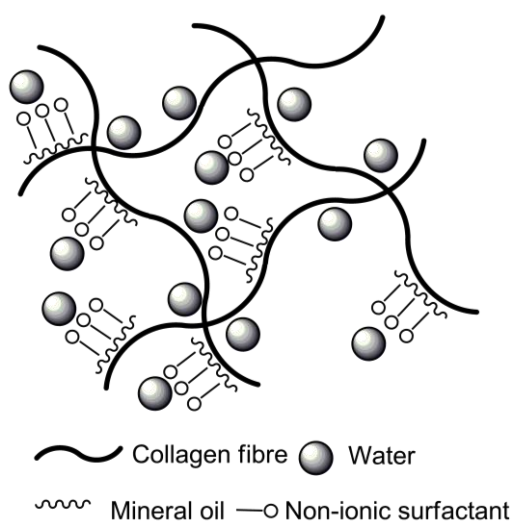


Figura 1. Proceso de rehumectación mediante NIO

4. Conclusiones

Se establece un método de rehumectación eficaz y rápido mediante el uso de un aceite no iónico (NIO) como agente auxiliar. El producto NIO posee no sólo la actividad superficial aportada por los tensioactivos no iónicos, sino también la capacidad de lubricación que brinda el aceite mineral. Además, cuenta con una excelente permeabilidad en cuero. Las propiedades adquiridas por el producto NIO permiten que se consiga una tasa de rehumectación satisfactoria de la piel wet-blue. El buen estado de rehumectación adquirido favorece la absorción de los productos químicos que se añaden en las siguientes etapas de proceso.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por la Fundación Nacional de Ciencias Naturales de China (21476149) y el “Key Technology R&D Program” de la provincia de Sichuan (2015GZ0064).

Referencias

1. QB/T 1328-1998, 1998. Leather synthetic fatliquoring agents made of mineral oil.
2. QB/T 2158-1995, 1995. Test methods of leather fatliquoring agents.
3. IUC 5, 2005. Determination of volatile matter.
4. IUC 4, 2008. Determination of matter soluble in dichloromethane and free fatty acid content.
5. IUP 6, 2011. Measurement of tensile strength and percentage elongation.
6. IUP 8, 2002. Measurement of tear load – Double edge tear.
7. IUF 450, 2013. Colour fastness to cycles of to-and-fro rubbing.
8. Leather technologists pocket book. The Society of Leather Technologists and Chemists, East Yorkshire, U.K., (1999).

En este estudio se observó que las cuatro pieles acabadas contenían nitrato en concentraciones entre 40-800 mg/Kg. En dos de las pieles acabadas se encontraron fosfatos (133 y 287 mg/Kg piel en cada una de ellas).

Precisión y Recuperación en la determinación de aniones en piel

La reproducibilidad del método se evaluó realizando para una misma piel cinco análisis diferentes a lo largo de un mes, en fechas equidistantes y con una única extracción (Tabla 7).

