

## Influencia de un recurtiente anfótero en la propiedades del cuero. Parte II

Olga Ballús, Ramón Palop<sup>1</sup>, Llorenç Noguera<sup>1</sup>, Ricardo Micó<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Curtidos. Cromogenia Units S.A.  
Zona Franca. Sector E. Calle nº 50, 08040-Barcelona, España

Laboratorio de Curtidos, Cromogenia Units SA; Zona Franca. Sector E. Calle nº 50, 08040-Barcelona, España;  
Teléfono (+34) 932643462, e-mail: [oballus@cromogenia.com](mailto:oballus@cromogenia.com)

### RESUMEN

Se realiza un estudio comparativo de tres recurtientes aplicando el proceso optimizado que se estudió en la primera parte de este trabajo, en la que se comprobó que los mejores resultados se obtenían al aplicar el recurtiente anfótero AFF durante el proceso de tintura-engrase.

Los recurtientes elegidos son:

- a) Recurtiente anfótero a base de proteína PROT
- b) Recurtiente aniónico a base de dihidroxidifenilsulfona pura SULF
- c) Recurtiente anfótero a base de dihidroxidifenilsulfona pura AFF

Con este diseño de trabajo trataremos de valorar la influencia de cada una de las dos características (base sulfona y carácter anfótero) en las propiedades de la piel.

Se valoran parámetros físico químicos y organolépticos y se deduce que el recurtiente anfótero AFF aporta al cuero unas propiedades específicas y diferentes de las de los otros dos. El análisis de datos se realizó con el programa Statgraphics Plus (5) para encontrar las zonas óptimas.

La metodología aplicada parte de un diseño Simplex-Centroid (6) como plan experimental, ajustado a un modelo lineal.

**Palabras clave:** Recurtición, Anfótero, Resistencias Físicas, Color

### 1. Introducción

Existe una demanda incesante para mejorar las propiedades del cuero en general y especialmente las relacionadas con la plenitud y firmeza de flor <sup>(1,2)</sup>. Con este objetivo se han desarrollado y se siguen desarrollando nuevos recurtientes que, además de las características

anteriormente indicadas, aporten el tacto adecuado a cada artículo, así como colores intensos.

Los recurtientes deben penetrar en el cuero y depositarse selectivamente en las zonas vacías. En el diseño de estos productos, los parámetros más críticos son la composición, el peso molecular (en el caso de polímeros) y la afinidad con el cuero.

De todos es conocido que los polímeros basados en dihidroxidifenilsulfonas solubles en agua son muy indicados para conseguir dichas propiedades y se está incrementando su uso para dicho fin.

En el caso de polímeros, un peso molecular excesivo nos dificultaría la penetración en el cuero, incrementando la dureza y provocando problemas en la flor. Si el peso molecular es demasiado bajo, el relleno podría no ser suficientemente selectivo <sup>(3)</sup>.

Un polímero con afinidad excesiva conllevaría una flor áspera. En el caso de una afinidad demasiado baja sería mucho más difícil tener un relleno selectivo. Los productos anfotéricos bien equilibrados son muy indicados para conseguir una buena afinidad y, al mismo tiempo, una tintura intensa e igualada y una flor lisa.

El presente proyecto consta de dos partes:

Estudio de un nuevo recurtiente de carácter anfótero, AFF, basado en una estructura dihidroxidifenilsulfona, comparándolo con una referencia sin recurtición. Valoración de las propiedades que aporta al cuero cuando es aplicado en cuatro partes diferentes del proceso: recromado (antes y después del cromo), tintura y engrase.

En el estudio de la primera parte <sup>(4)</sup> se determinó que la aplicación del recurtiente AFF en la fase de tintura aportaba a la piel las mejores propiedades tanto físico-químicas como organolépticas.

En la segunda parte del trabajo realizaremos un estudio comparativo de tres recurtientes, aplicando el proceso optimizado en la Parte I. Con este diseño de trabajo trataremos de valorar la influencia de cada característica (base sulfona y carácter anfótero) en las propiedades de la piel.

## 2. Materiales y método

### 2.1. Substrato

Se han utilizado pieles de vacuno español, en estado wet blue, con un grosor de 1,1 mm.

### 2.2. Productos

a) Recurtiente anfótero a base de proteína PROT

b) Recurtiente anionico a base de dihidroxidifenilsulfona pura SULF

c) Recurtiente anfótero a base de dihidroxidifenilsulfona pura AFF

### 2.3. Método

Las pieles fueron divididas a lo largo de la espina dorsal. Las mitades izquierdas se tomaron como referencia, sin producto recurtiente, mientras que las mitades derechas se sometieron al mismo proceso pero incluyendo los productos recurtientes y sus respectivas mezclas en las cantidades definidas en la Tabla nº 1 y fueron sometidas al proceso estándar descrito en la Fig. nº 1. Cada variable se hizo por duplicado.

Todos los procesos fueron realizados en bombos de planta piloto, con controles automáticos de velocidad y temperatura.

El efecto de cada recurtiente y de sus mezclas se valoró comparando la mitad izquierda con su correspondiente derecha y fue calculado aplicando la ecuación nº 1:

$$\% \text{ Variación de la propiedad} = \frac{\text{Valor mitad derecha} - \text{Valor mitad izquierda} \times 100}{\text{Valor mitad izquierda}} \quad (1)$$

Se utilizó un diseño Simplex-Centroid <sup>(6)</sup> como plan experimental, ajustado a un modelo lineal. En la Fig. nº 1 se muestra la formulación del recurtido para los siete experimentos realizados, en la Tabla nº 1 mostramos los recurtientes y sus respectivas combinaciones ensayadas y en la Fig. nº 2 el diagrama de toma de muestras para la determinación de propiedades.

El análisis estadístico de los resultados se realizó utilizando el programa Statgraphic Plus <sup>(4,5)</sup> para encontrar las zonas óptimas de cada una de las propiedades.

El objetivo es obtener una representación que relacione los resultados de las siete variables mostradas en la Tabla nº 1, y que permita predecir los resultados que se obtendrían por formulación ternaria de los recurtientes (PROT, SULF y AFF), con una concentración máxima de 10% de materia activa sobre peso wet blue.

Se emplea un gráfico que es una representación de la muestra ternaria. En cada uno de los vértices del triángulo está representado un recurtiente unitario en concentración del 10%, lo cual significa que en estos puntos no hay mezcla e indican el valor de la propiedad comparativamente con la referencia sin recurtiente.

Los tres lados del triángulo son las zonas donde coexisten dos recurtientes, mientras en el interior del mismo coexisten los tres recurtientes. El centro del triángulo corresponderá al el ensayo nº 6 tiene un 3,33% de cada recurtiente.

Las propiedades valoradas han sido las siguientes:

-GRADO DE BLANDO = BLA (IUP-36)

-GROSOR=GRO (IUP-4)

-RESISTENCIA AL DESGARRO= (Media de los valores paralelo y perpendicular) = REDES (IUP-8)

-RESISTENCIA A LA TRACCION= (Media de los valores paralelo y perpendicular) = RESTR (IUP-36)

-INTENSIDAD DE COLOR = L\* CO (Colorímetro)

-IGUALACIÓN DE COLOR = I CO (Colorímetro)

-FINURA DE FLOR = FINFL (Organoléptico y microscopio)

-ROTURA DE FLOR = ROTF (IUP-9)

<b>DOSIS SOBRE PESO W.B. REBAJADO</b>	
<b>REMOJO</b>	
200% Agua a 35°C	
0,2% Tensoactivo no iónico	
0,2% Acido oxálico	
Rodar 2 horas. Noche en baño, rodando 2 min cada hora. Día siguiente pH = 3,8. Vaciar baño y lavar 10 min	
<b>RECROMADO</b>	
100% Agua a 35°C	
5% Sal de Cromo 33° Sch	Rodar 15 min
2% Formiato sódico	Rodar 60 min.....pH=4,2
<b>NEUTRALIZACIÓN</b>	
100% Agua a 30°C	
2,0% Formiato sódico	Rodar 15 min
1,0% Bicarbonato sódico	Rodar 60 min.....pH=5,5
Vaciar baño y lavar 10 min	
<b>TINTURA-ENGRASE</b>	
50% Agua a 35°C	
<b>HOJAS IZQUIERDAS – REFERENCIA</b>	
<b>HOJAS DERECHAS - RECURTIENTE</b>	
2% Dispersante de tintura	Rodar 60 min
2,0% Colorante	Rodar 45 min
100% Agua a 65°C	
5,0% Pata de buey sulfatado	
5,0% Parafina sulfoclorada	Rodar 60 min
2,0% Acido fórmico	Rodar 60 min. pH =3,7
Vaciar baño y lavar 10 min	
<b>OPERACIONES MECÁNICAS</b>	
Reposo 12 horas en caballete. Secar pinzadas a 50°C. Acondicionar a 22°C y 62% H.R. durante 2 horas (12% H.R. medida en la piel). Ablandar	

Fig. nº1. Proceso Aplicativo

Ensayo	PROT (%)	SULF (%)	AFF (%)
1	0	5	5
2	5	5	0
3	0	0	10
4	10	0	0
5	3,3	3,3	3,3
6	0	10	0
7	5	0	5

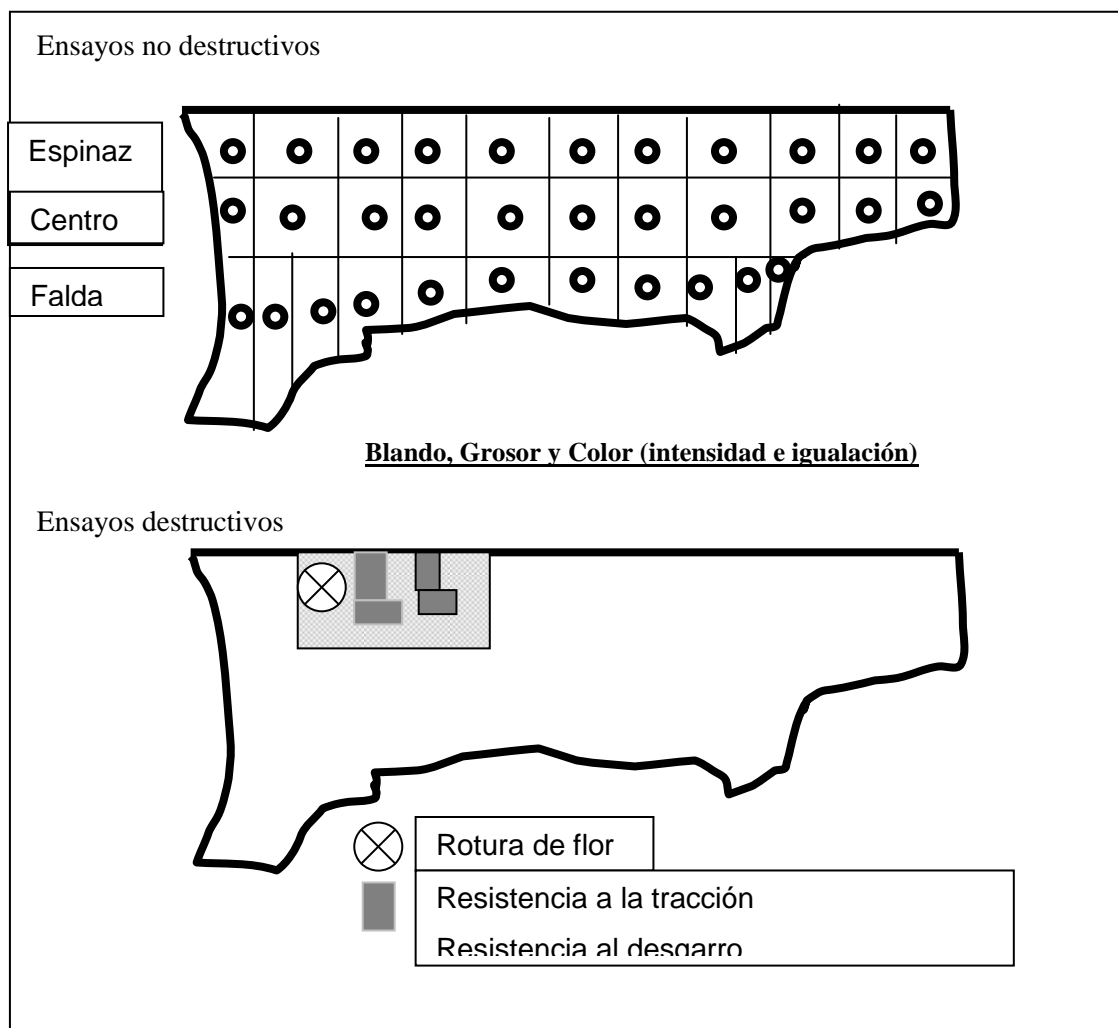


Fig. nº 3. Diagrama de valoración de propiedades

### 3. Resultados y discusión

Ensayo	PRO T (%)	SUL F (%)	AF F (%)	BL A %Δ	GR O %Δ	RESDES %Δ	REST R %Δ	L*CO L %Δ	IG COL %Δ	ROT F %Δ	FINF L %Δ
1	0	5	5	4	15	-7	-11	-11	45	0	30
2	5	5	0	2	9	4	-10	-7	33	0	15
3	0	0	10	4	16	-10	-8	-8	46	2	40
4	10	0	0	-8	2	13	-7	-1	30	1	9
5	3,3	3,3	3,3	0	12	0	-10	-9	36	0	28
6	0	10	0	4	14	-1	-12	-15	40	-2	22
7	5	0	5	2	8	1	-9	-7	36	2	29

Tabla nº. 2. Resultados de las valoraciones

#### 3.1. Grado de blando

El grado de blando se midió con el Softness Tester de acuerdo con la Norma IUP-36. Se determinaron 11 valores en cada zona de la piel, con un total de 33 mediciones.

Se ajustó una ecuación lineal para predecir la variación en % del grado de blando (BLA) de

los valores de las medias pieles derechas correspondientes a los recurtientes, PROT, SULF y AFF respecto a la izquierda de referencia (sin recurtiente) y se obtuvo un  $R^2 = 81,31\%$ .

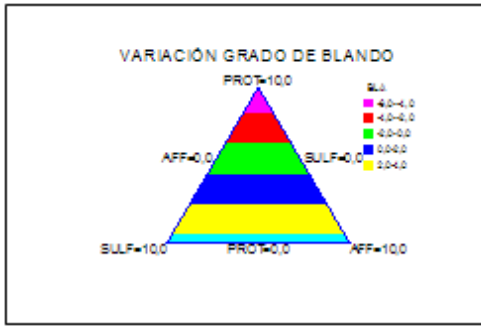


Fig. n° 4. Variación del Grado de Blando

En la fig. n°4 mostramos los resultados de la variación del grado de blando. PROT (n°4) disminuye el blando en un 8 %. SULF (n°6) y AFF (n° 3), lo aumentan en un 4%.

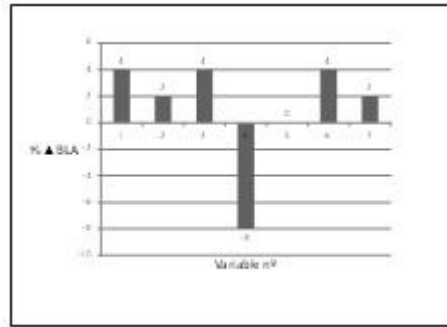


Fig. n° 5. Optimización del grado de blando

La Fig. n°5, nos muestra las zonas óptimas para el grado de blando. En el vértice PROT al 10% se encuentran valores negativos, y cuando nos desplazamos en áreas en las cuales aumenta la proporción de SULF y AFF, dichos valores van aumentando.

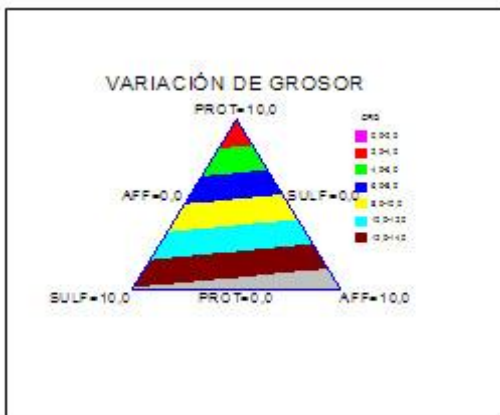


Fig. n° 8. Variación de la Resistencia al desgarro

### 3.2. Grosor

Se midió según la norma IUP-4, y se determinaron 11 valores en cada zona de la piel, con un total de 33 mediciones y  $R^2=97,84\%$ .

### 3.3. Resistencia al desgarro.

Se realizaron las valoraciones siguiendo la IUP-8. En este caso  $R^2=98,93\%$

En la fig. n° 8 se observa que la variable n°4 PROT mejora la resistencia al desgarro un 13 %, la variable n° 3 AFF la disminuye en un 10 % y la variable n° 6 SULF prácticamente no la varía.

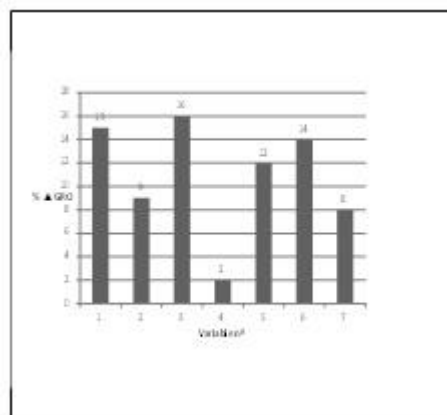


Fig. n° 9. Optimización de la Resistencia al desgarro

En la fig. n° 9 se observa que en el vértice PROT se encuentran los más altos valores y a medida que descendemos en áreas donde predomina el AFF estos valores disminuyen. *Las variaciones tienen un valor medio y son significativas.*

### 3.4. Resistencia a la tracción

Se aplicó la IUP-36. En este caso  $R^2=88,06\%$ .

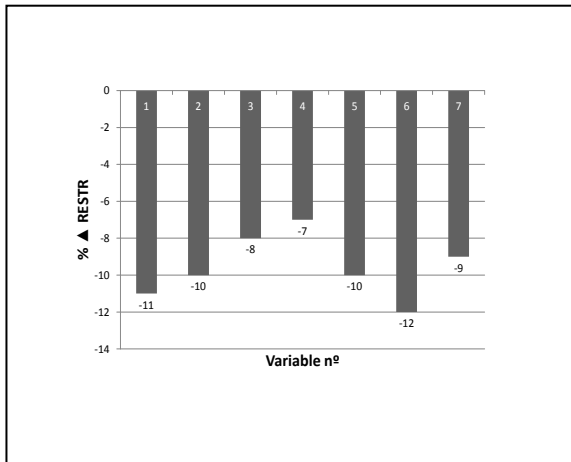


Fig. nº 10. Variación de la Resistencia a la tracción

En la fig. nº10 se observa que la variable nº4 PROT disminuye la resistencia a la tracción un 7%, la variable nº3 AFF la disminuye en un 8 % y la variable nº6 SULF lo disminuye en un 12%.

En la fig. nº 11 se observa que en el vértice PROT se encuentran los más altos valores. A medida que descendemos en áreas donde predominan el SULF y el AFF, estos valores disminuyen.

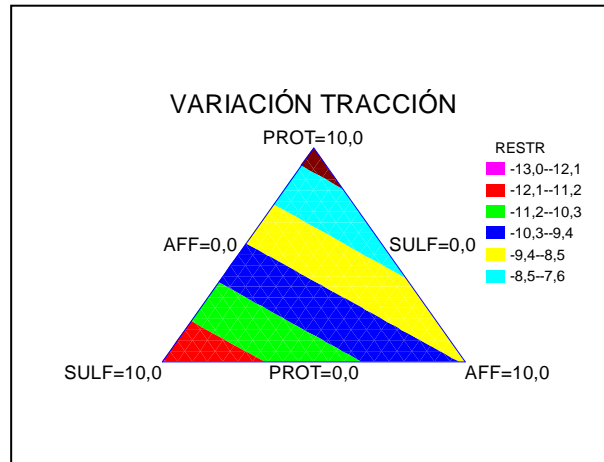


Fig. nº 11. Optimización de la Resistencia a la tracción

*Las variaciones tienen un valor medio y son significativas*

### 3.5. Intensidad de Color

Al igual que en el caso del grado de blando y el grosor, se realizaron mediciones de la intensidad de color  $L^*$  en 33 puntos. Se obtuvo un valor de  $R^2 = 94,06\%$ .

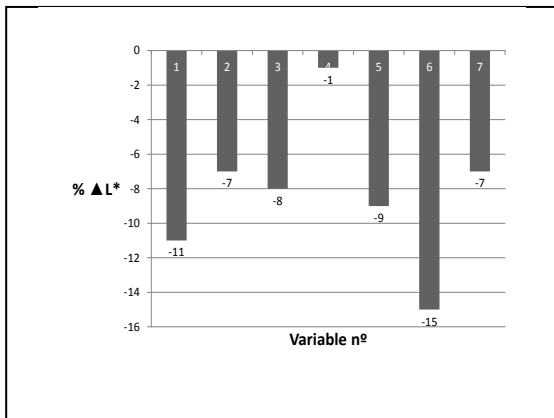


Fig. nº.12.Variación de la Intensidad de color

La fig. nº 12 nos muestra la variación en valores absolutos, la variable nº 6 SULF disminuye la intensidad de color (15%). La variable nº 3 AFF lo disminuye un 8%; mientras que la variable nº 4 PROT disminuye un 1 %.

En la fig. nº13 se observa una menor disminución de la intensidad de color en el vértice de la proteína PROT. Esta disminución aumenta a medida que descendemos hacia el

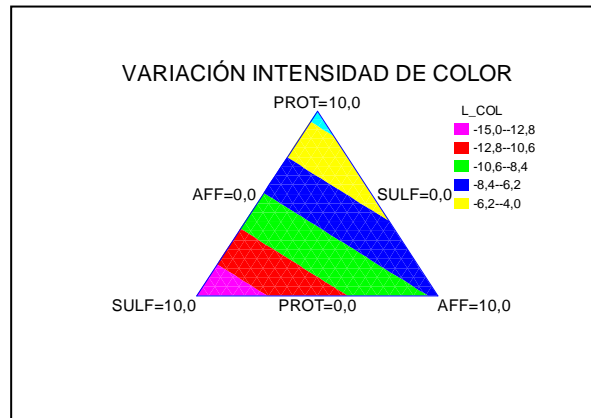


Fig. nº 13.Optimización de la Intensidad de Color

vértice del AFF, y lo hace aún más a medida que nos desplazamos a áreas cercanas al SULF.

*Las variaciones tienen un valor medio y son significativas*

### 3.6. Igualación de Color

La valoración se realizó midiendo el color total ( $E^*$ ) en la zona de ensayos físicos y valorando

su diferencia ( $\Delta E^*$ ), con los valores de 10 puntos en diferentes zonas de la piel. Los valores dados en la tabla nº 2,

corresponden a la media de las mediciones de estos 10 valores de  $\Delta E^*$ . En este ensayo tenemos  $R^2 = 93,10\%$ .

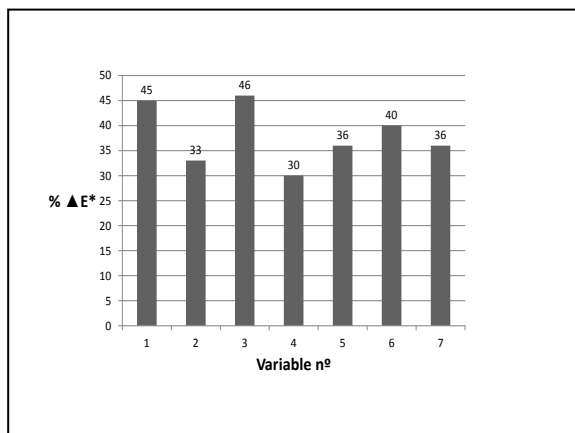


Fig. nº.14.Variación de la Igualación de Color

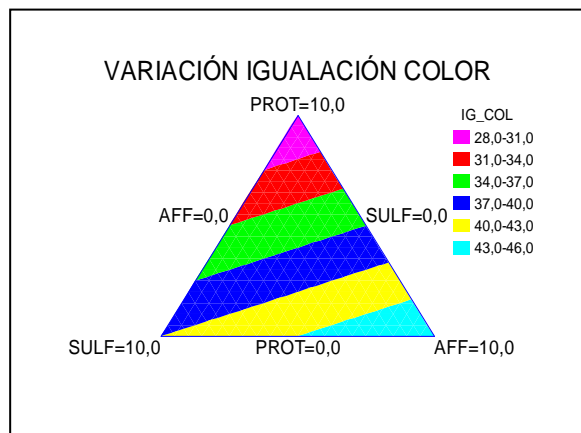


Fig.nº.15.Optimización de la Igualación de Color

En la fig. nº14 se observa una mejora de igualación del 46% en la variable nº3 correspondiente al AFF. En la variable nº6 SULF mejora en un 40% y la variable nº4 PROT mejora en un 30%.

En la fig. nº15 podemos ver como la máxima igualación de color está situada en el vértice correspondiente al AFF. A medida que nos

acercamos al vértice SULF disminuye ligeramente y a medida que nos acercamos al vértice PROT esta mejora se hace menos visible.

*Es destacar la gran mejora de la igualación de color con los tres recurientes, pero especialmente con el AFF.*

### 3.7. Rotura de flor

Se valoró aplicando la IUP-9.  $R^2=95,61\%$ .

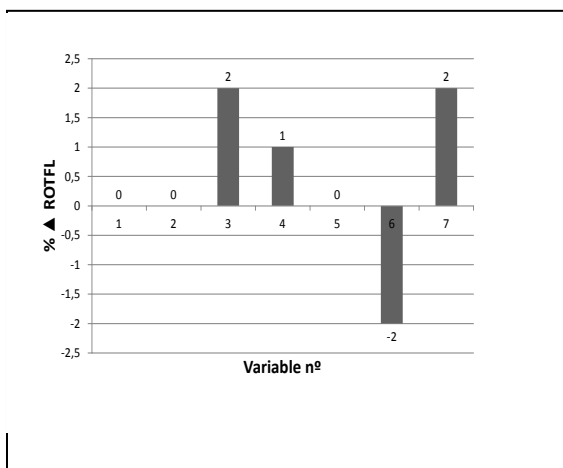


Fig. nº 16.Variación de la Rotura de Flor

En la Fig. nº16 observamos una ligera mejora en las variables nº 3 y 4 AFF y PROT, mientras que la variable nº6 SULF disminuye ligeramente la rotura de flor . En la fig. nº17 observamos que en el vértice AFF tenemos mejores valores. En la zona más cercana a SULF encontramos valores más bajos.

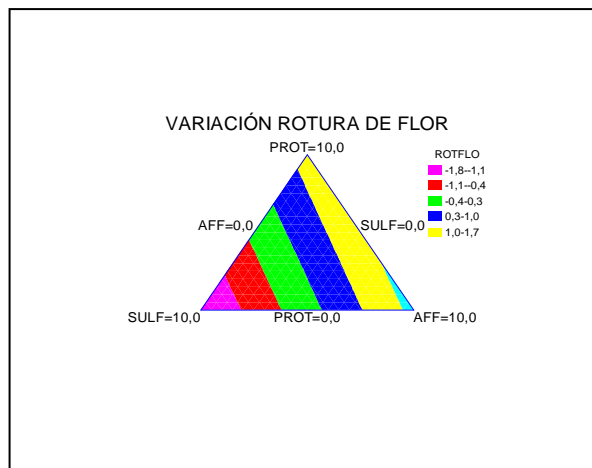


Fig. nº 17.Optimización de la Rotura de Flor

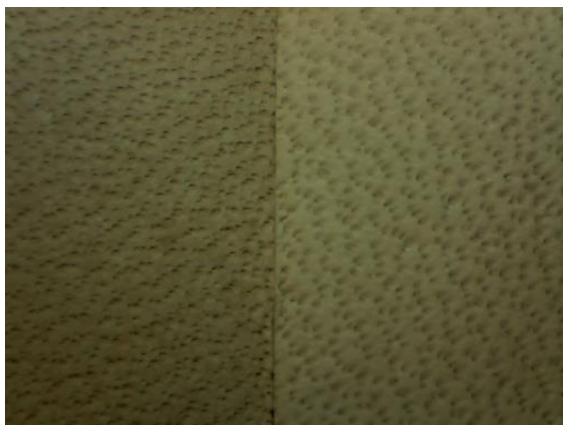
*Es de destacar que las variaciones son muy pequeñas en los tres recurientes y por tanto poco significativas.*

### 3.8. Finura de flor

Hemos definido una escala para valorar la finura de flor, con valores del 0 al 5 (de menor

a mayor) teniendo en cuenta la uniformidad del grano y su tamaño y relieve. En la fotografía n° 1 y 2 mostramos en la parte

de la derecha la piel tratada con el producto AFF (Valor 5) y en la izquierda la referencia sin recurtiente (Valor 2).



Fotografía n° 1. Microscopio digital de 60 aumentos

Fotografía n° 1. Microscopio digital de 10 aumentos

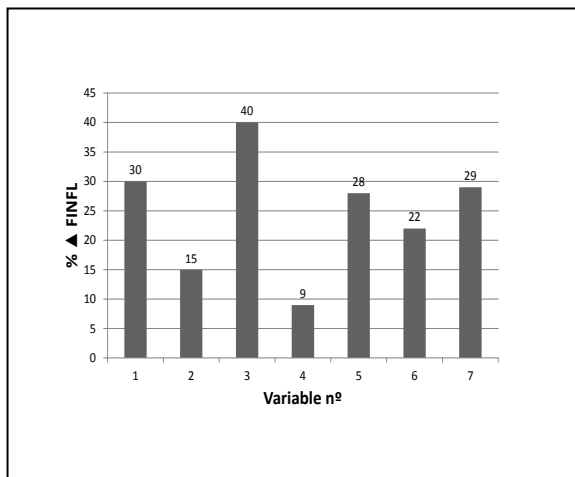


Fig. n° 18. Variación Finura de flor

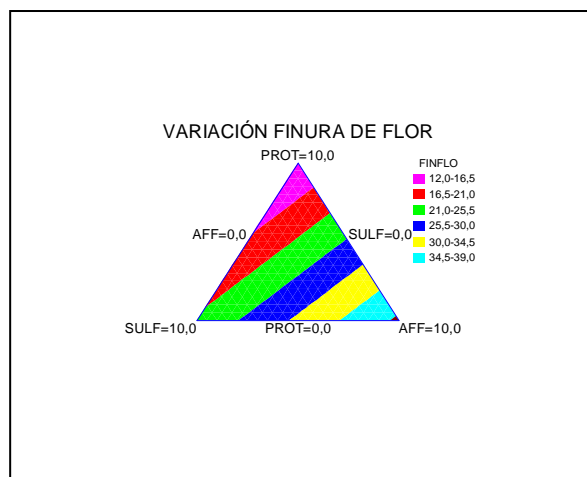


Fig. n° 19. Optimización Finura de flor

En la fig. n° 18 se observa una mejora de finura del 40% en la variable n° 3 correspondiente a AFF. En la variable n° 6 SULF mejora en un 22% y la variable n° 4 PROT mejora en un 9%.

En la fig. n° 19 podemos ver como la máxima finura de flor está situada en el vértice correspondiente al AFF, y a medida que nos acercamos al vértice del SULF disminuye ligeramente hasta que llegamos al vértice PROT dónde tenemos un peor resultado.

*Es destacar la excelente mejora de la igualación de color con los tres recurtientes, pero especialmente con el AFF.*

#### 4. Conclusiones

- 4.1. El producto sulfona anfótera AFF es un recurtiente que rellena sin endurecer.
- 4.2. Cuando a una base dihidroxidifenilsulfona SULF se le añaden grupos reactivos que le dan un carácter anfótero AFF, se incrementa la intensidad de color a la vez que se mejora la igualación de color.
- 4.3. Cuando a una base dihidroxidifenilsulfona SULF se le añaden grupos reactivos que le dan un carácter anfótero AFF, se incrementa extraordinariamente la finura de flor.
- 4.4. La proteína PROT de carácter anfótero es la que da mejores resultados en las resistencias físicas.



**BIBLIOGRAFÍA**

1. Morera, J. M., *Química Técnica de Curtición*, 123, 2003.
2. Soler, J., *Procesos de curtición*, 177, 200 (3)
3. Palop, R., Parareda, J., Ballús, O., *Estudio aplicativo de los recurtientes sintéticos. Parte I*. AQEIC nº1, 2008
4. Ballús, O., Palop, R., *Influencia de la aplicación de un recurtiente anfótero en las propiedades del cuero. Parte I*. 63º Congreso AQEIC. Igualada. Barcelona. 2014
5. Statgraphics Plus. Statistical Software. Manugistics. Rockville, 1993.
6. Bacardit, A., Ollé, L., *Diseño de experimentos en ingeniería del cuero*, 149-173, 2011

