

Obtención de cuero con propiedades funcionales mediante tecnología MLSE

M.M. Sánchez-Navarro¹, M.J. Escoto-Palacios¹, F. Arán-Ais^{*1}, M. Roig-Orts², C. Orgilés-Barceló¹, C. Puche-Albert³

¹INESCOP. Centre for Technology and Innovation. Polígono Industrial Campo Alto, C/ Alemania nº 102. 03600 Elda, Alicante (Spain). Phone: +34 965 395 213. e-mail: msanchez@inescop.es, mjescoto@inescop.es, aran@inescop.es, cesar@inescop.es

²INESCOP. Centre for Technology and Innovation. Parc Industrial "La Vernicha" – Nave 1. 12600 Vall D'Uixo, Castellón (Spain). Phone: +34 964 690 145. e-mail: mroig@utvall.inescop.es

³ CCI. Cluster Calzado Innovación. Plaza Roque Calpena, 1 - 4º planta. 03600 Elda, Alicante (Spain). Phone: +34 966 980 518. e-mail: cpuche@clustercalzado.es

* Corresponding author: aran@inescop.es

Resumen

La piel es un material ampliamente utilizado en la fabricación de productos como ropa, calzado, asientos de coche, barcos o aviones, así como de otros muchos productos de uso cotidiano. Para cada uso se necesita un tipo de piel diferente, con propiedades específicas en función de los requisitos de la aplicación final. En general, los tratamientos tradicionales para la aplicación de acabados funcionales a las pieles implican elevados consumos de energía y productos químicos, así como de otros recursos como el agua, empleada tanto en los procesos de aplicación de los acabados como en las posteriores etapas de lavado. En muchas ocasiones, dichos tratamientos incluyen el uso de productos químicos tales como compuestos orgánicos halogenados, biocidas y compuestos organofosforados, cuya utilización está siendo cada vez más restringida por la legislación de la Unión Europea (Reglamento REACH, Reglamento de Biocidas, etc.).

El principal objetivo de este trabajo es demostrar la viabilidad técnica y mejora medioambiental de la tecnología de láser múltiple (MLSE) para el tratamiento de pieles. Mediante esta tecnología, que combina la energía del plasma a presión atmosférica con energía láser, es posible dotarles de propiedades mejoradas que las harán adecuadas para su empleo en la fabricación de productos de alto valor añadido.

Palabras clave: materiales funcionales, retardancia de llama, hidrofobicidad, oleofobicidad, antimicrobianos.

1. INTRODUCCIÓN

El uso del cuero data de tiempos prehistóricos, en los que el hombre ya utilizaba las pieles de los animales cazados para proteger su cuerpo de las condiciones climáticas adversas.

En la actualidad, la piel se emplea en la producción de una amplia variedad de productos, como ropa, calzado, marroquinería, guarnicionería, o tapicería para el hogar, automóviles, barcos o aviones. Dependiendo del producto y aplicación, es necesario emplear un tipo de cuero, con propiedades específicas.

Durante las operaciones de post-curtición, se emplean numerosos aditivos de acabado para mejorar propiedades como resistencia al agua, oleofobicidad, permeabilidad, retardancia de llama, resistencia a la abrasión, propiedades antimicrobianas o antiestáticas, entre otras.

Los acabados tradicionales para obtener cueros con propiedades funcionales implican elevados consumos de energía y agua. Además, la mayoría requieren el uso de productos como compuestos orgánicos halogenados, organofosforados o biocidas, cuyo uso está restringido o en consideración por la legislación Europea, como el Reglamento REACH (European Parliament, 2006), el de Biocidas (European Parliament, 2012), etc.

Por este motivo, INESCOP, CCI, y varias empresas europeas, trabajan en el proyecto LIFE TextiLeather, cuyo fin es producir cueros y textiles con propiedades de retardancia de llama, antimicrobianas, hidrofóbicas y oleofóbicas, mediante el uso de una tecnología que reduzca el uso de sustancias químicas peligrosas para la salud y el medio ambiente.

A pesar de que la piel por sí misma no es un material inflamable, el uso de tintes y otros productos de acabado afectan a su resistencia al fuego. Sin embargo, la retardancia de llama es una propiedad cada vez más requerida para ciertas aplicaciones (European IPPC Bureau, 2013), como en los materiales de tapicería en trenes, aviones, barcos o edificios públicos, o en el calzado para bomberos.

El fuego necesita de la combinación de ciertos factores para aparecer y propagarse: presencia de un material combustible, una fuente de ignición y un agente oxidante, como el oxígeno. En general, los materiales son tratados, no para evitar la aparición de un fuego, sino para evitar o retrasar su propagación. En el caso del cuero, suelen emplearse retardantes de llama que aumentan los requerimientos de oxígeno y/o calor para que se produzca la combustión (Mohamed y Abdel-Mohdy, 2006). Normalmente, se emplean tratamientos químicos sobre la piel para inhibir la formación de llama y minimizar la generación de humo y gases tóxicos (Donmez y Kallenberger, 1992).

Entre las sustancias retardantes de llama tradicionalmente empleadas en la industria del cuero, destacaban los compuestos bromados (BFRs, del inglés *Brominated Flame Retardants*), y en especial los éteres de difenilo polibromados (PBDEs). El consumo estimado de estos retardantes de llama en el año 2001 alcanzó las 70.000 toneladas (Hale et al, 2003; North, 2004). Actualmente, su uso en Europa está limitado debido a los riesgos para la salud y el medioambiente. A la restricción del uso de ciertos compuestos de la familia de los PBDEs (European Parliament, 2003), le siguieron otros BFR como el polibromobifenilo PBB (European Commission, 2009). Por ello, en los últimos años han surgido retardantes de llama alternativos, como el bromuro de amonio, el polifosfato de amonio o los polímeros de silicona (European IPPC Bureau, 2013). Estos últimos, al arder, producen un residuo de sílice que crea una capa protectora sobre la piel.

En cuanto a las propiedades antimicrobianas, el uso de biocidas en tenerías se limita a su acción como conservantes, con el fin de evitar el ataque y deterioro microbiano de las pieles. Sin embargo, el proyecto TextiLeather va más allá: pretende que las pieles curtidas presenten propiedades antimicrobianas durante su uso, principalmente cuando se emplean en calzado como material de corte, forro y plantilla.

Los estudios sobre el desarrollo de cuero con propiedades antimicrobianas son relativamente recientes. Entre los agentes considerados, destacan las nanopartículas de óxido de zinc (Nawaz et al., 2011), la deposición de clusters de plata (Pollini et al., 2013), microcápsulas de melamina-formaldehído que contienen aceite del árbol del té (Sánchez-Navarro et al., 2011), aceites esenciales como eucalipto, lavanda o tomillo (Sirvaitytė et al., 2012; 2011), o los recubrimientos con dispersiones de poliuretano que incorporan agentes antimicrobianos fotoactivos (Hong et al., 2010).

Por otra parte, los grupos polares de los residuos de aminoácido de las fibras de colágeno favorecen la interacción del cuero con el agua, dando a la piel su carácter hidrofílico. Esta propiedad no es deseable para aplicaciones en las que se requiere el uso de cueros resistentes al agua. En este caso, es necesario aplicar tratamientos hidrofugantes, generalmente mediante procesos costosos que encarecen de forma considerable el producto final y cuya efectividad depende de la estructura superficial de la piel. En general, se emplean recubrimientos basados en ceras, ácidos grasos, siliconas, silanos, etc. (Luo et al., 2008; Serenko et al., 2014). Su principal inconveniente es que la capa hidrofóbica creada en la superficie de la piel puede resultar insuficiente si la película resulta dañada o deformada cuando la piel es flexionada, algo habitual cuando el cuero se emplea en calzado.

Existen tratamientos alternativos, como el plasma de baja presión. En función de la naturaleza de la atmósfera en la que se realice el tratamiento, es posible dotar a los materiales de diferentes propiedades. El tratamiento en atmósfera de He y O₂ confiere propiedades hidrofílicas a los materiales, mientras que en presencia de CF₄ éstos adquieren propiedades hidrofóbicas. Sin embargo, CF₄ es un gas con efecto invernadero cuyo uso está restringido en Europa (European Parliament, 2014).

Como alternativa a los tratamientos e inconvenientes descritos, el proyecto LIFE TextiLeather propone el uso de la tecnología de Láser Múltiple (MLSE) para funcionalizar pieles de forma sostenible, evitando el uso de sustancias tóxicas o peligrosas. La tecnología MLSE combina los tratamientos mediante plasma y láser y, en presencia de gases inocuos como N₂ y O₂, permite modificar la superficie de los materiales (Mistry and Turchan, 2013). Este tratamiento produce modificaciones a

escala nanométrica, permitiendo funcionalizar el material sin cambios apreciables en su apariencia. Además, la tecnología MLSE es un proceso continuo en seco, cuya introducción en el sector de la curtición permitirá reducir significativamente el impacto medioambiental de las operaciones de acabado del cuero, en especial en los tratamientos de retardancia de llama y resistencia al agua, mediante la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y del consumo de agua y energía.

La investigación presentada en este trabajo se centra en los estudios preliminares realizados, dentro del proyecto LIFE TextiLeather, para producir pieles hidrofóbicas mediante la tecnología MLSE. Los resultados obtenidos en este estudio constituyen la base para ensayos posteriores en los que se optimizará el proceso.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Como materia prima, se emplearon pieles de bovino y de cordero, suministradas como *wet blue* (INCUSA, Valencia). Estas pieles fueron procesadas en las instalaciones de INESCOP, para producir cueros sin funcionalizar y con acabado hidrofugado convencional. La Tabla 1 muestra las diferentes referencias preparadas.

Tabla 1. Pieles preparadas mediante procedimientos convencionales

Piel	Ref	Propiedades
Bovino	B BWR-0	Sin funcionalizar Hidrofóbico convencional
Cordero	S SWR-0	Sin tratamiento Hidrofóbico convencional

Las pieles sin funcionalizar (referencias B y S) fueron cortadas en probetas de tamaño A4 y suministradas al proveedor de la tecnología MLSE (MTiX Ltd) para su funcionalización. Las pieles con un tratamiento convencional (referencias BWR-0, y SWR-0) se emplearon como materiales de referencia para evaluar la efectividad del tratamiento con MLSE.

2.2 Tratamiento de las pieles por MLSE

Las pieles sin funcionalizar (referencias B y S) fueron tratadas mediante MLSE. El equipo está diseñado y optimizado para el tratamiento de textiles, que son alimentados al sistema de forma continua, y no había sido utilizado para el tratamiento de pieles con anterioridad a este trabajo. Por este motivo, las piezas discretas de piel fueron fijadas con cinta adhesiva a un material textil continuo que actuó como cinta transportadora (véase la Figura 1).

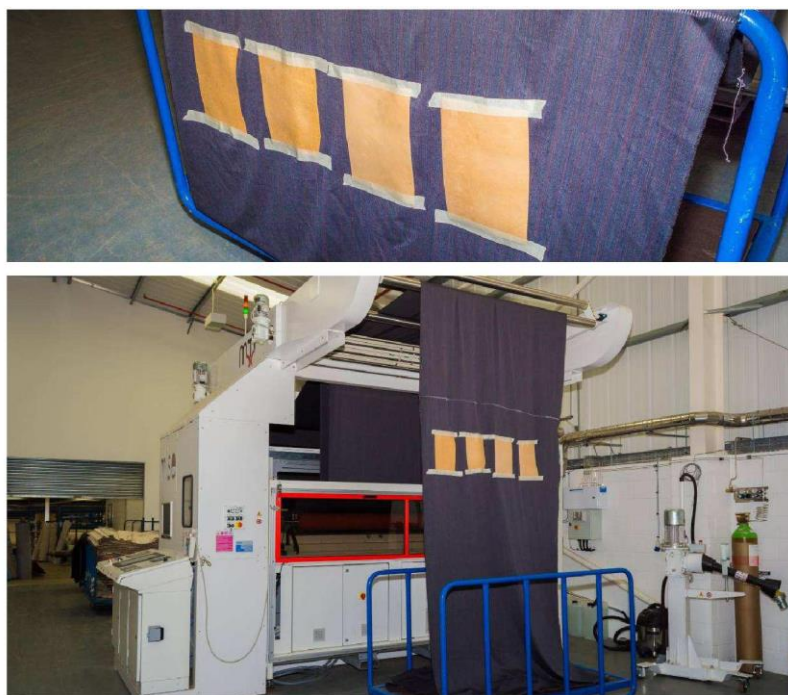


Figura 1. Fijación de muestras de piel para su funcionalización en el equipo de tratamiento por MLSE.

En unos primeros ensayos para comprobar la viabilidad de la aplicación del tratamiento en pieles, se utilizaron las condiciones de trabajo establecidas como de referencia para la hidrofugación de textiles mediante esta técnica (condiciones no disponibles). La Tabla 2 muestra las diferentes referencias preparadas mediante esta tecnología.

Tabla 2. Pieles preparadas mediante tratamiento hidrofóbico con MLSE

Piel	Referencia	Cara tratada
Bovino	BWR-MLSE-1	flor
	BWR-MLSE-2	Flor + carne
Cordero	SWR-MLSE-1	flor
	SWR-MLSE-2	Flor + carne

Los materiales, una vez tratados, fueron suministrados a INESCOP para su posterior evaluación.

2.2. Caracterización de las pieles

La resistencia al agua de las pieles sin tratar y de las sometidas a los distintos tratamientos de hidrofugación, fue evaluada, en condiciones

estáticas, de acuerdo con la norma ISO 23232.

La Tabla 3 muestra los líquidos de referencia empleados.

Además, se determinó el tiempo de penetración de agua y la absorción de agua después de 60 min, en condiciones dinámicas, mediante el procedimiento de compresión lineal repetida conforme a la norma EN ISO 5403-1 (véase la Figura 2).



Figura 2. Ensayo de resistencia al agua para materiales de corte en calzado

Por último, se comprobó el efecto de estos tratamientos en las propiedades de permeabilidad al vapor de agua (WVP). Esta propiedad fue evaluada según la norma EN ISO 14268.

Tabla 3. Líquidos de referencia para la evaluación de la repelencia al agua según la norma ISO 23232

Disolución acuosa/ grado de repelencia	Composición
0	Ninguno: El líquido de referencia nº 1 es absorbido por la superficie estudiada
1	agua: alcohol isopropílico 98:2 (v:v)
2	agua: alcohol isopropílico 95:5 (v:v)
3	agua: alcohol isopropílico 90:10 (v:v)
4	agua: alcohol isopropílico 80:20 (v:v)
5	agua: alcohol isopropílico 70:30 (v:v)
6	agua: alcohol isopropílico 60:40 (v:v)
7	agua: alcohol isopropílico 50:50 (v:v)
8	agua: alcohol isopropílico 40:60 (v:v)
9*	agua: alcohol isopropílico 30:70 (v:v)
10*	agua: alcohol isopropílico 20:80 (v:v)
11*	agua: alcohol isopropílico 10:90 (v:v)
12*	alcohol isopropílico

*Líquidos de referencia adicionales, no incluidos en la norma.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, se evaluó la efectividad del tratamiento mediante MLSE en condiciones estáticas, según la norma ISO 23232. Los cueros tratados fueron comparados con los materiales funcionalizados en INESCOP. La Figura 3 muestra, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para la piel de cordero. La Tabla 4 recoge los resultados obtenidos para todos los materiales estudiados.

Se ha observado que, en las condiciones de trabajo utilizadas, el tratamiento con MLSE produce una funcionalización irregular en algunos puntos de la superficie de la piel. Sin embargo, en general, las pieles tratadas con este sistema adquieren un grado de repelencia al agua que llega a alcanzar el grado 12, muy superior al conseguido con los tratamientos convencionales utilizados en el sector.

Con el fin de evaluar la idoneidad de estos

materiales para su uso como material de corte en calzado, se evaluó su resistencia al agua en condiciones dinámicas, conforme a la norma EN ISO 5403-1. Además, con el fin de comprobar si el tratamiento hidrofóbico comprometía las propiedades de permeabilidad al vapor de agua (WVP), se evaluó esta propiedad de acuerdo con la norma EN ISO 14268. La Tabla 5 recoge los resultados obtenidos para las diferentes referencias.

A pesar de que el tratamiento mediante MLSE produce ciertas mejoras en las propiedades de resistencia al agua en condiciones dinámicas con respecto a las pieles no funcionalizadas (referencias B y S), por el momento no ha sido posible alcanzar los requisitos que la norma EN ISO/TR 20879 establece para su aplicación como material de corte en calzado resistente al agua. Este resultado podría estar relacionado con las irregularidades en el tratamiento que se habían detectado durante la evaluación de la repelencia al agua en condiciones estáticas.

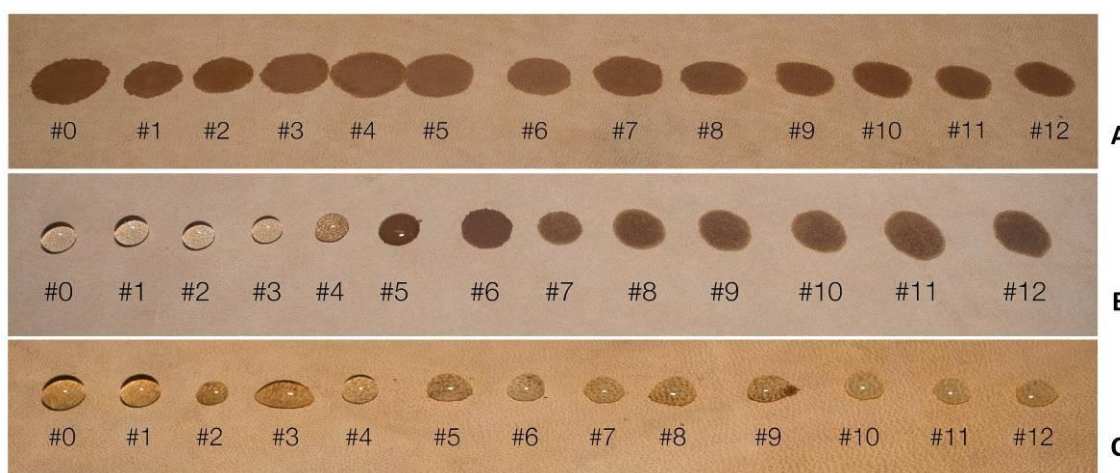


Figura 3. Evaluación de la repelencia al agua según ISO 23232. A: Piel de cordero sin tratamiento (Referencia S); B: piel de cordero con tratamiento convencional de hidrofugación (Referencia SWR-0); C: piel de cordero con hidrofugada con MLSE (Referencia SWR-MLSE-1).

Tabla 4. Repelencia al agua de los materiales, evaluada según la norma ISO 23232

Piel	Referencia	Grado de repelencia al agua
Bovino	B	0
	BWR-0	4
	BWR-MLSE-1	Resultados irregulares, se alcanza grado 12
Cordero	S	0
	SWR-0	3
	SWR-MLSE-1	Resultados irregulares, se alcanza grado 12

Tabla 5. Resistencia al agua de los materiales, evaluada según la norma EN ISO 5403-1

Referencia	Hidrofobicidad		WVP (mg/cm ² h)
	Tiempo de penetración (min)	Absorción de agua tras 60 min (%)	
B	1	84	9,8
BWR0	>360	6	9,7
BWR-MLSE-1	2	75*	7,7
BWR-MLSE-2	19	25	9,7
S	1	140*	16,3
SWR0	> 120	11	20,4
SWR-MLSE-1	11	75	14,5
SWR-MLSE-2	8	65	15,2
Requisitos para calzado	≥ 60**	≤ 20**	≥ 0,8

* Medido tras 10 min ** Requisitos para calzado resistente al agua

Cuando se comparan los materiales tratados con MLSE por la cara flor (referencias BWR-MLSE-1 y SWR-MLSE-1) con los tratados tanto por la cara flor como por la cara carne (referencias BWR-MLSE-2 y SWR-MLSE-2), no se observan diferencias apreciables en el caso de las pieles de cordero. Sin embargo, la mejora en la resistencia al agua es significativamente mayor cuando el cuero bovino es tratado por las dos caras.

Por otra parte, ninguno de los materiales estudiados pierde sus propiedades de permeabilidad al vapor de agua.

4. CONCLUSIONES

Para ambos tipos de pieles, el tratamiento superficial con la tecnología MLSE ha dado resultados prometedores en lo que se refiere a la repelencia al agua en condiciones estáticas, lo que podría indicar la idoneidad de este tratamiento para pieles destinadas a tapicería o indumentaria. Además, se ha comprobado que el tratamiento mediante MLSE puede llegar a proporcionar unas propiedades de repelencia al agua, en condiciones estáticas, muy superiores a las conseguidas mediante los procedimientos convencionales.

La resistencia al agua de estos materiales cuando son sometidos a una compresión lineal continuada, que simula las condiciones de uso en calzado, mejora ligeramente tras el tratamiento con MLSE. Sin embargo, no llegan a obtenerse los niveles alcanzados con los

procedimientos de hidrofugación convencional, ni tampoco llegan a conseguirse los requisitos mínimos requeridos para calzado resistente al agua.

Hay que resaltar que, tanto el equipo utilizado en este estudio como las condiciones de tratamiento empleadas, habían sido optimizados para el tratamiento de materiales textiles. La modificación de los parámetros del tratamiento, como la potencia del láser y del plasma, la concentración de los gases ambientales, el tiempo de residencia del material en la zona de tratamiento, etc. está siendo estudiada en la actualidad. Además, se está evaluando la modificación del sistema de alimentación de sustratos que permita el tratamiento de materiales discretos como las pieles. Como resultado de este trabajo, la tecnología MLSE está siendo adecuada al tratamiento de nuevos materiales: las pieles.

Agradecimientos

Los autores agradecen al programa LIFE+ la financiación parcial de este trabajo a través del proyecto LIFE TextiLeather (LIFE13 ENV/E/001138).

5. REFERENCIAS

- Donmez, K., Kallenberger, W.E., 1992. Flame resistance of leather. J Am Leather Chemists Assoc, 87, 1-19.
- European Commission, 2009. Reglamento (CE) N° 552/2009 de la Comisión, de 22 de junio de 2009 , por el que se modifica el Reglamento (CE) N° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH) en lo que respecta a su anexo XVII. DO L 164 de 26.6.2009, p. 7.
- European IPPC Bureau, 2003. Best available techniques (BAT) reference document for the tanning of hides and skins. Sevilla.
- European Parliament, 2014. Reglamento (UE) N° 517/2014 del Parlamento Europeo y del Consejo. DO L 150 de 20.5.2014, p. 195.
- European Parliament, 2012. Reglamento (UE) N° 528/2012 del Parlamento Europeo y del Consejo. DO L 167 de 27.6.2012, p. 1.
- European Parliament, 2006. Reglamento (CE) N° 1907/2006 del y del Consejo. DO L 396 de 30.12.2006, p. 1
- European Parliament, 2003. Directiva 2003/11/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. DO L 42 de 15.2.2003, p. 45.
- Hale, R.C., Alae, M., Manchester-Neesvig, J.B., Stapleton, H.M., Ikononou, M.G., 2003. Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the North American environment. Environ Int, 29, 771-779.
- Mistry, P., Turchan, J., 2013. Method and Apparatus for Surface Treatment of Materials Utilizing Multiple Combined Energy Sources. US2013001204.
- Mohamed, O.A., Abdel-Mohdy, F.A., 2006. Preparation of flame-retardant leather pretreated with pyrovatex CP. J Appl Polym Sci, 99, 2039-2043.
- Nawaz, H.R., Solangi, A., Zehra, B., Nadeem, U., 2011. Preparation of Nano Zinc Oxide and its Application in Leather as a Retanning and Antibacterial Agent. Can. J. Sci. Ind. Res., 2, 164- 170.
- North, K.D., 2004. Tracking Polybrominated Diphenyl Ether Releases in a Wastewater Treatment Plant Effluent, Palo Alto, California, 2004. Environ Sci Technol, 38, 4484-4488.
- Pollini, M., Paladini, F., Licciulli, A., Maffezzoli, A., Sannino, A., Nicolais, L., 2013. Antibacterial natural leather for application in the public transport system. J. Coat. Technol. Res., 10, 239-245.
- Sánchez-Navarro, M.M., Cuesta-Garrote, N., Arán-Aís, F., Orgilés-Barceló ,C., 2011. Microencapsulation of *Melaleuca alternifolia* (Tea Tree) Oil as Biocide for Footwear Applications. J. Dispersion Sci. Technol., 32, 1722-1727.
- Sirvaityté, J., Siugzdaite, J., Valeika, V., 2011. Application of Commercial Essential Oils of Eucalyptus and Lavender as Natural Preservative for Leather Tanning Industry. Rev Chim (Bucharest), 62, 884-893.
- Sirvaityté, J., Siugzdaitė, J., Valeika, V., Dambrauskiene, E., 2012. Application of essential oils of thyme as a natural preservative in leather tanning. Proc. Est. Acad. Sci., 61, 220-227.
- Hong, K.H., Sun, G., 2010. Photoactive antimicrobial agents/polyurethane finished leather. J. Appl. Polym. Sci., 115, 1138-1144.
- Luo, Z.Y., Fan, H.J., Lu, Y., Shi, B., 2008. Fluorine-containing Aqueous Copolymer Emulsion for Waterproof Leather. J Soc Leather Technol Chemists, 92, 107-113.

Serenko, O., Nizamova, Z., Kalinin, M., Ostrovsky, Y., Polukhina, L., Muzafarov, A., 2014. Effect of the Morphology of Leather Surface on the Hydrophobic-Hydrophilic Properties. *Adv. Mater. Phys. Chem.*, 4, 13-19.