

## EFECTO DEL ENGRASE Y ACABADO EN LA ABSORCIÓN/DESORCIÓN DEL CUERO

A M Manich<sup>1</sup>, J Barenys<sup>2</sup>, L Martínez<sup>2</sup>, M Martí<sup>1</sup>, J Carilla<sup>1</sup>, A Marsal<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>IQAC-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain; albert.manich@iqac.csic.es  
<sup>2</sup>TRUMPLER Española S. A., carrer Llobateres 15, Barberà del Vallès, Spain

### Resumen

El objetivo del trabajo es investigar la cinética de absorción-desorción de la humedad del cuero, una estructura fibrosa colagénica natural, mediante la aplicación del método de Vickerstaff, que permite determinar el coeficiente de difusión de los colorantes en las fibras, al coeficiente de difusión de la humedad del cuero. El cuero fue engrasado y acabado para evaluar el efecto de estos tratamientos en la difusión de la humedad. Las muestras fueron sometidas a etapas crecientes y decrecientes de humedad relativa para provocar la absorción/desorción de humedad en el cuero. La cantidad de humedad absorbida / desorbida se mide como “regain” (% sobre peso seco). En cada etapa se calcula el “regain” final (al equilibrio)  $X$ , el tiempo de media absorción/desorción  $t_{1/2}$ , la relación  $X_{1/2}/t_{1/2}$  siendo  $X_{1/2} = X / 2$  que mide la velocidad de difusión. Siguiendo el método de Vickerstaff, la pendiente máxima de la gráfica de absorción normalizada  $X(t) / X$  frente a  $\sqrt{t}$  nos permitió obtener la raíz cuadrada del coeficiente aparente de difusión  $DA$  que mide el % de humedad absorbida/desorbida por una unidad de masa de muestra por unidad de tiempo.

La histéresis depende de la actividad del agua ( $HR\% / 100$ ) del ambiente e indica la energía con la que la humedad absorbida a este nivel de humedad está unida al sustrato. Cuanto mayor sea la humedad relativa, menor será la energía de enlace de la humedad. La comparación del “regain” en desorción  $X_d$  vs. “regain” en sorción  $X_a$  a diferentes niveles de

humedad proporciona la histéresis a cada nivel de humedad:  $Hist(\%) = 100 \cdot (X_d - X_a) / X_a$ .

Los engrases afectan principalmente a la capacidad máxima de sorción del cuero, disminuyen el tamaño de la monocapa aunque aumentan la energía de enlace. Se han observado diferencias significativas en los coeficientes de difusión aparente entre agentes de engrase. Los coeficientes más altos fueron los de los triglicéridos sulfitados del aceite de colza y de aceite de pescado sulfitado mientras que los más bajos fueron los del cuero no engrasado y el del cuero engrasado con la mezcla de triglicéridos sulfitados de aceite de colza y polímero graso.

En cuanto al efecto del acabado según la humedad relativa, el acabado aumenta el coeficiente de difusión en el rango intermedio de humedades entre 30 y 65% mientras que las diferencias disminuyen en los valores extremos.

**Palabras clave:** cuero, colágeno, engrase, acabado, humedad, absorción, desorción, coeficiente de difusión, histéresis, triglicéridos sulfitados de aceite de colza, aceite de pescado sulfitado, polímero graso.

### 1 Introduction

Cuando el colágeno se coloca en una atmósfera determinada, actúa como un cuerpo acumulador de humedad que gradualmente toma o cede agua hasta alcanzar el equilibrio. Se encuentra en equilibrio dinámico con un número de moléculas de agua que se evaporan de la

muestra en un tiempo determinado que iguala al número de moléculas de agua que se absorben. El contenido de humedad del colágeno / cuero influye en sus propiedades [1-3], puede desarrollar tensiones internas que causan cambios de dimensiones del sustrato [4] y, por el secado, las propiedades del cuero se modifican de forma irreversible [5, 6]. La propiedad de absorber humedad es una característica valiosa de artículos en contacto con el cuerpo humano. Elimina problemas causados por una acumulación de sudor en la piel y en zapatos [7]. La sorción de agua provoca que el cuero actúe como un acumulador de calor, protegiendo el cuerpo de cambios repentinos en las condiciones externas. La capacidad de amortiguación de la humedad del cuero es determinante en la sensación de confort y, cuando se utiliza en la tapicería, mejora la calidad del aire interior de una habitación [8]. El contenido de humedad afecta a su resistencia microbiana, aspecto y durabilidad [9].

La estructura fibrosa y las grandes concentraciones de grupos hidrofílicos del colágeno son responsables de su alta capacidad de sorción de agua. En un estudio sobre las interacciones agua-colágeno utilizando tendones de cola de rata, Pineri et al. [10] describen diferentes mecanismos de fijación del agua. Grigera et al. [11] informaron de dos tipos de agua. Un tipo de agua está unido por hidrógeno a las macromoléculas en posiciones bien definidas y otro tipo que interactúa débilmente con las primeras formando una multicapa con propiedades más líquidas. Esto coincide con la visión de Caurie [12], que describió tres tipos de agua: a) agua adsorbida en los sitios más energéticos conocidos como sitios primarios fuertemente enlazados, b) agua constituida por moléculas secundarias débilmente enlazadas, y c) Agua líquida no enlazada que se condensa a presión de saturación.

### 1.1 Isotermas de sorción

Existe una buena correlación entre el número de moléculas de agua en una monocapa y el número de puntos de enlace según la ecuación de sorción de multicapas de Brunauer, Emmett y Teller (BET) clásica. Esto sugiere que cada grupo polar absorbe inicialmente una molécula de agua seguida por sorción multimolecular a una

humedad mayor. A pesar de sus limitaciones, la ecuación BET todavía se utiliza para calcular valores monocapa en campos fisicoquímicos muy diferentes, proporcionando valores de superficie específica de sorción. La ecuación BET se usa por su simplicidad y por qué ha sido aprobada por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). En 1985, la Comisión de “Colloid and Surface Chemistry” recomendó la ecuación de BET para determinar valores de monocapa en el intervalo de presión de vapor relativa (actividad de agua) entre 0,05 y 0,30.

La ecuación de sorción de Guggenheim, Andersen y de Boer (GAB) también proporciona valores de sorción de monocapa. Se ha hecho más popular porque el intervalo de presión de vapor relativa es mucho más amplio que la ecuación BET (de 0.05 a 0.8-0.9) [13]. Las isotermas de BET y de GAB están estrechamente relacionadas ya que se basan en el mismo modelo estadístico. El modelo GAB, que es una mejora del modelo BET, comparte con él las dos constantes BET originales: a) la capacidad de monocapa  $X_m$  y b) la constante de energía  $C$ . El modelo GAB debe su mayor versatilidad a la introducción de una tercera constante  $K$ .

Las constantes de energía determinan la forma sigmoide de las isotermas. La constante  $C$  determina la intensidad de la curvatura inicial en el intervalo de actividad más bajo y es proporcional a la relación entre la velocidad de llegada y la velocidad de salida de las moléculas de vapor por unidad de presión para los sitios primarios [13]. La constante  $K$  determina el perfil de la curva en el rango de actividad de agua más alto y depende de la forma convexa de la curva. Está relacionada con la velocidad de llegada y la velocidad de salida de las moléculas en las capas superiores de absorción [14]. Cuanto menor sea el valor de  $K$ , menos estructurado será el estado del sorbato en las multicapas encima la monocapa.  $K$  aumenta para interacciones más fuertes entre sorbato y sorbente [13].

La histéresis se manifiesta con las dos trayectorias distintas para sorción y desorción. La extensión de la misma está relacionada con la naturaleza y el estado de los componentes de la muestra, lo que refleja los cambios que se producen en el sorbato que alteran la accesibilidad del agua a los sitios polares energéticamente favorables

[15]. La forma general de la isoterma de absorción de agua en equilibrio para el colágeno puede describirse por una isoterma de Tipo II o Tipo III con una pequeña cantidad de agua que persiste a una humedad relativa muy baja y una gran cantidad de agua a una alta humedad relativa [16]. La Tabla 1 muestra las isotermas de sorción y los parámetros usados para ajustar los datos experimentales de sorción / desorción.

El mecanismo básico de equilibrio depende del equilibrio entre la velocidad de entrada y de salida de moléculas de agua en el material. El contenido de humedad en la monocapa calculado a partir de las isotermas de sorción de equilibrio es esencial para la estabilidad física y química de los materiales deshidratados. En actividades de agua más bajas, el agua es retenida por sitios hidrofílicos fuertes. En sorción, otras moléculas de agua pueden unirse a las moléculas de agua ya fijadas con enlaces menos intensos. Cuando aumenta la actividad del agua, la sorción entra en una segunda región, donde el agua sorbida es retenida más débilmente por enlaces de hidrógeno. Esta “región multicapa” puede considerarse como una fase de transición entre las regiones inicial y final de la isoterma. Esta agua menos firmemente unida se produce cuando la actividad del agua alcanza los niveles más altos. En esta región, el "agua condensada" dentro de los huecos de la fibra, tiene muchas de las características del agua líquida. De acuerdo con Dent [14], es posible calcular las fracciones de la sorción total en función de la actividad del agua  $a_w$ : variación de los huecos vacíos, contenido de humedad en monocapa, moléculas enlazadas de agua “primaria” y “secundaria” y la relación entre ellas.

Entre las operaciones de post-curtición, la operación de engrase junto con la de recurtición, es uno de los tratamientos más influyentes en las características del cuero en particular aquellas relacionadas con el tacto y el confort [17] [18]. Los agentes engrasantes se añaden al cuero por las mismas razones que los plastificantes a los polímeros [19], mejoran la movilidad de las fibras debido a la reducción de la fricción entre microfibrillas [20] y evita la adhesión de las fibras mediante el llenado de los espacios entre la estructura de la red, lo que resulta en una mayor movilidad de las fibras

[20]. Los agentes de engrase se colocan entre las fibrillas de colágeno y actúan como lubricante, mejorando el tacto y facilitando el desplazamiento relativo de las microfibrillas cuando se someten a esfuerzos mecánicos. Los engrases modifican el tamaño de la superficie interna absorbente de humedad del cuero, modificando su tacto.

**Tabla 1:** Modelos de BET y GAB. Parámetros usados para ajustar los datos experimentales de sorción

Modelo	Ecuación matemática
BET [21] GAB [22]	$X = X_m C a_w / [(1-a_w)(1-a_w+C a_w)]$ $X = X_m C K a_w / [(1- K a_w)(1- K a_w+C K a_w)]$
Parámetro	Definición
$a_w$	Actividad de agua expresada como presión relativa de vapor $p/p_0$ , donde $p_0$ es la presión de vapor a saturación.
$X$	Contenido de humedad en equilibrio a $a_w$ in g sorbidos/100 g de sorbente en base seca
$X_m$	Contenido de humedad en monocapa en g sorbidos/100 g de sorbente en base seca
$C$	Constante de energía relacionada con la diferencia entre la entalpía libre de las moléculas de agua en el estado líquido puro y en la monocapa. Esto es proporcional a la relación entre las constantes de velocidad de fijación y de velocidad de escape para los sitios primarios.
$K$	Relación entre la presión de vapor estándar del líquido y la presión de vapor del sorbato en las capas secundarias (superiores). Proporcional a la relación entre la constante de velocidad de fijación y la constante de velocidad de escape para todas las capas superiores.

## 1.1 Objetivo

El principal objetivo de este estudio es evaluar el fenómeno de absorción/desorción del cuero, a través de la velocidad de media absorción/desorción, el coeficiente aparente de difusión y su relación con el proceso de engrase, acabado, el modo de ensayo (absorción/desorción) y la humedad relativa.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

El trabajo experimental se efectuó en la planta piloto de Trumpler Española S.A. Se usaron hojas wet-blue de procedencia Irlanda rebajadas a un espesor de 1.2-1.4 mm. Después del lavado, recromado y neutralizado, los cueros se recurtieron y tiñieron según un proceso convencional y, a continuación, se engrasaron con cinco agentes de engrase de composición química diferente con el fin de comparar su efecto sobre la absorción/desorción de humedad. El proceso de engrase se efectuó con un 7% de materia activa sobre peso rebajado. Después de un lavado final y secado, se realizaron los ensayos de absorción/desorción de humedad. Se aplicó un acabado ligero standard a cada una de las muestras, para evaluar el efecto del acabado. Se compararon los resultados de antes y después del acabado con los de la muestra no engrasada también antes y después del acabado.

Los agentes engrasantes se compararon de acuerdo con su componente principal característico:

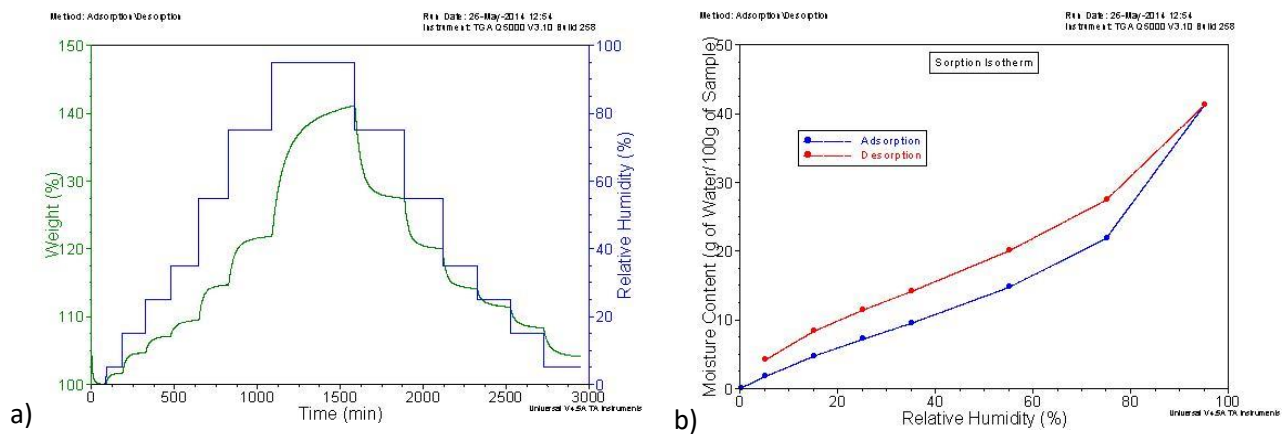
- Triglicéridos sulfitados de aceite de colza TCSi
- Polímeros grasos (no hidrofugante) PGR
- Éster fosfórico ESF
- Aceite de pescado sulfitado Psi
- La combinación (TCSi/PGR) es el agente engrasante standard que se usó de referencia

### 2.2 Métodos

Las curvas de absorción/desorción se han obtenido con la termobalanza de sorción Q5000SA Sorption Analyzer de TA Instruments empleando muestras con una masa aproximada de 12mg, con arreglo al siguiente procedimiento de medida:

- 1) Secado inicial a 60°C y 0% de humedad relativa durante una hora.
- 2) Estabilización previa a 25°C y 0% HR para someter la muestra, a continuación a una humedad relativa del 5% hasta estabilización.
- 3) Etapas de absorción: La muestra estabilizada al 5% de HR se somete a etapas de absorción de HR crecientes del 15%, 25%, 35%, 55%, 75% y 95% de HR.
- 4) Etapas de desorción: La muestra estabilizada al 95% de HR se somete a etapas decrecientes de desorción del 75%, 55%, 35%, 25%, 15% y 5% de HR.
- 5) Condiciones de final de etapa: Con objeto de acortar la duración de las etapas, se ha previsto un tiempo máximo de duración de cada etapa de 500 min, si bien la etapa se da por finalizada, cuando la variación de masa de la muestra es inferior al 0,02% durante 10 minutos considerando esta variación como de cuasi equilibrio.

El software de TA Instruments suministra los parámetros de los modelos BET y GAB de la isoterma de absorción con el contenido final de humedad para cada etapa,. En la Figura 1 se presentan los resultados que se obtienen durante el ensayo de absorción y desorción y la isoterma resultante.



**Figura 1:** a) Variaciones de masa experimentadas por la muestra en distintas condiciones de humedad siguiendo el procedimiento de medida; b) Isoterma de absorción/desorción obtenida a partir de las condiciones de cuasi equilibrio del final de cada etapa.

La gráfica isoterma de sorción vs tiempo da la descripción completa del fenómeno de absorción en unas condiciones de temperatura y humedad relativa a las que se coloca la muestra. Normalmente muestra una absorción/desorción inicialmente rápida que tiende asintóticamente hacia el equilibrio. La principal característica de la gráfica describe la ganancia o pérdida de humedad en el cuasi equilibrio  $X$  y la velocidad con que se logra. La velocidad de absorción/desorción puede caracterizarse numéricamente por el tiempo de media sorción  $t_{1/2}$  que es el tiempo requerido para que el sustrato absorba/desorba la mitad de la humedad  $X_{1/2}$  que intercambia con el medio cuando alcanza las condiciones de cuasi equilibrio. La velocidad de media sorción  $v_{1/2}$  viene dada por  $X_{1/2}/t_{1/2}$ . Como se ha explicado, los intervalos crecientes/decrecientes de humedad relativa entre 5% y 35% son de 10% mientras que entre 35% y 95% los intervalos de humedad relativa son del 20%. Por tanto, velocidades de media absorción en el intervalo 35-95% serán dos veces las del intervalo 5-35%. A efectos comparativos, las velocidades en el intervalo superior de humedad se reducirán a la mitad, dando lugar a la velocidad corregida de media sorción  $v^*_{1/2}$  para disponer de valores equivalentes

La existencia de un gradiente de humedad entre la superficie externa y el interior de la muestra hace que la humedad se difunda hacia el centro de la muestra a una velocidad proporcional al gradiente. Si el gradiente de humedad se expresa en términos de peso de

humedad por unidad de volumen de sustrato, el coeficiente de difusión  $D$  será la cantidad de humedad que se difunde en una unidad de tiempo a través de una unidad de área de la muestra bajo una unidad de gradiente de humedad. Así,  $D$  será una medida tanto de las propiedades de difusión de la humedad como de la permeabilidad de la muestra. No es fácil evaluar el volumen y la superficie externa de la muestra de cuero. Si sustituimos el volumen por la masa de la muestra, se expresa en gramos de humedad absorbible por 100 g de muestra seca, dando como resultado un coeficiente de difusión aparente  $D_A$  que será igual a los gramos de humedad absorbidos en una unidad de tiempo por 100 g de muestra seca bajo una unidad de gradiente de concentración de humedad absorbible medido en  $\text{min}^{-1}$ , que se obtiene usando el método de Vickerstaff [21], empleado para estudiar la difusión de los colorantes en fibras. La difusión se ajusta bien por medio de una expresión deducida de la ecuación de Fick que aplicamos en la difusión de la humedad. Sorprendentemente ésta ecuación da resultados satisfactorios en las primeras etapas de absorción de humedad como ocurre con la difusión de colorantes. Si se representa gráficamente la fracción de humedad absorbida/desorbida frente la raíz cuadrada del tiempo de absorción/desorción, los puntos siguen una línea recta:

$$X(t) / X = \sqrt{D_A} \sqrt{t}$$

siendo la pendiente máxima la raíz cuadrada del coeficiente de difusión aparente  $D_A$ .

a) "Regain"  $X(t)$  en % (humedad sobre peso seco) b) Fracción de "regain"

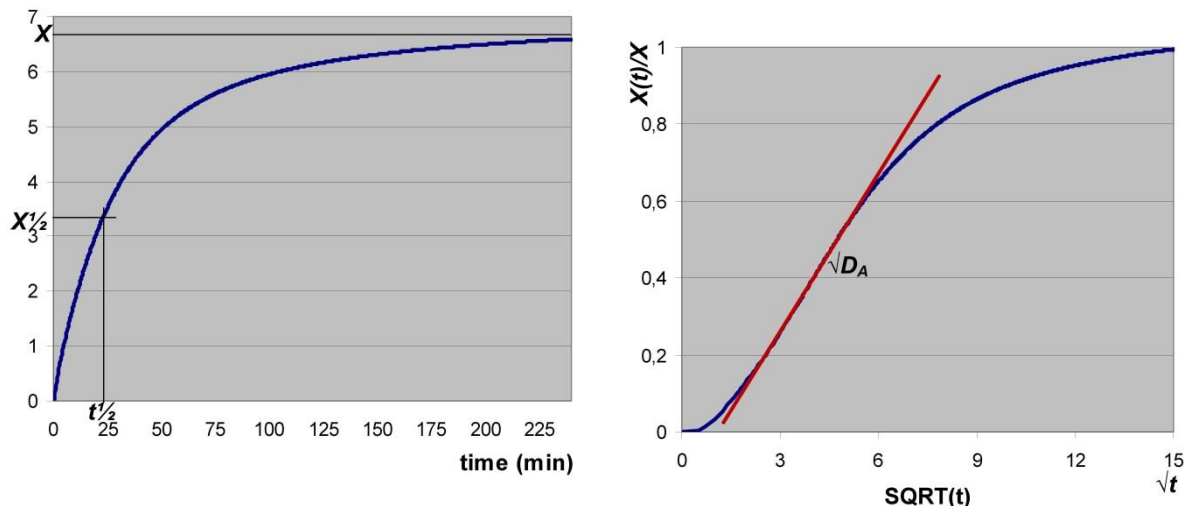


Figura 2 a) Incremento de masa en % (sobre peso seco) provocado por la absorción de humedad en una etapa en función del tiempo, hasta el equilibrio  $X$ , incluyendo valores de media absorción  $X_{1/2}$  y el tiempo de media absorción  $t_{1/2}$ ; b) Fracción de "regain"  $X(t)/X$  en función de la raíz cuadrada del tiempo. La pendiente máxima corresponde a la raíz cuadrada del coeficiente de difusión aparente  $D_A$ .

### 2.3 Resultados y discusión

La Tabla 2 resume los resultados de los parámetros del modelo GAB ajustado en absorción, la superficie específica de absorción, valores medios de histéresis entre 5 y 75% de humedad relativa, la

densidad aparente y la energía de desgarro de muestras engrasadas y no engrasada en dos estados (antes de acabado, es decir, en estado crust C y después del acabado F) en función de los diferentes agentes de engrase aplicados, obtenido en otros trabajos [22,23].

Tabla 2: Parámetros del modelo GAB en absorción ( $X_m$ ,  $C$ ,  $K$ ), capacidad de absorción máxima estimada  $X_I$  a 100% de HR, superficie específica de absorción  $S$ , valores medios de histéresis entre 5 y 75% de humedad relativa  $H$ , densidad aparente  $D$  y energía de desgarro  $TE$  de muestras según el agente de engrase y estado (C en crust and F acabadas).

Engrase Estado	No		TCSi/PGR		TCSi		PGR		ESF		PSi	
	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F
$X_m$ (%)	10,55	9,46	11,32	9,00	9,87	8,23	10,59	7,95	10,45	8,79	9,98	8,85
$C$	5,01	5,81	4,92	5,83	4,78	5,91	4,59	6,37	4,50	5,35	5,09	5,51
$K$	0,81	0,82	0,80	0,82	0,79	0,82	0,79	0,84	0,79	0,81	0,80	0,81
$X_I$ (%)	52,59	51,10	49,18	47,46	43,62	43,33	47,73	47,88	46,9	44,35	46,86	45,84
$S$ (m <sup>2</sup> /g)	374,2	335,5	401,5	319,2	350,1	291,9	375,6	282,0	370,6	311,8	354,0	313,9
$H$ (%)	69,0	64,7	65,3	61,8	62,1	62,2	62,2	67,7	60,2	60,7	59,3	61,5
$D$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,621	0,650	0,588	0,649	0,640	0,689	0,637	0,678	0,632	0,653	0,656	0,699
$TE$ (N/mm)	25,30	39,77	39,74	57,26	49,60	89,34	73,53	74,21	68,22	103,0	57,89	87,43

Para analizar la cinética de absorción/desorción se han considerado: las velocidades corregidas de media

absorción/desorción  $v^*1/2$ , el tiempo transcurrido donde se da la difusión máxima  $t_{max}$  de la gráfica de la fracción

de “regain” en función de la raíz cuadrada del tiempo y el coeficiente de difusión aparente  $D_A$  que se corresponde con el cuadrado de la pendiente a  $t_{max}$ . Los resultados para el cuero no engrasado y para el cuero engrasado con el agente engrasante standard usado como referencia (TCSi/PGR) se muestran en la Tabla 3, los resultados para los componentes individuales de la referencia TCSi y PGR en la Tabla 4 y los correspondientes a ESF y PSi en la Tabla 5.

efecto del agente de engrase, el estado (en crust o acabadas), el modo (absorción o desorción) y el nivel de humedad relativa sobre los parámetros de difusión (velocidad de media absorción corregida  $v^{*1/2}$ , tiempo para la difusión máxima  $t_{max}$  y el coeficiente de difusión aparente  $D_A$ ), que explican la facilidad de intercambio de humedad entre el cuero y su entorno. La Tabla 6 resume el nivel de significación de los efectos principales y las interacciones.

La aplicación de ANOVA a los resultados experimentales nos permite estimar el

**Tabla 3:** Resultados de velocidad de media absorción/desorción corregida  $v^{*1/2}$ , tiempo para la difusión máxima  $t_{max}$  y coeficientes de difusión aparente  $D_A$ , de la piel no engrasada **No** y las engrasadas con la combinación **TCSi/PGR** en crust **C** y después del acabado **F**. Se incluyen “regains” totales de absorción y desorción en función de la etapa.

Engrase	No						TCSi/PGR					
	$v^{*1/2} \times 10^2 (\%/min)$		$t_{max} (min)$		$D_A \times 10^2 (min^{-1})$		$v^{*1/2} \times 10^2 (\%/min)$		$t_{max} (min)$		$D_A \times 10^2 (min^{-1})$	
Parámetro												
Etapas	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F
<b>Absorción:</b>												
5→15%	11,25	11,32	7,58	7,75	3,18	3,36	13,56	9,02	6,25	9,00	4,10	2,89
15→25%	7,35	7,58	3,79	4,50	2,25	2,39	8,67	6,46	3,00	5,75	2,73	2,11
25→35%	5,68	5,88	3,16	2,50	1,74	1,94	6,53	5,24	1,75	4,75	2,20	1,72
35→55%	4,83	7,44	2,97	13,75	1,24	2,65	5,58	6,23	1,88	14,25	1,58	2,38
55→75%	5,33	7,22	34,04	16,25	1,06	1,90	6,26	5,87	25,38	20,00	1,24	1,57
75→95%	7,33	7,78	46,57	28,75	0,77	0,76	7,99	6,47	37,87	35,25	0,86	0,68
<b>Desorción:</b>												
95→75%	10,30	12,03	19,37	20,00	1,43	1,86	11,36	9,76	15,87	25,25	1,67	1,60
75→55%	8,27	9,91	8,38	11,00	1,77	2,39	9,47	8,11	7,25	12,50	2,19	2,08
55→35%	7,32	9,06	5,37	8,50	1,88	2,56	8,50	7,42	4,12	10,25	2,45	2,28
35→25%	7,43	7,34	4,50	4,50	2,02	2,24	8,72	6,33	3,50	5,25	2,53	2,04
25→15%	8,36	7,91	5,25	5,00	2,15	2,02	9,23	6,76	4,50	6,50	2,45	1,84
15→5%	9,39	8,73	14,49	13,25	1,72	1,67	9,91	7,40	8,25	17,25	1,92	1,56
En crust: Regain absorbido (5 - 95%): 41,17%						En crust: Regain absorbido (5 - 95%): 38,85%						
Regain desorbido (95 - 5%): 38,55%						Regain desorbido (95 - 5%): 36,33%						
Acabadas: Regain absorbido (5 - 95%): 39,44%						Acabadas: Regain absorbido (5 - 95%): 36,81%						
Regain desorbido (95 - 5%): 37,03%						Regain desorbido (95 - 5%): 34,61%						

**Tabla 4:** Resultados de velocidad de media absorción/desorción corregida  $v^{*1/2}$ , tiempo para la difusión máxima  $t_{max}$  y coeficientes de difusión aparente  $D_A$ , de pieles engrasadas con **TCSi** y **PGR** en crust **C** y después del acabado **F**. Se incluyen “regains” totales de absorción y desorción en función de la etapa.

Engrase	TCSi						PGR					
	$v^{*1/2} \times 10^2 (\%/min)$		$t_{max} (min)$		$D_A \times 10^2 (min^{-1})$		$v^{*1/2} \times 10^2 (\%/min)$		$t_{max} (min)$		$D_A \times 10^2 (min^{-1})$	
Parámetro												
Etapas	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F
<b>Absorción:</b>												
5→15%	11,19	12,45	7,50	5,75	3,61	4,32	11,08	9,95	8,08	8,33	3,40	3,23
15→25%	7,79	8,58	4,00	2,50	2,72	3,36	7,79	7,30	5,00	4,58	2,58	2,87
25→35%	6,03	6,48	2,67	2,08	2,21	2,80	5,93	5,86	3,00	3,50	2,16	2,65
35→55%	7,47	8,17	13,08	10,13	2,55	3,09	7,14	6,26	12,63	12,58	2,22	2,26
55→75%	7,81	8,19	14,78	12,17	2,34	2,63	7,56	6,17	16,67	15,92	1,99	1,79
75→95%	7,34	8,17	25,17	22,79	0,82	0,91	7,31	6,51	27,42	34,67	0,76	0,65
<b>Desorción:</b>												

95→75%	11,58	13,37	20,00	16,25	2,09	2,35	11,34	10,33	20,83	23,17	1,83	1,72
75→55%	9,74	10,70	9,58	8,50	2,73	3,05	9,63	8,53	11,67	12,13	2,46	2,30
55→35%	8,90	9,65	6,92	7,13	2,91	3,38	8,77	7,76	9,08	9,42	2,65	2,49
35→25%	7,36	8,18	4,17	3,83	2,52	3,20	7,36	6,71	4,67	4,08	2,29	2,28
25→15%	7,72	8,61	5,00	4,38	2,18	2,62	7,81	7,08	6,42	7,92	2,01	1,93
15→5%	8,33	9,55	14,58	9,58	1,72	2,04	8,68	7,75	14,00	16,33	1,65	1,57
<i>En crust:</i>	<i>Regain absorbido (5 - 95%): 34,99%</i>						<i>En crust: Regain absorbido (5 - 95%):38,13%</i>					
	<i>Regain desorbido (95 - 5%): 32,91%</i>						<i>Regain desorbido (95 - 5%): 35,98%</i>					
<i>Acabadas:</i>	<i>Regain absorbido (5 - 95%): 33,78%</i>						<i>Acabadas: Regain absorbido(5 -95%):36,21%</i>					
	<i>Regain desorbido (95 - 5%): 31,85%</i>						<i>Regain desorbido (95 - 5%):34,15%</i>					

**Tabla 5:** Resultados de velocidad de media absorción/desorción corregida  $v^{*}_{1/2}$ , tiempo para la difusión máxima  $t_{max}$  y coeficientes de difusión aparente  $D_A$ , de pieles engrasadas con **ESF** y **PSi** en crust C y después del acabado F. Se incluyen “regains” totales de absorción y desorción en función de la etapa.

<i>Engrase</i>	<i>ESF</i>						<i>PSi</i>							
	<i>Parámetro</i>		$r^{*}_{1/2} \times 10^2 (\%/min)$		$t_{max} (min)$		$D_A \times 10^2 (min^{-1})$		$R^{*}_{1/2} \times 10^2 (\%/min)$		$t_{max} (min)$		$D_A \times 10^2 (min^{-1})$	
<i>Etapas</i>	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F
<i>Absorción:</i>														
5→15%	12,19	10,64	6,75	7,75	3,81	3,62	12,04	12,05	6,00	6,00	3,43	4,08		
15→25%	7,99	7,51	2,75	4,25	2,67	2,71	5,35	8,14	2,00	2,75	2,56	2,95		
25→35%	6,25	6,07	2,50	3,50	2,07	2,29	3,56	6,34	1,50	2,25	1,99	2,27		
35→55%	7,98	7,11	13,00	10,50	2,68	2,63	6,70	7,89	15,50	11,50	2,29	3,00		
55→75%	8,02	7,09	16,00	16,00	2,10	1,99	8,20	7,41	16,50	14,75	2,18	2,04		
75→95%	7,78	7,42	25,75	26,50	0,83	0,83	7,88	7,69	26,25	28,50	0,84	0,83		
<i>Desorción:</i>														
95→75%	11,83	11,53	20,50	19,75	1,91	1,96	12,22	11,72	18,25	20,75	1,95	1,98		
75→55%	10,14	9,59	11,25	10,00	2,63	2,62	10,49	9,97	10,25	11,00	2,74	2,70		
55→35%	9,64	8,87	8,50	8,00	2,92	2,93	9,74	9,34	7,25	8,00	3,00	3,00		
35→25%	8,04	7,46	4,25	4,50	2,59	2,59	8,22	7,88	3,75	4,00	2,74	2,74		
25→15%	8,68	7,81	5,25	5,25	2,33	2,30	8,95	9,14	5,00	4,75	2,43	2,45		
15→5%	9,78	8,59	10,00	10,00	1,99	1,90	10,06	9,73	9,50	10,75	2,07	2,09		
<i>En crust:</i>	<i>Regain absorbido (5 - 95%): 37,38%</i>						<i>En crust: Regain absorbido (5 - 95%):37,11%</i>							
	<i>Regain desorbido (95 - 5%): 35,16%</i>						<i>Regain desorbido (95 - 5%): 34,81%</i>							
<i>Acabadas:</i>	<i>Regain absorbido (5 - 95%): 34,67%</i>						<i>Acabadas: Regain absorbido(5 -95%):35,66%</i>							
	<i>Regain desorbido (95 - 5%): 32,62%</i>						<i>Regain desorbido (95 - 5%):33,32%</i>							

**Tabla 6:** Resumen del nivel de significación de Engrase (F), Estado (crust, acabado), Modo (absorción, desorción), Humedad Relativa y sus interacciones (FxE, FxM, FxHR, ExM, ExHR, MxHR) sobre los parámetros de difusión: velocidad de media absorción  $v^{*}_{1/2}$ , tiempo para la difusión máxima  $t_{max}$  y coeficiente de difusión aparente  $D_A$ .

<i>Parámetros</i>	<i>Efectos principales</i>				<i>Interacciones</i>						
	<i>Difusión</i>	<i>Engrase(F)</i>	<i>Estado</i>	<i>Modo</i>	<i>HR</i>	<i>FxE</i>	<i>FxM</i>	<i>FxHR</i>	<i>ExM</i>	<i>ExHR</i>	<i>MxHR</i>
$v^{*}_{1/2}$	0,0%	2,5%	0,0%	0,0%	0,0%	<b>0,0%</b>	n.s.	n.s.	n.s.	<b>5,0%</b>	<b>0,0%</b>
$t_{max}$	1,0%	n.s.	0,0%	0,0%	0,0%	<b>5,0%</b>	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<b>0,0%</b>
$D_A$	0,0%	0,1%	n.s.	0,0%	0,0%	<b>0,0%</b>	n.s.	n.s.	n.s.	<b>5,0%</b>	<b>0,0%</b>

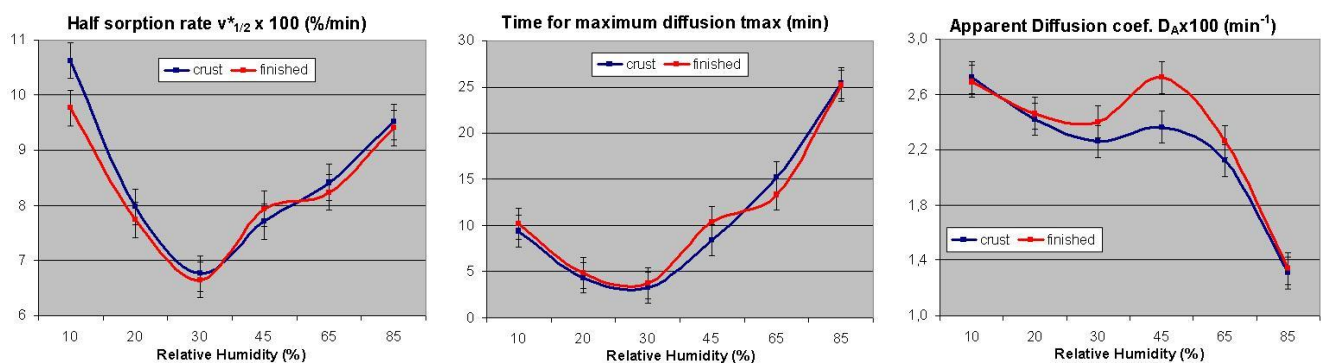
Nota n.s. – efecto no significativo.

Como muestra la Tabla 6, el engrase, el estado de la piel (en crust, acabadas), el modo (absorción, desorción) y la humedad relativa así como las interacciones entre engrase y estado y entre humedad relativa tanto con el estado como con el modo ejercen, una influencia significativa sobre los parámetros de difusión.

Consecuentemente, la discusión se basará en las gráficas de las interacciones en las que se pueden evaluar los efectos de todos los factores. La Figura 3 muestra los efectos de la humedad relativa y el estado sobre los parámetros de difusión. Independientemente del engrase, se puede observar que la velocidad de media

absorción inicial decrece hasta una humedad relativa del 30% pero cuando se supera este valor, aumenta. A una humedad relativa del 10%, la velocidad de sorción inicial es mayor en las muestras “crust” que en las acabadas, lo cual puede estar relacionado con su mayor tamaño de la monocapa. La humedad inicialmente absorbida por el cuero dificulta la entrada posterior de humedad con lo que la velocidad inicial disminuye hasta el 30% de humedad relativa, pero el incremento de la presión parcial de la humedad debido al incremento de la humedad relativa, supera esta dificultad y hace que la velocidad aumente con la presión parcial o humedad relativa. A partir del 20% de humedad relativa, no existen diferencias

significativas en la velocidad de difusión inicial entre muestras “crust” y acabadas. No se observaron diferencias entre muestras “crust” y acabadas respecto el tiempo para alcanzar la máxima velocidad de difusión que decrece hasta el 30% de humedad relativa y a continuación aumenta, probablemente debido a que la humedad debe alcanzar zonas más interiores de la muestra. En relación al coeficiente de difusión aparente, el acabado favorece la difusión especialmente para humedades relativas de alrededor del 45%. A humedades relativas más altas, el agua secundaria se coloca en las multicapas, hace disminuir el coeficiente de difusión y aumenta el tiempo de máxima velocidad de difusión.



**Figura 3.** Efecto de la humedad relativa y estado de las muestras (crust, acabadas) sobre los parámetros de difusión (velocidad de media sorción corregida, tiempo para la máxima difusión y coeficiente de difusión aparente).

La Figura 4 muestra la interacción de la humedad relativa y del modo (absorción/desorción) sobre los parámetros de difusión. Se observa que la velocidad inicial de sorción es mayor en desorción que en absorción excepto para humedades muy bajas cuando se absorbe agua primaria que se une fuertemente con la monocapa del cuero [24]. En relación con el tiempo de máxima difusión, la variación en desorción es más pequeña que en absorción, siendo más elevada a humedades relativas bajas y más pequeña a humedades relativas más altas. Se observa una evolución similar en relación con el coeficiente de difusión. La variación en

desorción es más uniforme que en absorción. La difusión de agua primaria que se une fuertemente a la monocapa a humedades relativas más bajas, es más elevada que la del agua secundaria unida débilmente a valores medios de HR y la del agua libre que se absorbe a niveles más altos de humedad relativa.

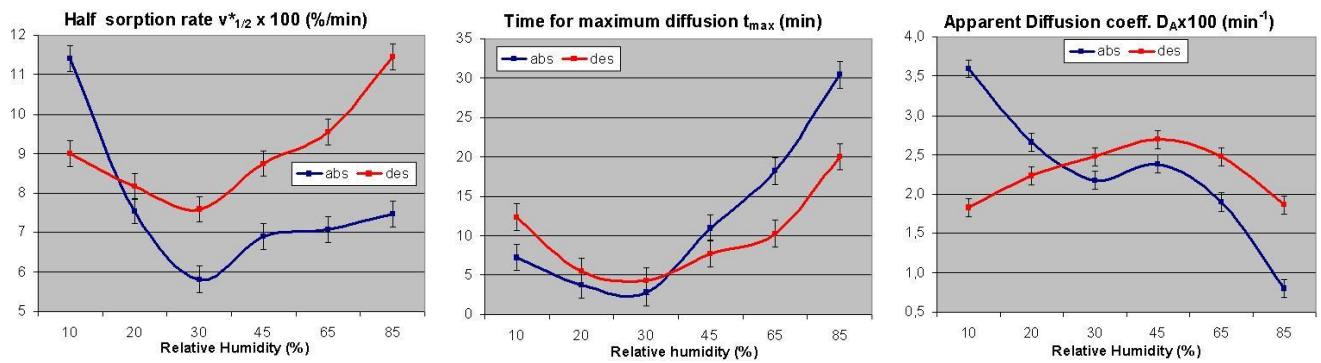


Figura 4 Efecto de la humedad relativa y modo (absorción, desorción) sobre los parámetros de difusión (velocidad de media sorción corregida, tiempo para la máxima difusión y coeficiente de difusión aparente).

La Figura 5 muestra que el efecto del acabado sobre los parámetros de difusión depende del agente engrasante usado. La operación de acabado en cuero no

engrasado hace que aumente la velocidad de difusión inicial, que se alcance más rápidamente la velocidad de difusión máxima ( $t_{max}$  más bajo) y que aumente el coeficiente de difusión.

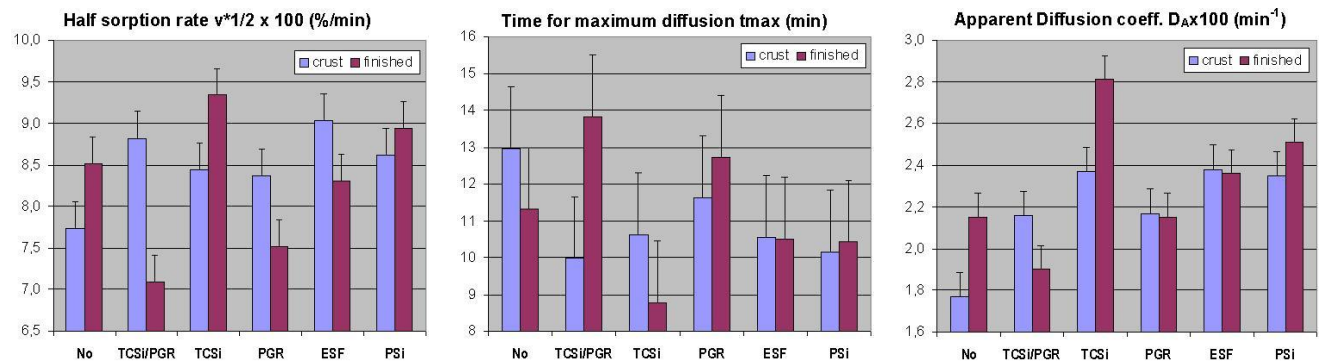


Figura 5 Efecto del engrase y estado de las muestras (crust, acabadas) sobre los parámetros de difusión (velocidad de media sorción corregida, tiempo para la máxima difusión y coeficiente de difusión aparente).

El acabado produce efectos similares cuando se engrasa el cuero con TCSi si bien las velocidades iniciales son más altas, los tiempos de difusión máxima más bajos y los coeficientes de difusión más elevados. En relación al cuero engrasado con la mezcla standard (TCSi/PGR), el acabado provoca los efectos contrarios: fuerte descenso en la velocidad inicial, un incremento significativo en el tiempo de máxima difusión y disminución del coeficiente de difusión. Estos efectos pueden esperarse de la operación de acabado teniendo en cuenta que ésta operación provoca un incremento en la densidad aparente del cuero. Cuando el cuero se engrasa con el otro componente

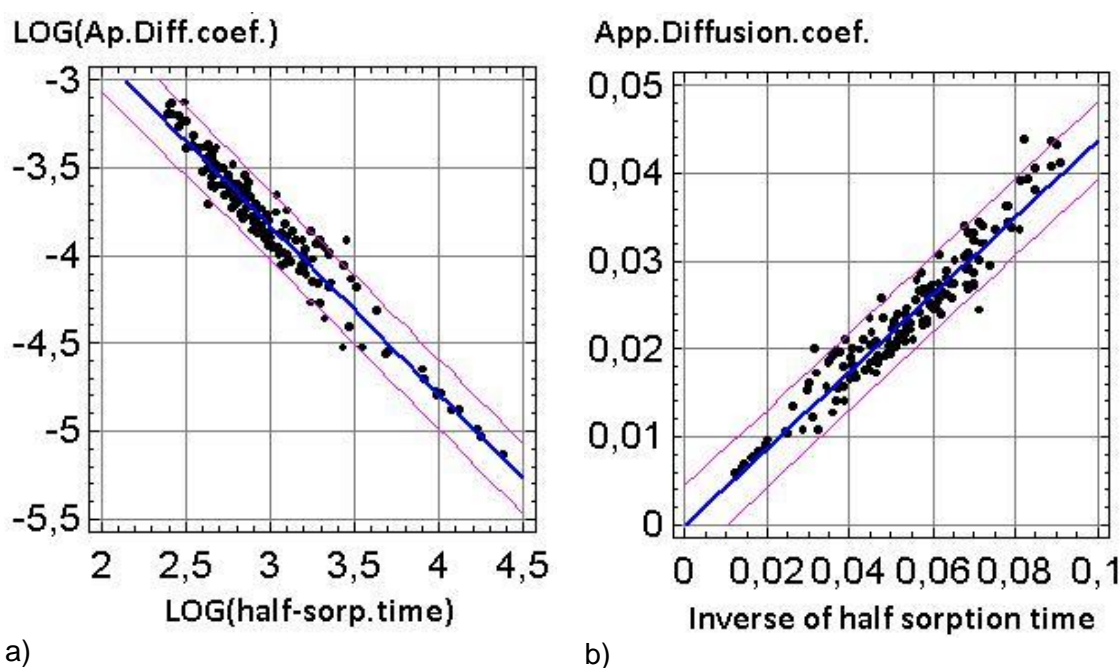
de la mezcla, PGR, los efectos, si bien más cortos, muestran las mismas tendencias para la velocidad inicial y el tiempo para difusión máxima. El coeficiente de difusión después del acabado permanece igual. Cuando consideramos los cueros engrasados con ESF y PSi, no se observan efectos del acabado significantivos sobre el tiempo para difusión máxima y el coeficiente de difusión si bien la velocidad de difusión inicial cuando se engrasa con ESF disminuye significativamente mientras que la velocidad inicial para el PSi no se altera significativamente.

Para el cuero no engrasado el acabado no tiene efectos significantivos en los

parámetros de difusión. No se observan diferencias entre las muestras “crust” y acabadas a humedades relativas hasta 30%. Se observa una disminución continua del coeficiente de difusión con la humedad relativa tanto en la muestra no engrasada como en la engrasada con engrase standard en estado de crust mientras que para los demás agentes engrasantes, la evolución del coeficiente de difusión con la humedad relativa es similar a la que se presenta en la Figura 3.

Boulton, Reading and Neale estudiaron la relación entre la velocidad de tintura y la difusión dentro de la fibra y Vickerstaff [21] explica los resultados. Respecto a la difusión de colorantes directos en viscosa rayón, estos autores representaron gráficamente los coeficientes de difusión aparentes frente al tiempo de media

sorción en base logarítmica y obtuvieron una línea recta. Aplicando los mismos criterios para evaluar la velocidad de absorción/desorción de humedad dentro de las muestras de cuero tratadas, se obtiene la Figura 6a) que confirma la relación lineal existente entre los logaritmos del coeficiente de difusión aparente y el tiempo de media sorción. Un examen más a fondo de la relación entre el tiempo de media sorción y el coeficiente de difusión aparente sugiere otra relación lineal más simple y que se ajusta mejor [25], la regresión entre la inversa del tiempo de media sorción y el coeficiente de difusión aparente resultando la ecuación que se muestra en la Figura 6b),  $D_A = 0,437/t_{1/2}$  con un coeficiente de correlación de 0.996. Se incluyen los intervalos de predicción al 95%.



**Figura 6.** Relación lineal entre a) los logaritmos del coeficiente de difusión aparente y el tiempo de media sorción, y b) entre el coeficiente de difusión aparente y la inversa del tiempo de media sorción.

#### 4 CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos, se obtienen las siguientes conclusiones:

Los parámetros de difusión explican la cinética de sorción que no se puede deducir de los resultados alcanzados en el equilibrio.

El engrase, el estado de las muestras (crust, acabadas), el modo (absorción/desorción) y la humedad relativa ejercen una influencia significativa sobre los parámetros de difusión.

La velocidad de media sorción tiende a disminuir hasta una humedad relativa de 30% y luego tiende a aumentar. A humedades relativas más bajas, las muestras “crust” muestran velocidades iniciales más altas que las acabadas y el coeficiente de difusión de las muestras acabadas es mayor que el de las muestras “crust” cuando la humedad relativa es de alrededor 45%.

Respecto el tiempo de máxima difusión se obtiene un mínimo a una humedad relativa del 30% y no se observan diferencias entre las muestras “crust” y las acabadas.

Cuando se considera el modo de sorción (absorción/desorción), se observan velocidades de media sorción y coeficientes de difusión más altos a humedades relativas más bajas mientras que a humedades relativas más altas ocurre lo contrario.

La evolución del coeficiente de difusión aparente de todas las muestras “crust” y acabadas sigue la gráfica mostrada en la Figura 3 excepto para las muestras “crust” no engrasadas y las engrasadas con TCSi/PGR que disminuyen progresivamente al aumentar la humedad relativa.

La relación lineal entre la forma logarítmica del tiempo de media sorción y el coeficiente de difusión aparente indica que la velocidad de sorción viene gobernada por la difusión de la humedad dentro de la muestra.

#### **Agradecimientos**

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de investigación CTQ2013-43029-P del Ministerio Español de Economía y Competitividad.

## **5 Referencias**

1. Bajza Z., Vrcek I.V.: *J Mater Sci* 36, 5265-5270, 2001
2. Mitton R.G.: *J Soc Leath Tech Ch*, 54, 248-266, 1970
3. Komanowsky M.: *J Am Leather Chem As*, 86, 269-280, 1989
4. Tuckerman M., Mertig M., Pompe W., Reich G.: *J Mater Sci* 36, 1789-1799, 2001
5. Bienkiewicz K.: “Physical Chemistry of Leather Making”, RE Kriger Publishing Company, Malabar, Florida, 1983, p. 110
6. Bosch T, Manich A.M., Carilla J., Cot J., Marsal A., Kellert H.J., Germann H.P.: *J Am Leather Chem As* 97, 441-450, 2000
7. Hole L.G.: *J Soc Cosmet Chem*, 24, 43-63, 1973
8. Svennberg K., Lengsfeld K., Hardekup L.E., Holm A.: *J Build Phys*, 30, 3, 261-274, 2007
9. Dernovšková J., Jirasová H., Zelinger J.: *Restaurator*, 16, 31-44, 1995
10. Pineri M.H., Escoubes, M., Roche, G.: *Biopolymers*, 17, 2799-2815, 1978
11. Grigera J.R., Berendsen H.J.C.: *Biopolymers*, 18, 47-57, 1979
12. Caurie M.: *Int J Food Sci Tech*, 40, 283-293, 2005
13. Timmermann, E.O.: *Colloid Surface A*, 220, 235-260, 2003
14. Dent R.W.: *Text. Res. J.*, 47, 145-152, 1977

15. Al-Muhtaseb A.H., McMinn W.A.M., Magee T.R.A.: *J Food Eng*, 61, 297-307, 2004
16. Kneule F.: “Enciclopedia de la Tecnología Química. Tomo I: El Secado”, Ed. Urmo, S. A., Bilbao (Spain), pages 32-33, 1976
17. Palop R., Manich A.M., Marsal A.: *J Am Leather Chem As*, 102, 5, 145-153, 2007
18. Palop R., Manich A.M., Marsal A.: *J Am Leather Chem As*, 101, 11, 399-407, 2006
19. Higgins R A: “Properties of engineering materials”, Edward Arnold, London, 1991
20. Otunga M.G.: “Effect of drying under strain on the mechanical properties of leather”, PhD Thesis, University of Leicester, UK, 2002
21. Vickerstaff T.: “The Physical Chemistry of Dyeing”, Oliver and Boid, London, 1954
22. Manich A.M., Barenys J., Martínez L., Lloria J., Carilla J., Marsal, A.: “Efecto del engrase en las características de confort de la piel. Parte III: Absorción y desorción de humedad”, Proceedings 64 AQEIC Congress, Barcelona, 2016 (in Spanish)
23. Manich A.M., Barenys J., Martínez L., Lloria J., Marsal A.: *J Am Leather Chem As*, (in press) April 2016
24. Ussman M., López-Santana D., Carilla J., Manich A.M.: “Cellulosic Fibres and Water Sorption Isotherms”, 10th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis MEDICTA 2011, Proceedings, Porto, 2011
25. Manich A.M., Maldonado F., Carilla J., Catalina M., Marsal A.: *J Soc Leath Tech Chem*, 94, 1, 15-20, 2010