

Influencia de los derivados de ácidos naftalen sulfónicos en las propiedades de la piel. Parte II

Olga Ballús¹, Toñy Catalan², Ramón Palop¹

¹Laboratorio de Curtidos. Cromogenia Units S.A, Phone: (+34) 932643462, e-mail: oballus@cromogenia.com

²Laboratorio de Curtidos. Quimipiel S.L, Phone: (+34) 934329402, e-mail: tcatalan@quimipiel.com

Abstract

En una primera parte del trabajo se estudió la influencia de la composición de diferentes tipos de derivados del ácido naftalensulfónico, utilizados en la fase de neutralización, sobre determinadas características de la piel cuando se utilizan dos colorantes por separado (Acid Black 210 y Acid Brown 83).

En esta segunda parte se valora la influencia de estos productos sobre las mismas características de la piel cuando se utilizan los mismos colorantes juntos a partes iguales y añadiendo un auxiliar de tintura de carácter anfótero.

Los resultados confirman que a mayor peso molecular del naftalensulfónico mejora la penetración de tintura de la mezcla de colorantes y que esta mezcla se comporta de manera uniforme en cuanto a penetración e igualación. La adición de un auxiliar de tintura de carácter anfótero nos permite optimizar los resultados.

Palabras clave: engrasantes, colorimetría, lubricación.

1. Introducción

Al finalizar el proceso de curtición, la piel tiene un pH ácido (aproximadamente 4), y posee una fuerte carga positiva procedente de la cationicidad de los complejos de cromo (Morera 2003; Soler 2000). Durante el proceso de neutralización, y mediante agentes neutralizantes de carácter alcalino, elevamos el pH del cuero hasta valores próximos a 5-5,5. Sin embargo, esta operación por si sola es insuficiente para facilitar la penetración y distribución de recurtientes, engrasantes y colorantes (Heidemann 1993; Portabella 1962).

Se hace necesario un cambio de carga del cuero tanto en superficie como en su interior, mediante la aplicación de productos auxiliares aniónicos, como serían las sales de ácidos naftalensulfónicos, para poder obtener unas pieles con buenas penetraciones y distribución de los productos aplicados posteriormente, y como consiguiente una buenas propiedades tanto físicas como organolépticas (Palop et al. 2008; Ballús et al. 2014).

Los auxiliares aniónicos son derivados de ácidos naftalensulfónicos, de peso molecular relativamente pequeño. Por un lado, disminuyen el punto isoeléctrico facilitando la penetración de los productos añadidos posteriormente y por otro lado, pueden actuar como auxiliares de tintura. Aplicados como auxiliares de tintura compiten con el colorante por la fijación en el cuero al cromo disminuyendo la interacción del sustrato con el colorante, aportando una mayor igualación y normalmente, una disminución de la intensidad de tintura (Covington 2009).

Para conseguir una buena penetración de la tintura también se utilizan auxiliares no iónicos. Los colorantes ácidos tienen una fuerte reactividad con el cuero al cromo y para mejorar su penetración e igualación también podemos disminuir esta reactividad con la adición de este tipo de productos. Los auxiliares no iónicos son productos que forman complejos con el colorante, bloqueando los puntos reactivos del mismo y disminuyendo su reactividad. Estos compuestos contienen gran cantidad de átomos de oxígeno y un grupo nitrógeno que les proporciona un carácter débilmente catiónico. En algunos casos además, pueden aumentar la intensidad de la tintura (Portabella 1962; Covington 2009).

El poder de penetración de un colorante depende del peso molecular, tamaño de partícula, sulfonación y solubilidad. Dada la extensa gama de colorantes presentes en la

actualidad, su elección en este estudio se basará principalmente en su peso molecular. Se han escogido dos colorantes ácidos de distinto peso molecular. Cabe esperar que el colorante con mayor peso molecular tenga una penetración inferior a un colorante con menor peso molecular. Esto nos permitirá valorar la influencia que proporciona cada uno de los auxiliares utilizados.

En el presente trabajo se relacionan las propiedades físicas y químicas (peso molecular; número de grupos sulfónicos y longitud de cadena), de diversas sales de ácidos naftalensulfónicos; con las propiedades que aportan al cuero; medidas mediante la penetración de la anionicidad, y las propiedades de la tintura (penetración, igualación e intensidad) al adicionar una mezcla de dos colorantes ácidos. También se valora la influencia de una amina no iónica en las propiedades de tintura, mediante la medición de los parámetros anteriormente descritos.

Por lo tanto, la caracterización de los ácidos naftalensulfónicos es imprescindible. Mediante la técnica de cromatografía líquida de alta eficacia en fase inversa (RP-HPLC) se determina cualitativamente el grado de condensación de cada producto y mediante la cromatografía de permeación en gel (GPC) se determinan los pesos moleculares relativos de cada producto.

2. Materiales y métodos

Caracterización de los naftalensulfónicos

Se seleccionaron seis productos diferentes derivados del ácido naftalensulfónico. En primer lugar, se realizó una determinación cualitativa mediante RP-HPLC. El equipo utilizado fue Jasco HPLC modelo

PU-2089, con una columna Tracer Extrasil ODS2 de 5µm 25x0,46. Se usó un detector Jasco UV-2075 plus en la longitud de onda de 285nm. Las condiciones de presión y flujo de la fase móvil fueron 110- 130Mpa y 1ml/min respectivamente. Se usó una mezcla de dos solventes como solución eluyente: 99% de TBAB 0,01M en agua y 1% de ácido acético glacial como solvente A; y 99% TBAB 0,01M en acetonitrilo y 1% de ácido acético glacial como solvente B. Estos solventes se usaron en diferentes porcentajes en un programa de elución. Inicialmente se usó 80% de solvente A y 20% de solvente B durante 120min,

seguido de 100% de solvente B durante 40 min. Finalmente se usó una mezcla de 80% de solvente A y 20% de solvente B durante 10 min.

La determinación cuantitativa se realizó mediante GPC usando el mismo equipo con una columna de Shodex KS 803 y el detector Jasco UV-2075 plus a una longitud de onda de 227nm con un flujo de 0,8 ml/min y una temperatura de 30°C usando un horno modelo Jasco CO-2065 plus. La solución eluyente se preparó con acetonitrilo y una solución Na₂SO₄ 0,05M (80/20). La curva de calibrado se realizó con un estándar de poliestirenosulfonato.

Sustrato

El sustrato usado para este estudio fue un cuero curtido al cromo de origen España y rebajado a 2,2 mm. Se crupeó y el crupón se dividió en trozos de 10 x 15 cm. El tratamiento de las pieles se realizó en un bombo de laboratorio de 300 mm de diámetro por 150 mm de ancho, modelo Simplex-4 (Inoxvic) a una velocidad de 24 vueltas por minuto. El ensayo se realizó por triplicado.

Control de pH y anionización

Para el control de pH del cuero se usaron los indicadores verde de bromocresol e indicador universal. Para determinar el grado de anionización se usó una solución del colorante catiónico azul de metileno. En la determinación del pH en baño se usó el pH meter GLP 21.

Productos utilizados

El experimento se realizó con dos variables: la variable 1 se refiere a los ensayos sin el uso del auxiliar anfótero y la variable 2 se refiere al uso del auxiliar de carácter anfótero en el proceso de tintura. En la variable 1 se tomó como referencia los ensayos sin aplicar el naftalensulfónico. En la variable 2 se usó una amina etoxilada al 35% de materia activa como auxiliar de carácter anfótero (Amina E), tomando como referencia los ensayos sin aplicar la amina.

Colorantes

Se seleccionaron los colorantes Acid Brown 83 y Acid Black 210 (Tabla I). La fórmula aplicativa se muestra en la Tabla II (con % basado sobre peso wet blue). Los productos,

con excepción de los colorantes, se pesaron en una balanza con 0,01g de precisión. Los productos usados en el proceso son de grado comercial.

Evaluación de las propiedades de tintura

Para la valoración de las propiedades tintóreas de los diferentes productos aplicados se determinó la intensidad de tintura e igualación mediante el colorímetro Color Data Spectraflash SF-30. Se usó el mismo colorímetro para medir la igualación de color

(valores de ΔE^* : variación del color total), en diez puntos de la superficie flor respecto a un punto de referencia con el mismo colorímetro.

En el control de agotamiento de los baños se impregnaron tiras de papel de filtro con los diferentes baños residuales y se dejaron secar. Se midió colorimétricamente los valores de L^* .

$L^*=100$ indica luminosidad máxima, más blanco. $L^*=0$ indica mínima luminosidad, más negro o más colorante fijado.

Tabla I

Características de los colorantes y la amina estudiados

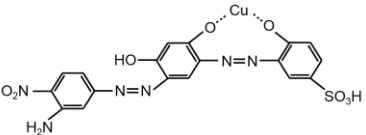
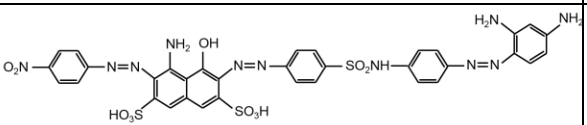
Nombre	Descripción	Estructura	PM
Acid Brown 83	Ácido diazo metálico con Cu		557,5
Acid black 210	Ácido triazo		861

Tabla II.

Procedimiento para la aplicación de los auxiliares de tintura.

PROCESO	OPERACIÓN		OBSERVACIONES
Lavado	200% Agua a 35°C, 0,2% Ácido acético, rodar 10 min. 0,2% Tensioactivo no iónico, rodar 10 min, pH =3,2. Vaciar baño y lavar 20 min.		
Neutralización Anionización	150% Agua a 35°C, 2% Formiato sódico, rodar 30 min 0,2% Bicarbonato sódico, rodar 60 min, pH=4,4		Control de pH y grado de anionización en el cuero.
	5% Naftalensulfónico, rodar 120 min, pH= 4,5-5,2. Vaciar baño y lavar 10 min.		
Tintura engrase	100% Agua a 45°C		Control de penetración y agotamiento en el baño.
	-	2% Amina E, rodar 20 min	
	1,5% Acid Brown 83, 1,5% Acid Black 210, rodar 60 min.		
	5% Pata de buey sulfatado 5% Grasa sulfoclorada, rodar 60 min 1% Acido fórmico, rodar 60 min, pH= 3,8-4 Vaciar y lavar 10 min.		

3. Resultados y discusión

Caracterización de los naftalensulfónicos

Como se ha mencionado previamente, el objetivo de este estudio es valorar la influencia en la penetración, igualación e intensidad de cada naftalensulfónico al final de la tintura. Mediante el uso de dos técnicas cromatográficas se han clasificado los naftalensulfónicos en función de su longitud de cadena y su peso molecular relativo.

RP-HPLC permite determinar el grado de condensación de los polímeros y relacionarlo cualitativamente con la longitud de la cadena (n). Como se trata de una valoración cualitativa, los

valores de n son valores promedio y aproximados, clasificando los naftalensulfónicos según sus perfiles cromatográficos como cadena larga (n=12), cadena media (n=6) o cadena corta (n=2). En la Figura 1 se muestran tres perfiles cromatográficos en función del tiempo (minutos) y el grado de condensación del polímero. Las Figuras 1A y 1C corresponden al perfil cromatográfico obtenido para los productos de cadena más larga (NS1) y de cadena más corta (NS6) respectivamente. Finalmente, la Figura 1B muestra el cromatograma correspondiente a los productos de cadena media, que corresponderán a los naftalensulfónicos restantes (NS2-NS5). Estos perfiles cromatográficos son similares en los primeros 50 minutos, donde el primer pico corresponde al monómero libre con un tiempo de retención de 20 minutos, seguido del dímero a 40 minutos, etc. La diferencia entre ellos se muestra a partir de 60 minutos, donde cuanto más condensado está el polímero, más larga es la cadena. De esta manera se clasifican los naftalensulfónicos como se muestra en la Tabla III.

GPC permite estudiar los pesos moleculares de los polímeros y su distribución. La cuantificación se realiza a partir de curvas de calibrado usando como patrón el poliestirenosulfonato. Los pesos moleculares relativos calculados a partir de los datos de concentración de polímero en función del tiempo se incluyen en la tabla III. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante RP-HPLC, donde el producto de cadena larga (NS1) es el de mayor peso molecular, el producto de cadena más corta (NS6) es el de menor peso molecular y los restantes de cadena media están entre ambos.

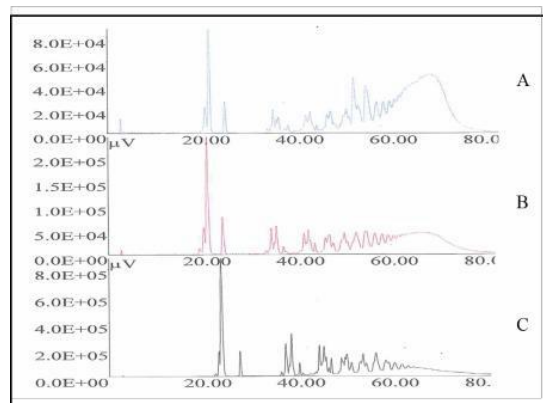


Figura 1. Cromatogramas de tres naftalensulfónicos obtenidos mediante RP-HPLC. Tres grados de condensación: A cadena larga, B cadena media y C cadena corta.

Tabla III.

Caracterización de los naftalensulfónicos a partir de HPLC y GPC

Producto	n	Peso molecular relativo (Da)	SO ₃ / molécula (medio)
NS1	Larga	3.000	11
NS2	Media	1.200	5
NS3	Media	1.400	6
NS4	Media	1.200	5
NS5	Media	1.300	5
NS6	Corta	600	3

Valoración de las propiedades tintóreas

Para poder valorar las propiedades tintóreas de los productos de estudio, se marcan dos puntos control en el proceso (Tabla II). Al final del proceso de neutralización se controla el pH y la anionización de la piel (una vez adicionado el naftalensulfónico) y los valores obtenidos están referidos al proceso estándar (sin naftalensulfónico). Al finalizar el proceso de tintura/engrase (una vez adicionada la amina) valoramos la intensidad de color y el grado de penetración de la mezcla de colorantes, siendo el proceso de referencia el proceso sin amina.

a) Control de pH anionización

En el primer control se comprueba el pH del cuero, mediante dos tipos de indicadores (verde de bromocresol y el indicador universal) y el grado de anionización e intensidad con azul de metileno. El control de pH del cuero nos muestra valores de pH entre 4,5-5 para los productos y un valor ligeramente más alto (entre 5,5-6) para la referencia (Figura 2(a)).

b) Anionización

El control del atravesado con azul de metileno se muestra en Figura 2(b). El azul de metileno permite observar el grado de penetración de estos 3 productos. Esto sucede gracias al elemento aniónico que poseen los ácidos naftalensulfónicos, el grupo reactivo SO⁻. Este

grupo reacciona con el colorante catiónico azul de metileno obteniendo un color azul intenso. Como se puede observar en la Tabla IV, el producto NS1 tiene la máxima penetración (100%), seguido del producto NS3 (85%). La referencia sin producto, presenta nulo grado de anionización (0%). Por lo tanto, a mayor peso molecular mayor penetración del producto. En la Figura 2(c) se muestra la distribución superficial por el lado de la flor al aplicar azul de metileno, y en la Tabla IV se muestra la intensidad de color (L^*). El valor de L^* menor corresponde al NS1 (23,5; mayor peso molecular), y el mayor valor de L^* corresponde a la referencia sin producto (64,8). Los valores obtenidos muestran una clara tendencia de intensidad respecto al peso molecular, al aumentar el peso molecular aumenta la anionicidad.

(izquierda) e indicador universal (derecha). (b) Control del grado de anionización del naftalensulfónico con azul de metileno. (c) Distribución superficial por el lado de la flor al aplicar azul de metileno.

c)Control de la penetración e intensidad de tintura

Al finalizar el proceso de tintura/engrase se realiza el segundo control con las dos variables estudiadas. En este punto se ha realizado control de penetración, intensidad e igualación sin/con amina E en el sustrato, y control de agotamiento de los baños.

En la Figura 3(a) se muestra la penetración de los colorantes, sin y con el uso de amina E, una vez cortada la tira de piel. La mezcla de los colorantes presenta una uniformidad de color en la penetración de ambos colorantes (Acid Brown 83 y Acid black 210).

El producto NS1 (de mayor peso molecular relativo) tiene la máxima penetración en las dos variables. La referencia (sin naftalensulfónico) presenta la menor penetración. Al aplicar la Amina E aumenta sensiblemente la penetración de los colorantes haciéndolo, además, de manera uniforme. Comparando las penetraciones de los productos, se observa que a medida que disminuye el peso molecular, aumenta la influencia de la amina E. La penetración del colorante está en proporción a la penetración de la anionicidad. Contrariamente a lo que en principio podríamos prever, a mayor peso molecular y mayor tamaño de cadena, mayor es la penetración tanto de la parte aniónica del naftalesulfónico así como de los colorantes.

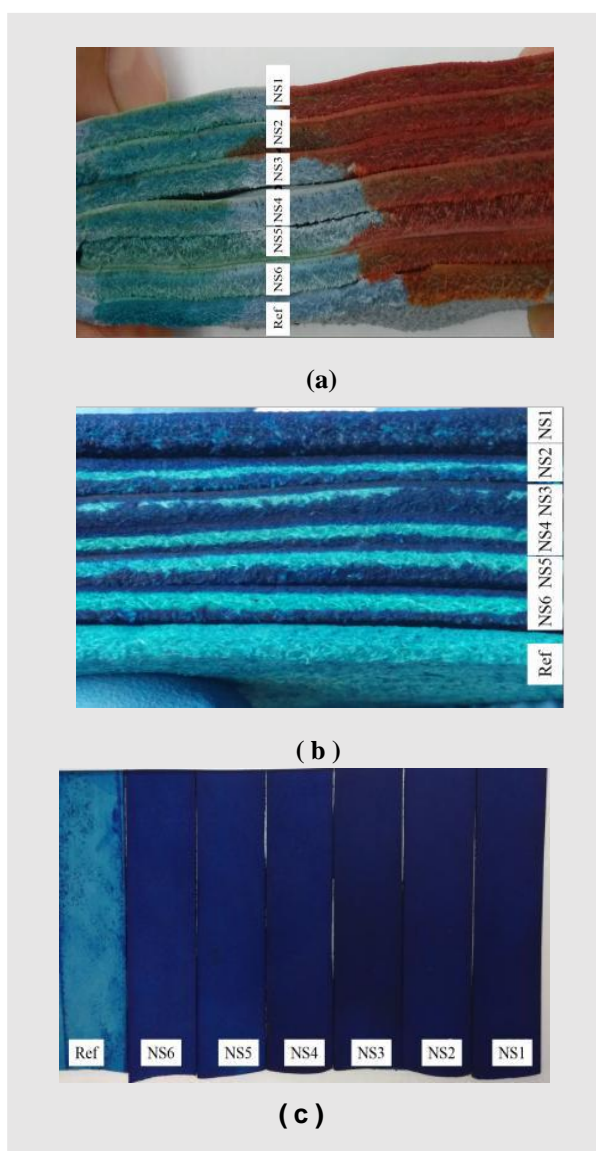


Figura 2. Secciones del cuero después de la aplicación del naftalen sulfónico. (a) Control del pH del cuero con verde de bromocresol

Tabla IV

Control de la penetración y distribución superficial de los naftalen sulfónicos y penetración de los colorantes sin / con amina E

Productos	Control después de la adición de los naftalensulfónicos		Control después de la aplicación de los colorantes		
	Grado de anionización (%)	Distribución superficial lado flor (L*)	Sin amina E (%)	Con amina E (%)	% Variación
NS1	100	23,5	100	100	0
NS2	70	31,4	75	80	6
NS3	85	27,0	84	92	10
NS4	60	32,8	75	89	18
NS5	60	37,3	78	90	15
NS6	50	37,4	65	88	35
Referencia	0	64,8	45	55	22

Los derivados naftalénicos reducen la cationicidad del cuero, permitiendo una fácil penetración de los productos aniónicos. A mayor peso molecular, mayor cantidad de SO⁻ y la cationicidad del cuero se reduce en mayor proporción. La Figura 3(b) muestra una representación de este fenómeno.

(derecha). (b) Representación del efecto físico de los naftalensulfónicos sobre la superficie de la piel.

La intensidad de color (L*) en la superficie del lado de la flor se muestra en la Tabla V. La mayor intensidad de color (menor L*) corresponde a la referencia, seguido del NS6 (menor peso molecular), en las dos variables. En los productos de mayor peso molecular (NS1, NS2, NS3), al añadir Amina E, aumenta la intensidad de tintura.

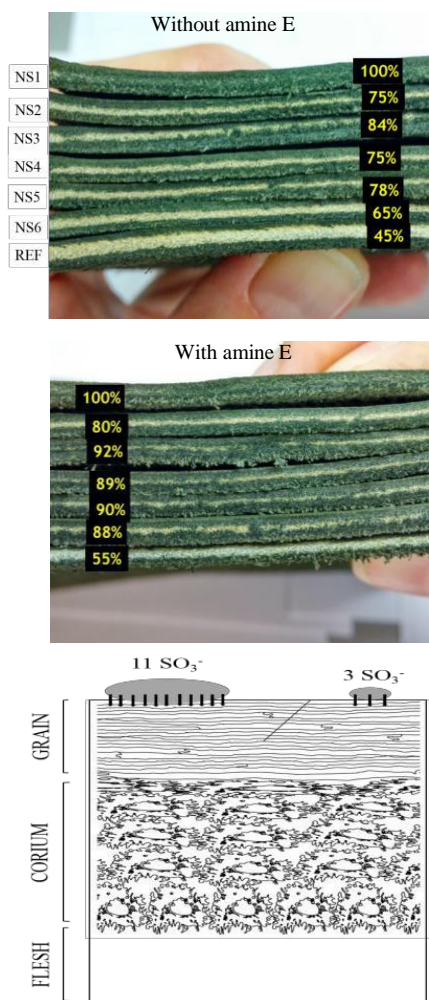


Figura 3. (a) Control de la penetración de los colorantes sin amina E (izquierda) con amina E

d) Control de la igualación de color

Los valores de igualación de color se obtienen a partir de la medición de diez puntos de cada muestra. Valores de ΔE* mayores indican peor igualación. En la Tabla V se muestran los valores obtenidos para cada producto en las dos variables. La igualación de color empeora a medida que disminuye el peso molecular en la variable sin amina E. En la variable sin amina E, los valores de ΔE* varían poco entre pesos moleculares comprendidos entre 3.000 (NS1) a 1.200 (NS2 y NS3); habiendo un brusco descenso para valores de peso molecular 600 (NS6) y mucho mayor para la referencia. La adición de amina E, mejora los valores de igualación de todos los productos (variación %); haciéndolo más significativamente a medida que disminuye el peso molecular; y en más alta proporción en relación con la variable sin producto (referencia).

UNIX S-3



- Synthetic oil
- High light fastness and heat resistance
- Excellent dye levelling

**SOFT
NESS**

CROMOGENIALNITS
YOUR SPECIALIST FOR SPECIALTIES



www.cromogenia.com

Tabla VI.
Valoración cuantitativa de los agotamientos de los baños

Producto	(L*) Agotamiento sin amina E	(L*) Agotamiento con amina E	Variación (%)
NS1	44.3	58.6	30.9
NS2	57.1	67.6	18.3
NS3	50.2	58.0	16.7
NS4	53.6	60.7	13.2
NS5	49.8	58.7	17.8
NS6	52.4	64.9	23.8
Referencia	84.2	85.0	1,0

4. Conclusión

Se han caracterizado seis productos derivados de ácido naftalensulfónico mediante dos técnicas cromatográficas: RP-HPLC y GPC. RP-HPLC es una técnica que permite determinar cualitativamente la longitud de cadena de los polímeros mediante su grado de condensación. Por otro lado, la técnica GPC es una técnica muy adecuada para conocer la distribución de pesos moleculares de los polímeros. Gracias a la aplicación de ambas técnicas se ha podido determinar la estructura de los naftalensulfónicos y así poder relacionar su estructura con las propiedades físico-químicas observadas en el proceso aplicativo.

En el caso de derivados naftalensulfónicos aplicados como auxiliares de neutralización, se observa que al aumentar el peso molecular y el número de grupos sulfónicos de estos productos, aumenta su penetración y la penetración de la mezcla de colorantes. La igualación de color aumenta al aumentar el peso molecular sin embargo el agotamiento del baño disminuye al aumentar el peso molecular. La amina no iónica E es un excelente auxiliar de tintura, mejorando tanto la penetración de los colorantes como su igualación. La intensidad de color mejora notablemente en los productos de mayor peso molecular. Finalmente, la adición de amina no iónica aumenta el agotamiento de todas las variables.

5. Agradecimientos

Al laboratorio de aplicación de curtidos, al departamento de análisis y al departamento de I+D de Cromogenia Units, S.A.

6. Referencias

- Morera, J M, Química Técnica de Curtición, *Escola univ. d'enginyeria*, 2003, pp 123.
- Soler, J, Procesos de curtición, *UPC*, 2000, pp 177-200.
- Heidemann, E, Fundamentals of leather manufacturing, *Roether*, 1993, pp 445.
- Portabella, M, Tecnología química del cuero, 1962, pp 226.
- Palop, R, Parareda, J, Ballús, O, Estudio aplicativo de los recurtientes sintéticos. Parte I, *AQEIC*, **1**, 2008.
- Ballús, O, Palop, R., Influencia de la aplicación de un recurtiente anfótero en las propiedades del cuero, Parte I. *63º Congreso AQEIC*, Igualada 2014.
- Ballús, O, Palop, R., Influencia de la recurtición con sintanes en la tintura del cuero, *62º Congreso AQEIC*, Lorca 2013.
- Covington, A, Tanning Chemistry. The science of leather, *RSC Publishing*, 2009, pp 385-387.
- Adzet J M, Química técnica de tenería, *Escola univ. d'enginyeria*, 1985, pp 432-433

