

DIAGNÓSTICO, PREVENCIÓN Y TRATAMIENTO DE EFLORESCENCIAS GRASAS EN CURTIEMBRES (Revisado)

Ricardo A. Tournier tournric@adinet.com.uy

Publicada en JALCA Vol.110

Resumen

En este trabajo se reseñan las posibles causas y mecanismos de formación de las eflorescencias grasas en cueros, su composición química, fuentes de generación y tratamientos varios para mejorar cueros con el problema instalado. Se exponen las mejores prácticas para evitar su formación así como una guía para investigar las causas de su aparición ante un evento concreto. Se propone el análisis rutinario del contenido de ácidos grasos libres en cueros individuales, como forma de detección temprana del riesgo a eflorescencias grasas. Este método se puede aplicar sobre cueros semi terminados o terminados, en la línea de producción y/o previamente al envío de los cueros a los clientes.

Palabras clave: eflorescencias, ácidos grasos.

1. Introducción

Eflorescencias (Spew o spue en inglés o repousse en francés) (ver Glosario técnico1) es un material exudado que migra de la superficie interior a la exterior del cuero. Aunque puede ser de diferentes colores, generalmente aparece como una película o un polvo blanquecino sobre la superficie del cuero. El defecto es más visible en colores oscuros que en colores claros, debido al efecto de contraste, siendo sobre cueros negros el caso peor.

Las situaciones más perjudiciales se presentan cuando aparece en artículos de cuero ya manufacturados.

En estos casos, los costes de los reclamos suelen ser muy altos. Vehículos nuevos con asientos de cuero negro cubiertos con manchas blancas, manchas de eflorescencias sobre artículos de vestimenta de cuero negro, botas, zapatos y maletines, son ejemplos dolorosos de

este problema que ha afectado año tras año a la industria del cuero.

En la historia de la fabricación del cuero, la aparición sorpresiva de este problema ha sido un constante dolor de cabeza para los técnicos. Todo puede estar funcionando bien en una curtiduría y de repente se produce un evento de eflorescencias que hace sonar las alarmas. En el mejor de los casos, el evento aparece en la propia tenería. De lo contrario el problema se hace sentir con una llamada telefónica o como un reclamo de un cliente enojado.

La eflorescencia puede ser de diversos tipos, con diferentes apariencias y orígenes.^{1,2} Puede tomar la forma de sustancias cristalizadas en la superficie del cuero. Estos cristales pueden ser de materias grasas, sales inorgánicas u orgánicas, azúcar o azufre. También pueden tomar forma de polvo amorfo, resinoso o gomoso; puede estar compuesto de polímeros o de azufre amorfo. Además puede aparecer como moho (hongos) en la superficie del cuero, produciendo una película blanquecina o manchas blancas circulares.

La forma más indeseable y frecuente de eflorescencias en los cueros es la de eflorescencias grasas que generalmente son detectadas por primera vez por los clientes o usuarios. Son muy difíciles de eliminar. Aunque aparentemente es posible limpiarlas con un paño, éstas pueden reaparecer después de algún tiempo. Es difícil de rastrear la fuente o la causa raíz de las eflorescencias y es difícil de reproducir el defecto, incluso cuando se estudian las muestras del mismo pedazo de cuero con el problema.

Se han publicado muchos estudios de investigación en revistas y boletines del cuero a lo largo de los años, pero no con la suficiente amplitud como para ayudar a los técnicos a

encarar en forma sistemática el problema. En este trabajo se hace una reseña de los factores físicos, químicos y biológicos y de los posibles mecanismos involucrados en la formación de las eflorescencias grasas. También se propone una ruta para del diagnóstico de las causas de este defecto y alternativas para su prevención, mitigación y remediación.

En definitiva, se intenta presentar una guía práctica de referencia rápida, para la investigación de casos que se le presenten a los técnicos curtidores en la vida real.

El trabajo se refiere principalmente al cuero producido a partir de pieles de bovinos, pero sus hallazgos y recomendaciones también se pueden aplicar a pieles de oveja, cabra, cerdo, terminadas o no, curtidas al vegetal, al cromo u otros.

Este artículo se divide en siete secciones:

Sección 1. Composición química de las eflorescencias grasas

Sección 2. Tipos de eflorescencias y mecanismos de formación

Sección 3. Posibles fuentes de generación de eflorescencias

Sección 4. Investigación de eventos de eflorescencias en la curtiduría

A. Trazabilidad

B. Directrices sistemáticas para la identificación de las causas

C. Listado de causas más probables

Sección 5. Cómo prevenir eflorescencias grasas

A. Mejores prácticas para evitar problemas de eflorescencias en puntos clave

B. Control de engrases para prevenir eflorescencias

Sección 6. Procedimientos de detección temprana

Sección 7. Mitigación de las eflorescencias, una vez producidas

SECCIÓN 1.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS EFLORESCENCIAS GRASAS

Antecedentes básicos

Las eflorescencias grasas están formadas por las materias grasas contenidas en el cuero.

Los aceites, grasas y ceras naturales (lípidos) están compuestos principalmente por una mezcla de glicéridos. Los glicéridos son ésteres derivados de una reacción de condensación entre glicerol y ácidos grasos (AG), y pueden existir como mono glicéridos (MG), di glicéridos (DG) y triglicéridos (TG), de acuerdo con el número de AG unidos a la molécula de glicerol. Las moléculas de AG pueden ser todas iguales, o todas diferentes, como se muestra en la Figura 1.³

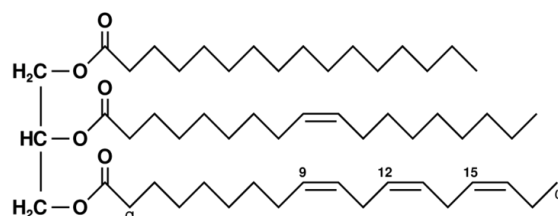


Figura 1

Esta figura muestra un TG que contiene una molécula de un AG saturado, ácido palmítico (C16), una segunda molécula de un AG monoinsaturado, ácido oleico (C18) y una tercera de AG triinsaturado, alfa-linolénico (C18).

Se producen eflorescencias cuando los glicéridos y/o los ácidos grasos libres están presentes en altas concentraciones en zonas localizadas del cuero.

Estos exudados grasos se pueden presentar como TG o AG, en caso de que éstos se hubieran hidrolizado en glicerol y AG.

Entre la amplia gama de diferentes TG que componen la gran variedad de grasas y aceites naturales animales y vegetales, se ha encontrado consistentemente que las eflorescencias grasas de los cueros son compuestos de ácido palmítico, esteárico y oleico. El esteárico es un AG saturado (C18) y como ya vimos, el palmítico (C16) es saturado y el oleico (C18) es mono insaturado (ver Figura 1).

Hidrólisis de TG

Los TG son fácilmente hidrolizados por álcalis, ácidos o enzimas, conduciendo a la formación de glicerol y ácidos grasos libres. Ya que álcalis, ácidos y enzimas se utilizan en diferentes etapas del proceso de fabricación del cuero, es fundamental supervisar todos los pasos con mucho cuidado para minimizar la hidrólisis de TG y extraer

tanta grasa natural como sea posible de las pieles crudas.

Por ejemplo, al remojar pieles saladas en un baño que contenga carbonato de sodio, puede que se forme una cantidad significativa de espuma debido a los jabones de sodio generados a partir de ácidos grasos libres (AGL) y proteínas solubilizadas, presentes en las pieles crudas, que actúan como tensioactivos. Estos AGL resultan muy probablemente de la acción de las lipasas bacterianas que hidrolizan la grasa natural de las pieles saladas (ver Sección 3). Las pieles crudas con estas características indican que pueden producir eflorescencias una vez convertidas en cuero si no se siguen las mejores prácticas de proceso en los pasos posteriores. (ver Sección 5).

En el almacenamiento de pieles crudas, donde se ha producido degradación de las grasas, es muy probable que también el colágeno se haya degradado hasta cierto punto, con posibles efectos negativos como consecuencia para el cuero semi terminado. Por tanto, es esencial identificar el origen de las pieles crudas y controlar las etapas de producción de este cuero.

Grasa animal

La principal grasa extraída de los bovinos es el sebo y el principal aceite es el aceite de patas, que se obtiene hirviendo las patas de los bovinos.

Las grasas de animales de sangre caliente tienen alto punto de fusión (PF) solidificándose cuando se enfrían, pero el aceite de patas permanece líquido a temperatura ambiente (generalmente 20°C), reflejando su bajo PF. De esta forma, las patas relativamente delgadas de animales como el ganado bovino, se han adaptado para mantener la flexibilidad de sus extremidades a mucho más bajas temperaturas que las del núcleo principal del cuerpo. En contraste, el sebo extraído del tejido adiposo que rodea los riñones tiene el PF más alto.

Esta diferencia entre los PF del sebo bovino y el aceite de patas, refleja las diferentes relaciones de altos y bajos PF de los AG que componen sus TG.

El PF de los triglicéridos disminuye con la disminución

de la longitud de las cadenas de átomos de carbono de los AG constitutivos y con el aumento de los grados de insaturación.

Tabla I. Puntos de Fusión (PF) de TG conteniendo diferentes cantidades de ácidos palmítico, esteárico y oléico

Trigliceridos P-palmítico S-esteárico O - oléico	Puntos de Fusión (PF) °C
OOO	-12
OOP	18
OOS	23
OPS	31
OPP	34
POP	36
OSS	38
SSS	55
Acido Oléico	13-14
Sebo Bovino	35-55
Acido Palmítico	63
Acido Esteárico	70

La Tabla I muestra el PF de diferentes TG que contienen diferentes proporciones de AG palmítico, esteárico y oleico.^{4,5}

Tabla II. Muestra que en los TG de sebos bovinos, el contenido combinado de los ácidos palmítico y esteárico es mayor que en los aceites de pata crudos y consecuentemente el porcentaje de ácido oleico es mayor en los aceites de pata.

Tabla II. Contenido de AG en TG de sebos bovinos y aceites de patas

Producto	Cadena de Carbono	Sebos bovinos ⁶	Aceites de pata crudos ⁵	Aceites de pata sulfatados ⁵
Acido Palmítico	C 16	24-26 %	14 a 21 %	23 a 39%
Acido Esteárico	C 18	14-19%	4 a 7 %	5 a 8%
Acido Oléico	C 18 : 1=	43-47%	45 a 60 %	32 a 54 %

En todo el texto y las tablas, los porcentajes se expresan en peso seco, excepto cuando se especifique otra cosa.

Los principales constituyentes de los sebos y aceites de pata crudos se muestran en la Tabla II. En los aceites de pata, aproximadamente un tercio de estos TG tienen alto PF y dos tercios

tienen bajo PF. Los procesos de enfriamiento (winterization) de los aceites de pata, con posterior filtración, reducen por cristalización el contenido de TG con PF alto y también se eliminan AGL de alto PF, si estuvieran presentes.

Contenido de grasa de pieles crudas

El contenido total de grasa en pieles de bovino frescas es muy variable, el rango es de 2 a 5% de peso de piel fresca. En pieles de cabra puede variar entre 3 y 10%. En el caso de las pieles de oveja y de cerdo puede llegar hasta 30% o más.⁷

Según Koppenhoefer (1978)⁸ las materias grasas en las pieles frescas se distribuye entre dos capas claramente diferenciadas:

- La capa epidérmica, que contiene aproximadamente el 1% de lípidos totales, compuestos de fosfolípidos, colesterol, ceras y una pequeña cantidad de AGL.
- La capa del corium, que contiene de 1 a 11% de lípidos totales, compuesto principalmente de TG. La amplia variación del contenido de grasas en el corium contrasta con la estrecha variación de la capa epidérmica. Los lípidos en el corium se encuentran como células de grasa, reservas de energía. Las cantidades máximas se encuentran en animales bien alimentados; en consecuencia, el contenido de grasa difiere mucho de un animal a otro dentro de la misma categoría. Los TG del corium son químicamente similares a los encontrados en grasa subcutánea (adiposa) y son similares a los de sebo bovino mostrados en la Tabla II.

Aceites para engrases

Los aceites para engrases de cueros o nutriciones se han asociado tradicionalmente con las eflorescencias grasas, pero no son necesariamente siempre la causa principal.

Las nutriciones son aceites, grasas y ceras, sintéticas o naturales, más productos auxiliares, preparados para que se conviertan en emulsionables en agua y son adecuados para lubricar el cuero en un baño con agua.⁹ De acuerdo a Covington (2009)¹⁰, "La función primaria de los aceites es evitar que la estructura fibrosa se pegue durante el secado; [la función secundaria es ablandar el cuero]".

De hecho, hay una tercera función, la de mejorar las resistencias físicas.

Una gran variedad de nutriciones se pueden fabricar a partir de numerosas materias primas incluyendo:

- Aceites animales crudos y sebo de mamíferos, pollo, pescado, etc.
- Aceites vegetales crudos, incluyendo aceite de ricino, soja, palma y aceite de girasol
- Aceites minerales, procedentes principalmente de la industria petroquímica
- Otras grasas y ceras de origen natural o sintético.

Con excepción de los derivados del petróleo, estos aceites, grasas y ceras son todas mezclas de diferentes glicéridos.

La industria del cuero emplea normalmente aceites sulfatados o sulfitados. La denominada fracción sulfo es el agente emulsionante, que mantiene al aceite neutro emulsionado en agua, lo que le permite penetrar en el cuero.

Los aceites neutros son los que actúan como reales lubricantes.¹⁰

Los fabricantes de nutriciones compran grandes cantidades de aceites que deben ser de composición uniforme, compra tras compra. Sin embargo, se producen variaciones significativas. Los aceites utilizados en la fabricación del cuero también son demandados por la industria alimentaria, por lo tanto cuando los precios aumentan, o hay escasez, los fabricantes pueden cambiar o diluir su aceite crudo habitual con un sustituto, para mantener los costos bajos. Por otro lado las regulaciones ecológicas, cada vez más estrictas, pueden obligar a los fabricantes a cambiar la composición de sus formulaciones (cambios en los agentes emulsionantes, por ejemplo) que a su vez pueden requerir cambios en los procesos de fabricación. En cualquier caso a las curtidurías se les debe garantizar que la calidad y el efecto de esta nutriciones sobre el cuero se mantiene.

Además hay una variedad de productos naturales y sintéticos cuya naturaleza no es conocida por el técnico curtidor, que se incluyen en las formulaciones de las nutriciones, un hecho que debe ser controlado.

Las curtidorías deben ser conscientes de la variabilidad entre las fuentes de aceites y grasas y deben tener controles de calidad eficaces y eficientes para monitorear la uniformidad de las nutriciones recibidas.

Las nutriciones puede introducir glicéridos y AG en el cuero que pueden promover la formación de eflorescencias.

Más adelante se propone un método para evaluar las nutriciones y prevenir eflorescencias grasas (Véase la Sección 5B).

Heidemann (1993) advierte que bajo condiciones drásticas de sulfonación puede formarse una cierta cantidad de AGL.¹¹

Waite (1999)⁹ informó que los AG contenidos en las nutriciones con aceites naturales existen en cuatro estados:

1. Esterificados con alcoholes superiores o glicerina (alcoholes inferiores también se utilizan hoy en día)
2. Libres y no neutralizados
3. Neutralizados con un álcali diferente del amoníaco
4. Neutralizados con amoníaco

Los ésteres de AG y alcoholes inferiores se obtienen por transesterificación de aceites animales o vegetales. Los más utilizados son ésteres metílicos, y en menor grado ésteres etílicos, de AG.

Dependiendo de si los aceites crudos fueron enfriados o no, pueden estar presentes estearato y palmitato de metilo, con PF tales que puedan producir eflorescencias, (véase la **Tabla III**).

Tabla III Puntos de Fusión de Ésteres 12	
	°C
Palmitato de Metilo	32-35
Estearato de Metilo	37-41
Oleato de Metilo, líquido	Sin datos
Palmitato de Etilo	24-26
Estearato de Etilo	34-38
Oleato de Etilo	-32

Como se puede observar en esta tabla, los ésteres de oleato son líquidos a temperatura ambiente (generalmente entendida como alrededor de 20 °C), mientras los de palmitato y estearato no lo son.

Teniendo en cuenta los datos anteriores, enfatizamos la necesidad del control de calidad y protocolos de estandarización para las nutriciones que entran en la curtidoría.

SECCIÓN 2.

TIPOS DE EFLORESCENCIAS Y MECANISMOS DE FORMACIÓN

Tipos más comunes de Eflorescencias Grasas

Numerosos autores reportan que hay tres tipos de eflorescencias grasas, que comprenden principalmente:

- AGL, con PF por encima de 60°C
- TG, con PF por debajo de 45°C
- Mezclas de ambos, con PF entre 45 y 60°C

El problema más grave en las curtidorías es el que involucra AGL, es decir, con PF por encima de 45°C.

Contrariamente a lo que se podría suponer, la eflorescencia de AGL generalmente se produce a temperaturas por debajo de 20°C y alta humedad ambiental, mientras que las eflorescencias de glicéridos aparecen a unos 40°C en ambiente seco, como se verá a continuación.

Mecanismos Probables de Migración de Grasas en Cuero

Mitton y Pankhurst (1957)¹³ publicaron un interesante y completo artículo sobre la formación de eflorescencias en cueros de oveja desengrasados.

El documento analiza algunos mecanismos teóricos que pueden promover la formación de eflorescencias:

1. Desarrollo de películas mono moleculares o más gruesas de grasas y aceites, que cubren la superficie de las fibras del cuero.
2. Evidencia de que las grasas, por debajo de sus puntos de fusión, pueden migrar a las fibras superficiales.
3. Efecto cromatográfico, tal que las grasas en fase móvil se mueven a través de fibras sólidas estacionarias. Diferencias en los coeficientes de reparto de las grasas, resultan en la separación de los diferentes componentes. Además de las tres hipótesis en Mitton y Pankhurst (1957), proponemos dos más:

TOGETHER WE ARE STAHL

Now Clariant's Leather Business is part of Stahl. Together we will offer an increased level of service to the leather and performance coatings industries. As of now Stahl will cover the whole leather processing chain. Our expanded market coverage will result in clear advantages such as more innovation, greater expertise in sustainability and the best in class technical service. **Today we combine all our talents, our skills, our ideas and our passion. We are Stahl.**



WORLDWIDE COVERAGE

- 1 HQ
- 11 PLANTS
- 42 APPLICATION LABS / SALES OFFICES
- 1800+ EMPLOYEES



4. El desarrollo de las eflorescencias puede ser impulsado por el gradiente de tamaños diferenciales, longitudes y tipos de fibras de colágeno a través del espesor del cuero.

5. Probable influencia de los productos químicos utilizados, unidos a las fibras del colágeno en diferentes gradientes, durante la fabricación del cuero.

Como el trabajo de investigación de Mitton y Pankhurst es tan interesante, presentamos a continuación sus principales observaciones, hallazgos y conclusiones:

- *Con la misma nutrición, diferentes tenerías experimentaron diferentes cantidades de la misma eflorescencia, sugiriendo que además de la nutrición, hubieron otros factores que tomaron parte en el proceso de formación de la eflorescencia.*

- *Las variaciones de temperatura tuvieron una fuerte influencia en la aparición y desaparición de la eflorescencia.*

- *Los cambios de temperatura durante el almacenamiento fueron más importantes que las propias temperaturas de almacenamiento, determinando el riesgo de formación de eflorescencias.*

- *Tanto los triglicéridos (TG) como los ácidos grasos (AG) migran a través de cuero, pero por lo menos a temperatura ambiente, los TG se mueve más rápido que los AG.*

- *Esta migración diferencial de los TG y AG es mayor en cueros curtidos al cromo que en cueros curtidos vegetal.*

- *De la mezcla de grasas naturales en el cuero, pueden formarse al menos dos tipos distintos de eflorescencias: de AG y TG, que aparecen en diferentes condiciones.*

- *La de AG se forma a bajas temperaturas y es favorecida por alta humedad. Desaparece si se eleva la temperatura y puede desaparecer lentamente si la humedad se mantiene baja.*

- *La AG desaparece rápidamente a 40°C y sólo se forma lentamente a 0°C.*

- *La de eflorescencia de TG se forma a alta temperatura y se inhibe en temperaturas bajas; es favorecido por la baja humedad, y*

puede desaparecer lentamente si la humedad es alta.

- *La de TG se forma rápidamente a 40°C y desaparece sólo lentamente a 0°C.*

- *Mientras que el contenido de grasa en el cuero no es de gran importancia para determinar si se formarán eflorescencias o no, el contenido determina si la eflorescencia será ligera o intensa.*

- *Bajo condiciones experimentales, la eflorescencia de TG fue mucho más intensa que la de AG, aunque los cueros en su conjunto contenían cantidades similares de cada tipo de grasa. Esto no significa, sin embargo, que la de TG sea necesariamente más común o más problemática en cueros comerciales que la de AG; de hecho, las quejas por eflorescencias se reciben generalmente con clima frío, lo que sugiere que la de AG sea la más problemática.*

- *Las nutriciones sulfatadas hacen poco o nada para impedir la formación de eflorescencias; como en realidad aceleran la migración de AG y TG, pueden promoverla en las primeras etapas del almacenamiento.*

- *Si, debido a la mala penetración del engrase o cualquier exceso considerable de grasa se deposita sobre o cerca de la flor, la cristalización de esta grasa in situ puede formar eflorescencias.*

- *Se produjeron eflorescencias fuertes en la superficie de la flor de cueros en experimentos donde toda la grasa aplicada inicialmente fue del lado de la carne; estas eflorescencias sólo pueden ser el resultado de migración.*

Hallazgos de investigaciones recientes

Hay una brecha de 40 años en la literatura sobre investigación de eflorescencias grasas, desde los estudios de 1957 hasta los modernos a partir de 2000 en adelante, hecho señalado también por Naviglio (2001).¹⁴

- Los resultados experimentales obtenidos por Naviglio (2001)¹⁴ y Tomaselli et al. (2003)¹⁵ muestran un cambio en la relación palmítico/estearico entre la nutrición inicial y la grasa extraída de los cueros con eflorescencias. Los autores sugieren que esto se puede deber a la hidrogenación enzimática

de los ácidos grasos insaturados presentes en el cuero (principalmente oleico), aumentando la presencia de ácido esteárico y promoviendo así la aparición de las eflorescencias.

- Zengin y Afsar (2010)¹⁶ estudiando el engrase de piel de oveja con emulsiones de grasa natural encontraron que el grado de insaturación (es decir, el número de enlaces dobles) en grasa natural era mayor que en la emulsión de grasa. Los autores sugieren que un proceso de saturación tuvo lugar "por productos químicos como un agente oxidante u otros efectos que se utilizaron en el proceso de fabricación del cuero".

- Wang et al. (2011)¹⁷ estudiaron cueros engrasados con aceites conteniendo grandes cantidades de ésteres metílicos de AG. Los autores concluyeron que estos ésteres metílicos, principalmente palmítico, esteárico y oleico "son los principales componentes que causan el defecto de eflorescencias grasas en el cuero."

Tournier (datos no publicados) encontró comportamientos significativamente diferentes en varios ensayos comparativos hechos en lotes de producción de una tenería.

Pieles de un mismo lote de wet blue fueron recurtidas, teñidas y engrasadas como de costumbre. Una parte de esas pieles se secaron enganchadas en un secador de placas (toggle dryer) hasta 10-14% de humedad.

La otra parte, se secaron en un secador de vacío seguido de un colgado al aire hasta 10-14% de humedad. Los cueros secados al vacío desarrollaron un mayor contenido de AGL que los secados enganchados en placas (ver Tabla IV).

Las diferencias más significativas se encontraron en las faldas de los cueros.

Tabla IV. Contenido promedio de AGL en cueros con diferentes tipos de secado.			
	AGL % sobre cuero seco		
Secado	Espina dorsal	Faldas	Mejillas
Toggling	1.2	1.7	1.6
Vacío	1.2	2.7	2.1

Los siguientes hechos e hipótesis pueden contribuir a explicar estos hallazgos:

- Las áreas de la espina dorsal y de la culata tienen una estructura de fibra más densa que las faldas y mejillas, y por lo tanto tienen menor contenido de agua cuando están mojadas.

- Las faldas y mejillas tardan más en secarse porque tienen una mayor cantidad de agua que se debe evaporar. En contraste, se secan más rápido las espaldas dorsales y las culatas, donde la estructura de las fibras está más estrechamente entrelazada y el contenido de agua es menor.

- El secado en placas toggling duró de 4 a 5 hr.

- En cambio el secado al vacío seguido de un secado suspendido al aire duró de 12 a 14 hr, permitiendo un tiempo más largo para las posibles reacciones químicas que pudieran suceder.

- Durante el secado, los productos químicos (por ejemplo ácido fórmico) presentes en el agua interfibrilar se vuelven más concentrados, bajando el pH a más y más ácido; los TG presentes pueden entonces ser hidrolizados más fácilmente en AGL.

Se necesita investigar más para confirmar y aclarar estas explicaciones teóricas.

Dado que los AGL son la forma más común y más perjudicial de las eflorescencias, es necesario evitar la generación de AGL por hidrólisis de los TG.

La acción bacteriana y fúngica, medios acuosos con alto o bajo pH y/o alto índice de diferencia, son los principales factores que favorecen la hidrólisis.

SECCIÓN 3.

POSIBLES FUENTES DE GENERACIÓN DE EFLORESCENCIAS GRASAS

Materia prima

Cuando las eflorescencias aparecen en forma aproximadamente especular con respecto a la columna vertebral, es decir, que muestran cierta simetría bilateral, es probable que se deba a una concentración de grasa natural en esa zona del animal vivo, y esto puede

proporcionar pistas sobre la causa subyacente del problema (véase la Figura 2).

Cuando las pieles saladas sin pre descarnado (sin descarnado en pelo) se almacenan apiladas por períodos de más de 6 meses, la grasa natural adherida al lado de la carne puede penetrar hacia el corium, causando aumentos locales en el contenido normal de grasa del corium. La penetración aumenta con el aumento de la temperatura.



Figura 2 Patrón de eflorescencias casi especular

Estos fenómenos pueden producir eflorescencias especulares. Las pieles deben ser pre descarnadas antes de la salazón con el fin de eliminar la grasa adherida, y de ser posible se deben conservar en locales enfriados. Las condiciones de almacenamiento en frío disminuyen las reacciones de hidrólisis enzimática de las grasas naturales.

El contenido de grasa natural de las pieles crudas ha aumentado a lo largo de los años debido al cambio en los métodos de cría y alimentación del ganado. Algunas de las causas de esta situación son: la selección de razas ganaderas que dan carne marmolada (carne con mayores cantidades de grasa intramuscular), pastoreo en pastizales complementados con granos y suplementos, y el uso extendido de los corrales o parques de engorde.

Nutriciones

Si las eflorescencias están distribuidas uniformemente sobre el cuero, la causa puede estar relacionados con las nutriciones:

- Nutriciones que no penetraron uniformemente en el espesor del cuero
- Emulsiones mal preparadas
- Nutriciones que contienen AGL
- Nutriciones con una cantidad excesiva de ésteres metílicos de AG saturados
- Emulsiones precipitadas en forma superficial en el cuero
- Cantidad excesiva de nutriciones
- Engrases catiónicos
- Migraciones de grasa durante el secado

Hay casos en los que, durante el secado al vacío, grasas no fijadas correctamente migran del lado flor a través del espesor del cuero, acumulándose en el lado carne con la ayuda de la temperatura, el vacío y el arrastre por el vapor de agua. Si estos cueros no se cuelgan inmediatamente a secar al aire y en su lugar, se apilan calientes, carne con flor, los TG de los engrases migrarán de la carne de una pieza a la flor de la siguiente. Esto puede ser una causa de generación de eflorescencias.

Si las piezas de cuero se apilan flor con flor, el problema se mitiga pero no se soluciona porque debido a la forma irregular de las piezas de cuero, siempre habrán zonas del lado carne que tocarán la flor de la pieza adyacente produciéndose la transferencia de grasa y la consecuente generación de eflorescencia con el contorno de la pieza adyacente, como se muestra en la Figura 3.

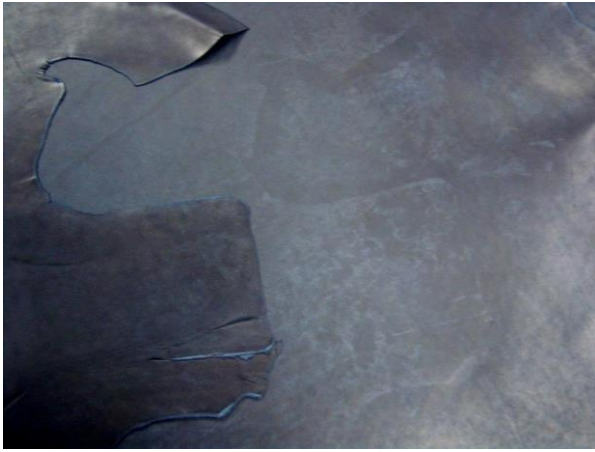


Figura 3. Eflorescencia mostrando el contorno de la pata adyacente

En la Figura 4 hay un primer plano mostrando eflorescencias con el patrón de la malla superior de una placa de secadero al vacío. Si esos cueros se cuelgan inmediatamente después de salir de la placa caliente, las grasas acumuladas en el lado de la carne se reabsorberán en el cuero durante el secado final.



Figura 4. Eflorescencia mostrando el diseño de la malla superior de una placa de secadero al vacío

Encontrar grasa en el lado de la carne después del secado al vacío debe alertar al técnico sobre el hecho de que algo está mal con el proceso de engrase en el fulon. Tal vez algunos de los engrases no es apropiado para el secado al vacío; la cantidad de engrase ofrecida es demasiado alta; la emulsión no fue bien preparada; la fijación fue insuficiente; etc. La solución de este problema tendrá un impacto directo en la limpieza de las mallas del secador al vacío.

Lipasas

Las lipasas son enzimas secretadas por hongos, bacterias y levaduras. Catalizan la hidrólisis de TG a glicerol y AGL.

La lipasa también es secretada por el páncreas, por lo tanto está presente en las purgas pancreáticas. Las lipasas se están ofreciendo a la industria del cuero para desengrasar pieles en el proceso de remojo.

Esta es una aplicación muy útil de las enzimas, ya que el desengrase con disolventes, para pieles muy grasosas, está actualmente prohibido. Sin embargo, dado que su acción produce AGL, es importante saber cuánto de estos AGL - ya sea sin modificar o como jabones metálicos - se arrastran a las operaciones posteriores.

El uso de lipasas requiere un seguimiento estricto para asegurarse de que su uso y solución de un problema no nos cree otros, como por ejemplo la obstrucción con grasa de fieltros en máquinas de escurrir o la aparición de eflorescencias grasas sobre el cuero terminado.

Moho

Si las eflorescencias se muestran en círculos de diferentes tamaños, es altamente probable que se debe a colonias fúngicas (moho) cuyas lipasas extracelulares han hidrolizado los TG de la grasa presente en el cuero.

Las figuras 5 y 6 muestran los resultados de la acción de los mohos. Estos cueros quedaron estacionados en caballetes, luego de descargados del fulon de recurtido, durante 10 días en pleno verano. Como se observaron los hongos, los cueros se lavaron con fungicida en fulon y se continuó el proceso de secado, acondicionado y acabado. En semi terminado no se detectó ninguna anomalía y luego de acabados tampoco.

Pero los mohos ya habían hecho el trabajo de hidrólisis de las grasas y los ácidos grasos aparecieron en los cueros en pleno proceso de tapizado de asientos de automóviles.



Figura 5. Eflorescencias debido a crecimiento de colonias individuales



Figura 6. Eflorescencias debido a crecimiento masivo de colonias

Dado que las esporas de hongos son omnipresentes, se debe tener cuidado de que las condiciones ambientales no promuevan el crecimiento del moho.

Éstas incluyen:

- Ausencia o bajos niveles de biocidas apropiados después del recurtido y engrase.
- Demasiado tiempo en estado húmedo/mojado antes del secado, exacerbado por clima caluroso. Los factores a tener en cuenta pueden incluir largos fines de semana, fiestas oficiales, huelgas y errores en la logística la producción, como el incumplimiento de "primero en entrar, primero en salir "(FIFO), etc.
- Cueros semi terminados parcialmente secados y almacenados húmedos durante un período de tiempo demasiado largo.
- Cueros semi terminados o acabados, accidentalmente mojados o almacenados en un ambiente excesivamente húmedo.

En los cueros curtidos al vegetal, los curtidos con taninos derivados del catecol son más susceptibles al ataque de hongos que los de pirogalol.

Ceras microcristalinas

Las ceras microcristalinas son mezclas refinadas de hidrocarburos alifáticos saturados, sólidos que provienen del proceso de refinado del petróleo.

Tienen una estructura cristalina fina y sus puntos de fusión se clasifican en diferentes rangos, siendo el rango más bajo el de 54 a 76°C.

Estas ceras son ampliamente utilizadas como auxiliares de tacto en el proceso de acabado del cuero. Si estas ceras se utilizan en exceso, puede formarse una leve patina uniforme de eflorescencia.

Otros Auxiliares de Acabado que Pueden Producir Eflorescencias Grasas

Éstos incluyen ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, principalmente de ácidos palmítico y esteárico, con punto de fusión superior a 65,5 °C, y amidas de ácidos palmítico y esteárico, que también se usan como aceites de toque superficial. Al igual que con las ceras microcristalinas, el uso excesivo de estas sustancias puede conducir a la formación de una patina ligera de eflorescencia grasa.

SECCIÓN 4.

INVESTIGACIÓN DE UN EVENTO DE EFLORESCENCIA GRASA EN EL PISO DE FÁBRICA

A. Trazabilidad

Se llama trazabilidad a los registros detallados de todos los movimientos de un producto a través de un proceso de producción que ayudan, entre otras cosas, a:

- a. Identificar la causa o causas principales que generaron una reclamación (interna o externa) y
- b. Determinar con fechas precisas, tiempos y ubicaciones, qué productos deben ser retirados de la casa del cliente, y cuáles son "seguros".

En una curtiduría que aspira a ser de clase mundial, cada piel debe ser marcada con un código apropiado para poder seguir su historia. Las marcas deben colocarse en la parte menos valiosa de la piel, tales como la mejilla. Si la curtiduría está vendiendo cuero acabado en mitades, ambas mejillas deben estar marcadas. Pieles y cueros se debe marcar lo antes posible, idealmente inmediatamente después de haber sido desollado el animal en el matadero o de lo contrario en la curtiduría en la etapa del pre descarnado.

El marcado de cada pieza de cuero implica tiempo y costos de mano de obra que a corto plazo pueden parecer superfluos, pero la trazabilidad es esencial para investigar causas de problemas y poder prevenirlos más adelante.

B. Directrices sistemáticas para la identificación de las causas de eflorescencias grasas

En caso de un brote repentino e inesperado de eflorescencias, la siguiente es una guía práctica que se puede utilizar para identificar la causa raíz.

1. Confirme la naturaleza grasa de la eflorescencia

Aplique calor moderado en la zona afectada acercando un fósforo encendido o un soplador de aire caliente, si tiene disponible. Si el depósito se desvanece, confirma que es eflorescencia grasa.

2. Determine el punto de fusión aproximado

Determine si la eflorescencia está compuesta principalmente de AGL o de TG (véase la Sección 2).

3. Analice las muestras de cuero con el problema

Determine el contenido total de grasa (en porcentaje), contenido de AGL (%), pH e índice de diferencia. Comparar con Tabla VI en la Sección 6A.

4. Analice las muestras de grasa de la eflorescencia

Las pruebas pueden ser realizadas por un laboratorio externo sobre las muestras tomadas del cuero con el problema. Estos pueden incluir análisis de grasa natural extraída de pieles en tripa por extracción de soxhlet.

5. Analice muestras de nutriciones

Determine el contenido de ácidos esteárico y palmítico de las grasas utilizadas en la fabricación del artículo involucrado. Si el engrase usado forma sedimento a 4-5°C, analizar los sedimentos.

6. Recopile datos sobre:

- Fecha aproximada de los primeros lotes en los que ocurrió el problema
- Cantidad y extensión de piezas afectadas y lotes de cuero.
- Examine los registros de trazabilidad de los cueros afectados y compruebe si las prácticas de la planta cumplieron realmente con los procedimientos estándar (fórmulas y rutas).
- Compruebe que los procedimientos estándar de la planta, están de acuerdo con la Mejores Prácticas en Puntos Claves para evitar eflorescencias según la Sección 5A.
- Revise los registros de análisis químicos del cuero (especialmente contenido de grasa y AGL) antes y después de la fecha de fabricación de los primeros lotes afectados y la fecha de recepción de las materias primas utilizadas.
- Compruebe si hubo o hay moho en el wet blue, en recurtido y engrasado húmedo, en cuero semi terminado húmedo o secado desparejo.
- Compruebe si hay cambios en el proveedor de grasas, en los % de las fórmulas o en la concentración de las grasas.
- Compruebe si hubo uso creciente de ácido fórmico como agente de fijación en el teñido y engrasado. La acidificación excesiva en estas etapas pueden ser perjudiciales.
- Compruebe si hubo uso excesivo de aceites catiónicos.
- Compruebe la excesiva aplicación de ceras micro cristalinas durante el acabado.

7) Análisis de Causa y Efecto (ACE)

Con todos estos datos, realice un Análisis de Causa y Efecto (Diagrama de espina de pescado) y proceda a identificar las dos o tres causas más probables del evento de eflorescencias.

8. Experimentos con Tres factores y dos niveles¹⁸

Con, por ejemplo, las tres causas más probables, se deben realizar experimentos con un diseño de 3 factores, cada uno fijado en dos niveles diferentes. Una vez realizados los experimentos, hay que evaluar los efectos de cada experimento.¹⁸ Este método fue utilizado por Tournier et al. (2007)¹⁹ para estudiar las causas más probables de abrasión de flor realizados a nivel de piso de fábrica de una curtiduría (no a nivel de laboratorio sino a nivel de producción). Para evaluar el efecto de cada experimento se pueden utilizar las distintas opciones mencionadas en el **Procedimientos de Detección Temprana** en la Sección 6 y la intensidad de eflorescencias se puede clasificar de uno a cinco.

Más detalles sobre este método se dan en el **Anexo 1**.

9. Laboratorio externo

Además de análisis físico-químicos avanzados, un laboratorio externo puede proporcionar al técnico con un punto de vista independiente que no está influenciado o limitado por paradigmas internos de una curtiduría en particular.

C. Identificación de las causas más probables

A continuación se presenta una guía práctica para la identificación de las causas más y menos probables de eflorescencias.

Comenzar con la determinación del punto de fusión de la eflorescencia (Figura 7) (ver también **los tipos más comunes de eflorescencias grasas** en Sección 2.). En base a la observación de cómo se distribuye la eflorescencia en la superficie de la piel (ya sea en forma uniforme, como manchones en ciertas áreas o como círculos de diferentes tamaños), se puede inferir cuál puede ser la o las causas de su aparición. Las Figuras 8, 9 y 10 sugieren lo que podría ser la principal causa del problema.

Esta información también puede ayudar en el diseño del Análisis de Causa Efecto (ACE o diagrama de espina de pescado).

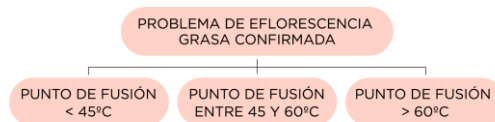


Figura 7. Identificación del Punto de Fusión de la grasa

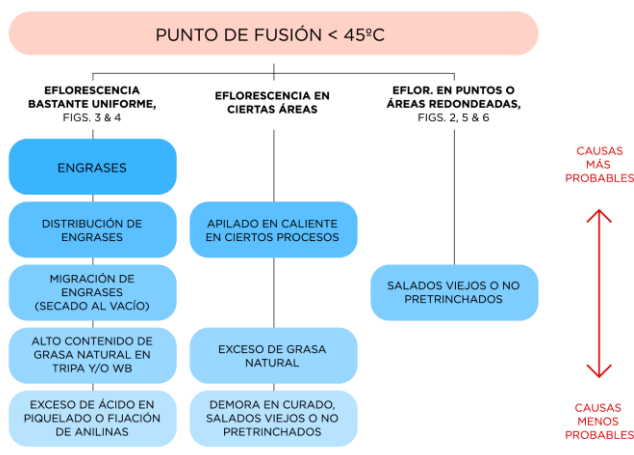


Figura 8. Causas relacionadas con PF < 45°C.

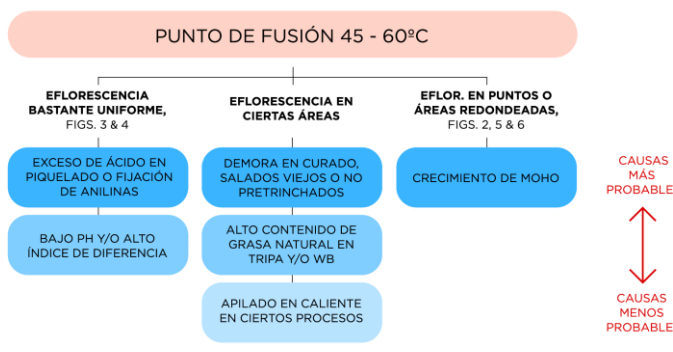


Figura 9. Causas relacionadas con PF entre 45 y 60 °C

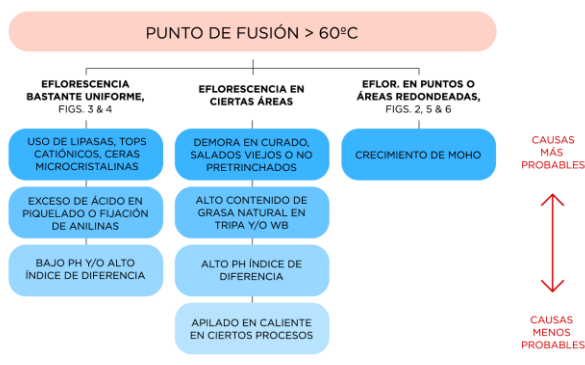


Figura 10. Causas relacionadas con $PF > 60^{\circ}C$

SECCIÓN 5.

COMO PREVENIR EFLORESCENCIAS GRASAS

A. Mejores prácticas en puntos clave para evitar problemas de efloroscencias grasas

Para reducir al mínimo la probabilidad de que ocurra un evento de efloroscencias en una curtiduría, las buenas prácticas son esenciales en varios puntos clave de el proceso:

1. Inspección detallada de la materia prima entrante. Cuidado con cueros salados que no se han pre descarnados, especialmente si no fueron salados correctamente o si han estado almacenada durante más de 6 meses.

2. Eficiente pre-descarnado de pieles crudas, tanto si van a ser remojadas y apelmbradas de inmediato o vayan a ser conservadas por un período corto o largo. Esto es obligatorio con el fin de minimizar la aparición de efloroscencias en el cuero semi y terminado.

A continuación se muestra una lista de medidas que se deben tomar para maximizar la eficiencia del pre-descarnado.

Se debe eliminar tanta grasa como sea posible y cuanto antes

mejor. Es útil prestar atención a lo siguiente:

- El ajuste correcto de la máquina descarnadora.
- Afilado periódico automático de las cuchillas de corte. Afilar las cuchillas después de un número fijo de cueros (cada 100 o 150 novillos pesados, por ejemplo, en función del material de las cuchillas). Esto no se debe dejar a criterio de los

operadores. El ahorro de dinero en este punto puede ser un error.

- Inspección in situ de los cueros descarnados.
- Adecuada limpieza de la máquina de descarnar después de cada período de trabajo.
- Comprobación diaria de altura de las cuchillas; reemplazarlas cuando llegan a 8 - 9 mm.

Nota importante: Si por causa de una rotura de la máquina descarnadora u otras razones, las pieles frescas no pueden ser pre-descarnadas, estas pieles se deben etiquetar como con "Riesgo de Efloroscencias." Estos cueros no deben ser utilizados para la fabricación de artículos y/o venta a los clientes valorados como críticos.

3. Remojo, pelambre y desengrase

Se deben utilizar productos tensoactivos eficientes para garantizar menos del 1% de grasa natural en las pieles en tripa (base peso de tripa seca).

Tener en cuenta que normalmente los cilindros de cuchillas de las máquinas descarnadoras están cubiertos con pasta de grasa natural. Algo de esta pasta se adhiere a y es llevada por los cueros descarnados. El remojo por lo tanto, debe realizarse después de un lavado a fondo con agentes tensoactivos.

4. Monitoreo de laboratorio de rutina de las pieles en tripa, para realizar un seguimiento y llevar un registro del contenido de grasa (%) en cada lote de producción.

Esto ayudará a detectar irregularidades y desvíos y dará la oportunidad de realizar correcciones en el descarnado o en la dosificación de tensoactivos. Se debe tener cuidado cuando se toman muestras para el laboratorio de no incluir el tejido conjuntivo del lado de la carne, ya que esto puede dar lugar a resultados erróneos. Los valores deben ser registrados en un gráfico. Para estar en el lado seguro, la grasa natural de las pieles en tripa no debe exceder del 1% sobre base de peso tripa seco, como ya se mencionó.

5. Desencalado y desengrasado, enfatizar en un desengrase profundo en esta parte del proceso, utilizando productos surfactantes eficientes, para asegurar menos de 0,5% de grasa natural en el cuero wet blue (en base peso wet blue seco).

6. Monitoreo de laboratorio de rutina de los cueros wet blue, para realizar un seguimiento y llevar un registro del contenido de grasa (%) en cada lote de producción.

De la grasa extraída, se puede incluir el análisis de ácidos grasos libres. El laboratorio debe tener en cuenta en sus resultados, si se agregó algún tipo de engrase durante la curtiduría al cromo. Las grasas naturales no deben ser superiores a 0,5% en base peso wet blue seco, como dicho anteriormente. Si

se ha añadido algún engrasante durante el curtido, al resultado de extracción soxhlet deberá deducirse la cantidad de materia activa añadida; suponiendo que el cuero absorbió toda la materia activa del engrase.

7. Garantizar un buen nivel de fungicida en cueros wet blue, para evitar la formación de mohos.

8. Asegurar la neutralización completa antes del recurtido. El pH resultante de cuero semi terminado debe estar por encima de 3,6, con un índice de diferencia por debajo de 0,7 (véase la Sección 6A).

9. Buen nivel de fungicida en el recurtido y engrase, para evitar crecimiento de moho por lo menos por 2 semanas de cuero mojado. Añadir el fungicida junto con el aceite de engrase. En general los ingredientes activos de los fungicidas son solubles en aceite, y permanecerán en estrecho contacto con el material a ser protegido.

10. Control de los engrases que ingresan a la curtiduría, para asegurar la ausencia de ácidos grasos libres, véase la Sección 5B. Utilizar aceites sintéticos y engrases incongelables.

11. No sobre-engrasar el cuero.

12. No sobre-acidificar con ác. fórmico en las fijaciones. Utilizar otros auxiliares en combinación o en su lugar.

13. Proceder a secar el cuero sin demora.

14. En etapas de secado, enfriar las pieles antes de apilarlas.

15. Rutinariamente determinar el contenido de grasa total (porcentaje) en muestras de semi terminado. Consultar la Sección 6 A.

B. Control de engrases para prevenir eflorescencias

Además de los procedimientos de análisis estándar para engrasantes, se recomiendan los siguientes procedimientos rápidos y fáciles:

- Tomar dos muestras de aceite del recipiente de origen, después de homogeneización a fondo, preferiblemente por medios mecánicos.

- Deje reposar las dos muestras durante varios días, uno a temperatura ambiente y el otro en un refrigerador (Aproximadamente 4°C).

- Si se forma un sedimento sólido, hay posibilidad de que aparezcan eflorescencias. Estas tiende a

ocurrir en el cuero enviado desde climas cálidos a destinos más fríos.

- Si no se forman sedimentos, guardar la muestra como referencia para comparar con otros tambores o contenedores en recibos futuros.

La sedimentación en engrases no es deseable porque si se forma cualquier sedimento, éste debe ser mantenido en suspensión o debe ser calentado para asegurar homogeneidad durante el uso. De lo contrario, existe el riesgo de que la composición del engrase cambie durante el período de uso, ya que sólo se irá usando el sobrenadante por un lado y al final solo el sedimento. Si el engrase forma un sedimento a la temperatura ambiente, el sedimento es probable que esté compuesto de ácidos grasos indeseables (palmítico y esteárico) o sus derivados. Cuando se fabrican aceites de engrase para cuero pueden generarse cantidades considerables de ácidos grasos libres.¹¹

Método Schindler²⁰

El método Schindler modificado, por separación líquido-líquido, como se describe en Tancous (1974, 1986)^{21,22} consiste en agitar una alícuota de un engrase con una mezcla de éter etílico-agua. Los compuestos hidrófilos permanecen en la fase acuosa; separar las dos fases, evaporar el éter, disolver el aceite remanente en alcohol y dejar reposar durante varios días. Si se desarrollan cristales de grasa, el aceite de engrase es probable que cause problemas de eflorescencias. Este método permite continuar con un análisis más detallado de los cristales de grasa con cromatografía de gases.

Método Oleoquim²³

Para minimizar la ocurrencia de eflorescencias, hay una propuesta interesante realizada por Oleoquim (1991).²³

Se basa en el cálculo previo del porcentaje total de ácido esteárico en base al peso wet blue rebajado seco, teniendo en cuenta el contenido de ácido esteárico de la grasa natural presente en los cueros rebajados y el contenido de ácido esteárico en cada uno de los aceites de engrase que van a ser utilizados.

Según esta publicación, los niveles de riesgo se muestran en la **Tabla V**.

Tabla V. Riesgo de eflorescencias con relación al contenido de ácido esteárico		
Alto riesgo	Marginal	Bajo riesgo
Ác. esteárico % > 1.2	1.2 < Ác. esteárico % < 1.0	Ác. esteárico % < 1.0

SECCIÓN 6.

PROCEDIMIENTOS PARA DETECCIÓN TEMPRANA

A. Ácidos grasos libres (AGL)

Con base en la experiencia práctica en varios eventos de eflorescencias con $PF > 45^{\circ}\text{C}$, Tournier et al. (2014)²⁴ encontraron una estrecha relación entre el contenido de ácidos grasos libres y la ocurrencia de eflorescencias grasas.

Realizaron un gran número de extracciones de grasa de cueros pertenecientes a un mismo tipo de producto terminado con eflorescencias grasas, previamente clasificados en tres grupos:

- a) con grandes cantidades de eflorescencias,
- b) con pocas o ligeras y
- c) sin eflorescencias.

Midieron el contenido de AGL de la grasa extraída de cada grupo y lo expresaron en dos formas: como porcentaje de AGL sobre peso seco de las muestras de cuero y porcentaje de AGL sobre el peso de la grasa total extraída. Con los resultados obtenidos construyeron la **Tabla VI**.

Tabla VI. Riesgo de ocurrencia de eflorescencias grasas (con $PF > 45^{\circ}\text{C}$) relacionadas con el contenido de AGL			
	Alto riesgo	Marginal	Bajo riesgo
% AGL en cueros, base seca	> 2	1.5 - 2	< 1.5 (*)
% AGL en grasa extraída	> 13	10 - 13	< 10
(*) SATRA ²⁵ recomienda $< 2.5\%$.			

Estos autores han sido más rigurosos que SATRA (2006)²⁵ ya que predicen Sin Riesgo de eflorescencias a contenidos de AGL menores del 1,5% sobre peso de cuero seco (en lugar de la recomendación de menos de 2,5% de SATRA).

También encontraron una fuerte correlación entre Alto Riesgo de ocurrencia de eflorescencias y el pH del cuero por debajo de 3,6.

Para comprobar el riesgo de eflorescencias en un lote particular de cuero, es recomendable tomar las muestras para analizar a partir de faldas de varias pieles, ya que en general las faldas tiene un mayor contenido de grasa que el resto de la piel, debido a su estructura abierta. También tardan más tiempo en secarse, debido a su mayor contenido de agua.

Cámaras de frío

El uso de almacenamiento en frío de muestras de cuero de lotes de producción, puede permitir la

detección temprana de eflorescencias grasas en la tenería. El uso de una Cámara Ambiental puede ser muy útil (véase **Anexo 2** para un ciclo de Cámara detallado). Si la curtiduría no tiene acceso a una Cámara Ambiental, se puede utilizar un refrigerador a 0°C . Si la curtiduría almacena pieles crudas o cueros en wet blue en una cámara industrial fría a 4° , esta se puede utilizar para almacenar lotes o muestras de lotes de producción de cueros terminados durante 1 mes. Otra alternativa es la compra o el alquiler de un contenedor refrigerado para el almacenamiento temporal de muestras de lotes de producción. En cualquier caso, se deben establecer procedimientos sistemáticos de inspección de lotes de producción en forma rotativa para la detección de eflorescencias.

Grasas y ácidos grasos libres

Medir y llevar un registro de porcentaje de grasa por cada lote de producción. Debe incluir análisis de AGL de las grasas extraídas, que debe estar siempre por debajo del 1,5% (véase la Tabla VI). Mantener un registro de pH e índice de diferencia (ver Sección 5A, punto 8).

Ensayo de sangrado de grasa

El sangrado es la transferencia de materiales exudado desde el cuero hacia otros materiales que entran en contacto con él. Colocar pequeñas muestras de cuero semi o terminado en forma de sandwich con tiras de igual tamaño de PVC blanco; exponerlo a una temperatura de 60°C en ambiente saturado de humedad durante 6 hs. Si no hay sangrado, esto es tranquilizador; sin embargo, la presencia de sangrado no es concluyente de que ocurrirán eflorescencias grasas pero es una advertencia y se deben realizar otras pruebas.

Método Ollert modificado

Este método para probar la tendencia del cuero para formar eflorescencias grasas fue desarrollado por primera vez por Ollert (1989)²⁶ y modificada posteriormente por Zauns-Huber et al. (1992)²⁷. Consiste en someter una muestra de cuero a un flujo de vapor que pasa a través de su espesor del lado carne al lado flor, a continuación, se deja enfriar y reposar durante 5 días a 25°C ; luego se inspecciona por formación de eflorescencias. Para una descripción más detallada del método ver **Anexo 3**.

Este método puede ser utilizado, no sólo por las curtidurías, sino también por los fabricantes de artículos de cuero, para poner a prueba los cueros entrantes antes de cortar. Los resultados son concluyentes sólo para cueros con un alto potencial de generar eflorescencias. En cueros con bajo

potencial o potencial sólo en ciertas zonas, un resultado negativo no garantiza que ese cuero no va generar eflorescencias.

SECCIÓN 7.

MITIGACIÓN DE LAS EFLORESCENCIAS UNA VEZ PRODUCIDAS

Una vez que se han formado eflorescencias grasas en el cuero, es muy difícil deshacerse de ellas. Sin embargo, hay algunos procedimientos que pueden mitigarlas o eliminarlas por lo menos temporalmente.

- Por calentamiento del cuero y su enfriamiento rápido pieza por pieza (no apilarlos) a temperatura ambiente. Se puede hacer el calentamiento con un soplador de aire caliente, un túnel de secado, satinadoras o prensas de grabado, etc.

Este calentamiento tiene por objeto la fusión de las grasas, devolviéndolas al interior del cuero y el enfriamiento rápido para cristalizarlas allí.

- Por pulverización con una emulsión acuosa de un aceite mineral de baja viscosidad seguido de secado a través de un túnel de calor. Esto tiene como objetivo mezclar las grasas de la eflorescencia de alto punto de fusión con el aceite de bajo punto de fusión e interferir con una nueva cristalización de las eflorescencias.
- Por frote con un paño empapado en un disolvente de grasa, para disolver parte de la eflorescencia y eliminarlo, a la vez que parte de ella vuelve al interior del cuero.
- Hay algunos productos en el mercado para la prevención o tratamiento de las eflorescencias grasas en el cuero. Algunos de ellos pueden basarse en dialquileteres²⁸, en alcoholes de Guerbet²⁷ u otras mezclas; cada una debe ser probada cuidadosamente para confirmar que se consigue el efecto deseado.

Langmaier y Madek (1990)²⁹ también han informado que detergentes no iónicos pueden tener una acción preventiva contra las eflorescencias.

- Si se detecta el crecimiento de moho en cueros mojados²⁴, no proceder al secado. Lavar todo el lote con un detergente que resista 70°C, para fundir el ácido esteárico, escurrir y re-engrasar con la adición de una pequeña cantidad de aceite mineral emulsionado para evitar la cristalización de los restantes AGL que pudieran haber quedado dentro del cuero por la acción hidrolítica de las enzimas de los mohos. Si el moho se detecta en la superficie del cuero acabado, este procedimiento no se recomienda ya que al

remojar estos cueros se afectará drásticamente la calidad, además de los costes adicionales de reelaboración.

CONCLUSIONES

Hoy en día hay conocimientos disponibles suficientes para evitar la aparición de eflorescencias grasas en los cueros.

La fabricación de cueros insume muchos días y las materias primas son variadas y variables. Los procesos son altamente dependientes de la mano de obra, de los cambios climáticos, del correcto funcionamiento de las máquinas, etc. Como resultado, siempre es posible que algo vaya mal y que suceda una sorpresiva aparición de eflorescencias grasas.

La trazabilidad es la herramienta que ayudará a realizar un seguimiento de lo que podría haber sucedido. Esto ayudará a identificar cuántos cueros están involucrados y dónde están,

ya sea en la línea de producción, en tránsito o en las casas

de los clientes. Diagramas de flujo y procedimientos descritos en este trabajo proporcionan métodos sistemáticos para el diagnóstico, la prevención y mitigación de las eflorescencias grasas en cueros. Esperamos que todo esto sirva como una referencia rápida y práctica para los técnicos curtidores.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea reconocer la ayuda del Lic. Victor Daniel Vera, ex CITEC, Argentina, en la discusión técnica y la crítica constructiva, y también la Dra. María Rubino y al Dr. Rafael Auras, ambos de la Michigan State University por sus invalorable ayudas en correcciones de lenguaje, estructura del trabajo y asistencia técnica. Además quiero agradecer a mis colegas Alvaro Castagna de ZENDA Leather, Uruguay, Germán Azzato, Jaime Vélez y Juan Carlos Oclepo de SADESA GROUP Internacional, y Juan Carlos Pérez de DAXILAN, Uruguay, por las correcciones al texto y sus críticas constructivas.

REFERENCIAS

1. Leather Technical Glossary in Six Languages. Eduard Roether Verlag, Darmstadt, 1976.
2. Tancous, J.J.; Skin, Hide and Leather Defects. Second Edition. Lee Corporation, Cincinnati, Ohio, USA, 1986, p. 270
3. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Fat_triglyceride_shorthand_formula.PNG
4. Poré, J. ; La Nourriture du Cuir. Société des Publications « Le Cuir », Paris, 1974.
5. Barandiarán, J.C.; Manual de Materias Grasas para Cuero. CITEC – INTI, pp. 17- 18 Argentina, 1993.
6. <http://www.scientificpsychic.com/fitness/fattyacids1.html>
7. Hollstein, M.; On the Problem of Fatty Spews on Leather. *Das Leder*, 3, 1979, pp. 40-46
8. Koppenhoefer, R.M., in O'Flaherty, Roddy and Lollar; Chemistry and Technology of Leather, Vol. 1, A.C.S. N° 134, Krieger Pub. Co., New York, 1978, p.50.
9. Waite, T.; in Leafe M.K. (ed); Leather Technologists Pocket Book. Society of Leather Technologists and Chemists, East Yorkshire, UK, 1999
10. Covington, A.; Tanning Chemistry, The Science of Leather. RSC Publishing, Cambridge, UK, 2009, p.392
11. Heidemann, E.; Fundamentals of Leather Manufacturing. Eduard Roether KG, Darmstadt, Germany, 1993.
12. www.sigmaaldrich.com
13. Mitton, R.G. and Pankhurst, K.G.A.; A study of the Mechanism of Fatty Spue Formation. *J.Soc. Leather Tec. Chem.* XLL, 4, p. 128 (1957)
14. Naviglio, D.; Mechanisms involved in the formation of fatty spues. *Leather*, May 2001, p. 44-48
15. Tomaselli, M., Naviglio, B., Naviglio, D. and Raia, C.; *Cuoio, Peli, Materie Concianti*, **79**, N° 2, pp. 85-92 (2003)
16. Zengin, G. and Afsar, A.; Use of natural fat emulsions in fatliquoring process and investigation of fatty spue formation. *Deri Bilim/Journal of Leather Science*, **4**, 3 pp. 6-15 (2010)
17. Wang, Y., Liao, X., He, Q. and Shi, B.; Determination of Fatty Spew on Leather by GC-MS. *JALCA*, **106**, 179-183 (2011)
18. D, L.H. and Matar, J.E., Designing for Quality: An Introduction to the Best of Taguchi and Western Methods of Statistical Experimental Design. Quality Resources, a Division of The Kraus Organization Limited, NY, NY, American Society for Quality Control, Milwaukee, WI, 1990
19. Tournier, R., Avallone, C., Ruibal, J., Temkin, R. and Chinelato, C.; Estudio de causas que generan abrasión de flor en cueros vacunos. *Tecnología del Cuero, Revista de la Asociación Argentina de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero*, **19**, 63, p. 10 (2007).
20. Schindler, W.; *JSLTC*, **14**, 344 (1930)
21. Tancous, J.J.; Skin, Hide and Leather Defects. Second Edition, Lee Corporation, Cincinnati, Ohio, USA, 1986, p. 337
22. Tancous, J.J.; A study of fat spew by gas chromatography. *JALCA*, **69**, 2, p. 66 (1974)
23. Oleoquim Ind. Com. de Produtos Químicos Ltda.; *Revista do Couro, Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, Brasil*, novembro 1991, p. 62.
24. Tournier, R., Castagna, A., Lado, F., Lucas, J.; *Tecnología del Cuero, Revista de la Asociación Argentina de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero*, **25**, 87, p. 13-18 (2014)
25. SATRA http://www.satra.co.uk/spotlight/article_view.php?id=325 or SATRA Spotlight, March 2006, p. 14.
26. Ollert, H. A.; *Das Leder*, 1989, p. 256
27. Zauns-Huber, R., Ruscheinsky, E. and Wolter, F.; Oiling leather using oiling component in combination with aliphatic alcohol. US Patent 5476517 A, Henkel KAA, 18 July 1992.
28. Zauns-Huber, R., Ruscheinsky, E. and Wolter, F.; Use of nonionic organic dialkyl compounds for preventing fatty spew on leather. US Patent 5468255 A, Henkel KAA, 18 July 1992.
29. Langmaier, F. and Mladek, M.; *Das Leder*, **41**, 149-162, (1990)

ANEXO 1

Diseño de experimentos. Desde hace mucho tiempo se usan en las curtidurías métodos para realizar ensayos que se basan en variar un factor por vez, mientras se mantienen los otros fijos. Estas prácticas se basan en el supuesto de que es posible obtener rápidamente resultados precisos, lo que no es siempre cierto. Las interacciones positivas y negativas entre un nuevo factor y los ya existentes pueden distorsionar los resultados.

Se ha demostrado¹⁸ que el diseño estadístico de experimentos ha sido muy útil en el desarrollo de procesos ya que puede ser utilizado para mejorar la calidad de los productos y los rendimientos de los procesos, dando lugar a mejora en las ventas de productos y en la reducción de costes de fabricación.

Experimentos estudiando dos o tres factores variándolos en dos niveles, proporcionan un método simple que se puede utilizar de manera eficiente en una planta de fabricación. Los autores¹⁸ recomiendan replicar los experimentos para confirmar los resultados.

Estos métodos se pueden aplicar en una curtiduría.

Se pueden utilizar Tablas de respuesta para simplificar los cálculos. En las **Tablas VII y VIII** se muestran dos formularios utilizados en un diseño de dos factores variándolos en dos niveles.

Un caso de aplicación práctica de tres factores y dos niveles está descrito en el trabajo realizado por Tournier et al.¹⁹

ANEXO 2

Uso de **cámara ambiental** con los siguientes ciclos:

- 1 semana a 0 ° C y 95% de humedad relativa (HR)
- Inspección por eflorescencias
- 1 semana a 30°C y 30% de humedad relativa
- Inspección
- Día 1 a 30 ° C y 30% de humedad relativa;
- Día 2 a 20°C y 40% de humedad relativa;
- Día 3 a 10°C y 50% de humedad relativa;
- Día 4 a 0 ° C y 60% de humedad relativa;
- Día 5 a 0 ° C y 70% de humedad relativa;
- Día 6 a 0 ° C y 80% de humedad relativa;
- Día 7 a 0 ° C y 90% de humedad relativa;
- Día 8 a 0 ° C y 95% de humedad relativa
- Inspección final por eflorescencias

ANEXO 3

Método Ollert modificado.

Muestras de cuero se troquelan en forma de discos (155

mm de diámetro) sin acondicionado. Se colocan 300 ml de agua corriente en un vaso de precipitado de 1 litro, de diámetro exterior de 155 mm y boca esmerilada y se tapa la boca con un disco de cuero del mismo diámetro.

El disco de cuero con el lado de flor para arriba (exterior). El cuero se fija con un anillo de sujeción y pinzas, después de lo cual se lleva el agua a ebullición durante 2 minutos. De esta manera la muestra de cuero se somete a una carga térmica predeterminada. El vapor se escapa por los poros y las cicatrices. El anillo de sujeción y el cuero se retiran y se vacía el agua.

Las gotas de agua adheridas a las paredes del vaso de precipitados se dejan en el vaso, es decir, el vidrio no es secado adicionalmente.

Tabla VII Matriz de diseño para un experimento de dos factores (A y B) y dos niveles (1 y 2)

Configuración para los cuatro ensayos				
Nº de ensayo al azar	Nº de ensayo estándar	Factor A	Factor B	Respuesta
	1	1	1	Y_1
	2	2	1	Y_2
	3	2	2	Y_3
	4	1	2	Y_4

Tabla VIII Tabla de respuestas para los cuatro ensayos

Tabla de Respuestas						Interacciones		
Nº de ensayo al azar	Nº de ensayo estándar	Respuestas	Factor A		Factor B		Factores AB	
			Niveles		Niveles		Niveles	
			1	2	1	2	1	2
1	Y_1	Y_1		Y_1		Y_1		
2	Y_2		Y_2	Y_2			Y_2	
3	Y_3		Y_3		Y_3	Y_3		
4	Y_4	Y_4			Y_4		Y_4	
TOTALES (sumas)		Σ	Σ	Σ	Σ	Σ	Σ	
Cantidad de valores		4	2	2	2	2	2	
PROMEDIOS		Avg Y = $\Sigma/4$	Av 1	Av 2	Bv 1	Bv 2	AB v1 AB v2	
EFFECTOS (diferencia)			Av2 - Av1	Bv2 - Bv1	ABv2 - ABv1			

