

Curtición con ECOTAN PAP Extracto gálico en combinación con KEUSOL SP EQ Ester catiónico para la producción de cueros de altas prestaciones

Eric Poles, Silvateam Commercial Director epoles@silvateam.com

Andrea Calleri, Silvateam Technician acalleri@silvateam.com

Lorenzo Tribuzio, Silvateam Technician lorenzo@silvateam.com

Resumen

Se ha desarrollado un nuevo sistema de curtición libre de metales utilizando el producto **ECOTAN PAP**, un extracto híbrido modificado de avellanos, Castaño y Tara.

ECOTAN PAP tiene propiedades auto-curtientes con una temperatura de contracción de más de 80°C, un color muy claro y una fuerte solidez a la luz y al calor.

La curtición con **ECOTAN PAP** mostró características muy aniónicas. Por lo tanto, durante el curtido, se recomendó añadir el producto KEUSOL SP EQ, un éster catiónico, para modificar la reactividad del sistema y, por lo tanto, cambiar la carga final de cuero a anfótero. Se obtuvo un nivel muy alto de agotamiento de los agentes de recurtición, colorantes y grasas, así como una baja DQO y una alta biodegradabilidad del efluente final.

El sistema se ha relacionado con la curtición vegetal tradicional, proceso que se lleva a cabo de diferentes modos operativos, reciclando los baños de precurtición o los licores principales de curtición. Se llevó a cabo un balance de masas del material curtiente y se monitorizó el contenido de licor de curtición descargado a lo largo de varios lotes de producción. El licor final de pre-curtición y/o curtición fue reciclado en el siguiente proceso en batch para "colorear" y agotar los taninos no fijados antes de la descarga.

Al variar los procesos de recurtición / engrase, fue posible obtener diversos tipos de pieles. El sistema funcionó bien tanto en pieles bovinas como en ovinas.

Se llevó a cabo un estudio sobre el efluente del sistema, incluyendo un ensayo de biodegradabilidad en una planta de tratamiento de los efluentes de curtidos.

Palabras clave: recurtición, cromo, catiónico.

1. Introducción

En la industria del cuero, la conciencia en relación a los problemas ambientales ha aumentado considerablemente y, en los últimos años, el cuidado del medio ambiente se ha convertido en una preocupación mundial. De hecho, la presión legislativa obliga a los curtidores a mejorar continuamente las operaciones de procesado de la piel y los consumidores quieren saber si hay sustancias peligrosas presentes en la piel y en los artículos finales de piel. Además, las necesidades actuales del mercado en términos de proceso y productos acabados son los siguientes:

- que no contengan sales de cromo y otros metales;
- que tengan un contenido en formaldehído inferior a 3ppm;
- que no se utilice ningún aldehído;
- que presenten alta resistencia al calor y a la luz;
- demostrar una alta resistencia a la tracción / desgarro;
- cumplir con la Lista de Fabricación de Sustancias Restringidas (MRSL) y el Programa Cero Descarga de Productos Químicos Peligrosos (ZDHC);
- que contengan un bajo porcentaje de cloruros y sulfatos;
- mostrar valores bajos de DQO;
- que sean suaves, tersas y ligeras;
- que acepten bien los colorantes;
- que puedan ser fácilmente escalables en la producción y lo más simple posible de fabricar;
- que cuesten lo menos posible.

Habiendo pensado en diferentes soluciones para conseguir las expectativas esperadas, surgió la idea del sistema de curtición más maravilloso y más antiguo, que es la

"Curtición Vegetal Natural". Por lo tanto, el objetivo del presente proyecto es desarrollar un sistema en el cual los agentes de curtición seleccionados desempeñen un papel clave permitiendo alcanzar no sólo la belleza del cuero curtido al vegetal, sino también los altos valores de rendimiento solicitados por los fabricantes de equipos originales (OEM). Una parte importante de la investigación se centra en el impacto ecológico del proceso, analizando en profundidad las aguas residuales, el balance de masa, los sistemas de reciclaje y la biodegradabilidad, para asegurar la sostenibilidad del proceso.

2. Materiales y Métodos

Silvateam ha conseguido sus objetivos utilizando el producto **ECOTAN PAP**, un tanino natural dispersado de ácido gálico / elágico que se caracteriza por sus propiedades de conferir altas solidesces (Figura 1).

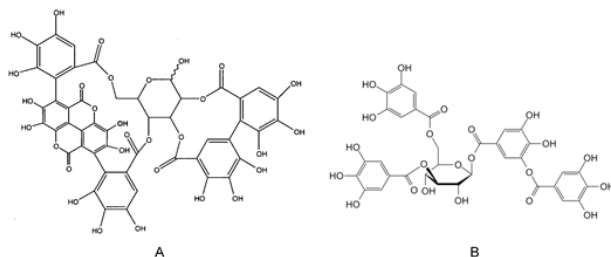


Figura 1 Estructura Química del Tanino Elágico (A) y del Tanino Gálico (B).

ECOTAN PAP se obtuvo extrayendo taninos de diversas materias primas naturales, como frutas, vainas y madera. El extracto concentrado fue dispersado e hidrolizado para reducir su astringencia y mejorar la penetración (Figura 2).



Figura 2 Proceso de Producción de ECOTAN PAP.

ECOTAN PAP tiene propiedades auto-curtientes sobre piel piquelada y muestra las siguientes características:

- Es 100% soluble;
- Proporciona un color casi blanco (beige claro);
- Buena solidez a la luz;
- Buena solidez al calor;
- Excelente penetración;
- Suavidad media;
- Se requiere un 12-15% de producto en polvo para precurtición wet-white → Temperatura de contracción 68-70 ° C;
- Se requiere un 5-40% de polvo requerido para la curtición completa → Temperatura de contracción 75-80 ° C;
- Aspecto de la piel wet-white y de plena curtición adecuados;
- Fácil de rehumectar;
- Buena eliminación del agua en el escurrido;
- Elevado aumento del grosor;
- Fácil de rebajar;
- Sensible a los iones de hierro (color negro);
- Carga aniónica alta (tonos de tinte uniforme pero difíciles de fijar).

Los valores analíticos del producto en polvo obtenido mediante secado por

Parameters	Values	Method
Appearance	Light brown powder	
Tannins (T)	66.4 %	ISO 14088:2012
Non Tannins (nT)	29.0 %	ISO 14088:2012
Insolubles	0.0 %	ISO 14088:2012
Water	4.6 %	ISO 14088:2012
T/nT Ratio	2.29	ISO 14088:2012
pH (10% sol.)	3.65	TAN/04
Ashes on Dry Matter at 650°C	20.9 %	TAN/06
Free Formaldehyde	< 5 ppm	ISO 17226-1
Sulphates (SO ₄) ²⁻	< 0.30 %	EPA 375.4

pulverización, se enumeran en la Figura 3
Figura 1 Valores analíticos del producto ECOTAN PAP.

Este producto curtiente se ha ensayado a partir de dos procesos distintos:

- a) Precurtición con **ECOTAN PAP**;
- b) Curtición plena con **ECOTAN PAP**.

a) Precurtición con ECOTAN PAP

Se necesita entre un 12-15% del producto **ECOTAN PAP** sobre peso tripa para estabilizar la piel bovina, obteniendo una

temperatura de contracción de 68-70°C. Las pieles procesadas mostraron un aspecto de plenitud con una ligera coloración marrón (figura 4) que pasa a color marfil después del secado (figura 5).



Figura 4 Piel precurtida con ECOTAN PAP.



Figura 2 Piel crust natural curtida con ECOTAN PAP.

La piel estabilizada fue escurrida y rebajada utilizando máquinas estándar de curtiembre al cromo. El grado de deshidratación fue excelente, así como el proceso de rebajado. Al ser pieles muy sensibles al hierro, las pieles de ECOTAN PAP pueden mostrar manchas negras de hierro, que posteriormente pueden eliminarse durante el lavado con agentes secuestrantes. A diferencia de la precurtición convencional con aldehídos, **ECOTAN PAP** confiere a la piel un aspecto de cuero curtido después del secado, además de que la piel se humecta muy fácilmente.

A partir de distintos tipos de recurticiones, fue posible obtener una amplia gama de artículos de piel después del rebajado.

b) Curtición completa con ECOTAN PAP

Las pieles fueron curtidas alternativamente mediante plena curtiembre con ECOTAN PAP utilizando un sistema de curtido rápido o semi-rápido. Se necesitó alrededor del 35-40% de

producto sobre el peso de piel en tripa, sin aplicar ningún proceso de precurtición. Una vez curtida la piel, ésta puede ser rebajada, teñida y engrasada sin necesidad de recurtición. Las pieles obtenidas con ECOTAN PAP presentaron un tacto agradable, con plenitud y tacto tubo.

Niveles bajos de DQO por el reciclado de los baños

Al final de la precurtición wet-white y de la principal curtiembre, los baños presentaron valores altos de DQO debido a los taninos no fijados. Por lo tanto, dichos baños se reciclaron para la precurtición del siguiente lote. Esta operación ayudó a fijar la mayor parte de los taninos residuales, reduciendo considerablemente la cantidad de taninos no fijados. Después de esta "coloración" el líquido se drenó hacia la planta de tratamiento de efluentes con valores de DQO muy bajos, y se preparó un nuevo baño para la precurtición/curtiembre principal (Figura 6).

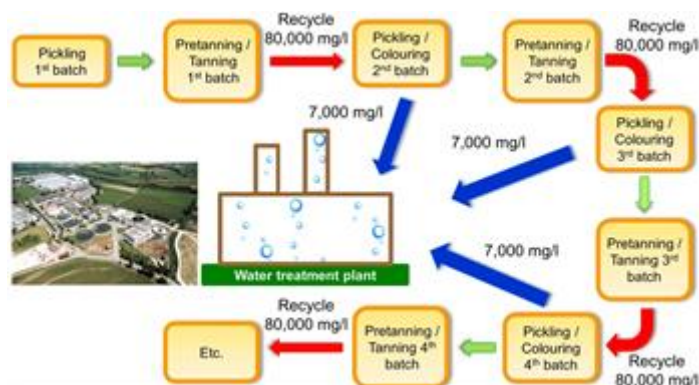


Figura 6 Precurtición / curtiembre con KEUSOL SP EQ y reciclado de los baños con sus valores de DQO.

KEUSOL SP EQ: el cargador catiónico

Para aumentar la reactividad y la fijación de los productos químicos aniónicos, **KEUSOL SP EQ**, un éster catiónico, fue utilizado para incorporar cargas catiónicas y aumentar el punto isoeléctrico de la piel (Figura 7).

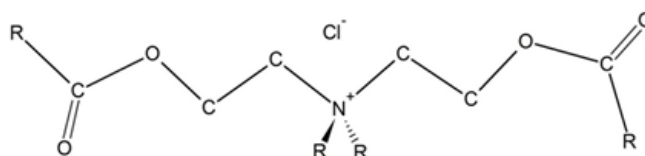


Figura 3 Estructura básica del KEUSOL SP EQ.

La estructura del colágeno, formada por un conjunto bien equilibrado de grupos catiónicos y aniónicos (Figura 8), sufre por las fuertes cargas aniónicas de los diversos materiales curtientes, colorantes y grasas. La adición de KEUSOL SP EQ permitió aumentar las cargas catiónicas, hecho que devolvió la proporción de grupos aniónicos / catiónicos a un nivel más equilibrado (Figura 9). La Figura 10 describe la etapa en la que se aplican los diferentes productos a lo largo del proceso.

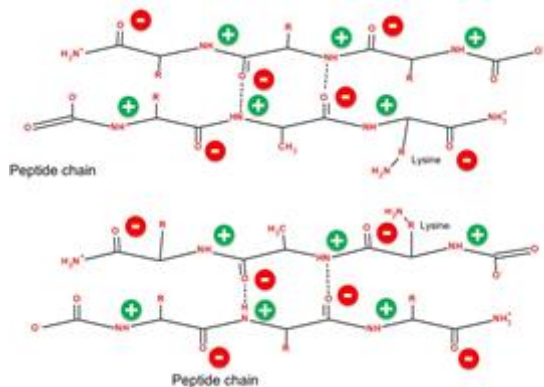


Figura 8 Cadenas de polipéptidos del colágeno.

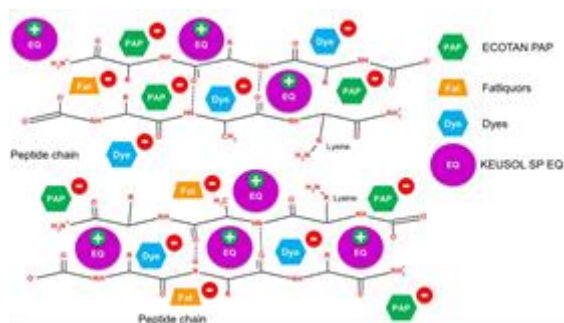


Figura 9 Piel curtida libre de cromo.

3. Resultados y Discusión

Se evaluaron las diversas pieles curtidas con ECOTAN PAP en combinación con el producto KEUSOL SP EQ y se compararon con pieles curtidas con el sistema convencional

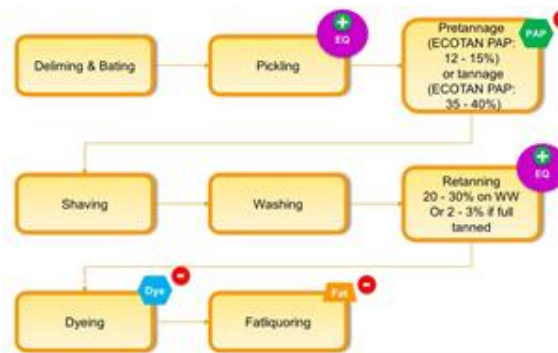


Figura 10 Proceso aplicando ECOTAN PAP + KEUSOL SP EQ.

de procesamiento de pieles mediante Glutaraldehído / Tara / Sintano en términos de temperatura de contracción, fijación de colorantes, agotamiento de los taninos, propiedades físicas y biodegradabilidad; obteniendo resultados muy satisfactorios. Además, gracias a esta innovadora tecnología de curtición libre de metales, fue posible obtener una amplia gama de pieles variando las etapas de recurtición y engrase.

Temperatura de contracción

Las temperaturas de contracción obtenidas aplicando el producto ECOTAN PAP en el proceso de curtición estuvieron entre 68 y 85°C (Figura 11).

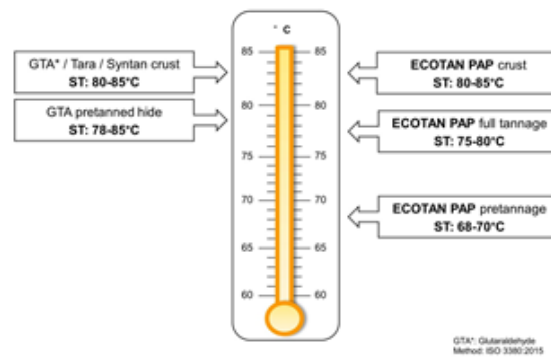


Figura 11 Comparación de la temperatura de contracción entre distintos procesos de precurtición y curtición.

Fijación del colorante

Mediante la incorporación del producto KEUSOL SP EQ; además de mejorar el agotamiento de los productos de curtición, colorantes y engrasantes, se observó un efecto positivo considerable en los matices de coloración (Figura 12).



Die Chemie stimmt

Simply good chemistry



Creamos buena química



La chimie à l'écoute de vos besoins



Creiamo buona chimica



A Química Certa



我们天生对味



www.trumpler.com



Figura 12 Influencia del producto KEUSOL SP EQ en la tintura.

Agotamiento de los taninos mediante el reciclaje del baño de precurtición

Los licores utilizados en la curtiembre y precurtición ECOTAN PAP son reciclados y utilizados en la precurtición de los siguientes lotes de pieles; dando lugar a un mayor agotamiento de más del 88% y permitiendo el consumo del 98% de los taninos del baño original (Figura 13).

Characteristics	Normal Pretannage Float with ECOTAN PAP	Pretannage Float after Recovery in "Colouring"	Reduction
Density	11.4 Bé	8.4 Bé	
% Tannins	2.4%	0.3%	-88%
% of non tannins	9.8%	8.1%	
T/nT ratio	0.24	0.04	
Ash on dry matter	66.7%	92.7%	
COD value (ppm)	74,800 ppm	7,000 ppm	-72%

Figura 13 Baños agotados de la precurtición y curtiembre ECOTAN PAP en la precurtición a través de baños consecutivos.

Propiedades físicas de la piel

Las propiedades físicas de las pieles en crust procesadas a través del Sistema ECOTAN PAP + KEUSOL SP EQ están alineadas con el sistema convencional mediante Glutaraldehído / Tara / Sintanes. Los valores del desgarro son ligeramente superiores (Figura 14).

Parameters	ECOTAN PAP + KEUSOL SP EQ Crust	Conventional Glutaraldehyde / Tara / Syntan Crust	Method
Tensile strength (N)	62.0	62.2	ISO 3376:2011
Tear strength (N)	212	177	ISO 3377:2011
Grain looseness (1-5)	4.5	4.5	
Light fastness (Grey scale)	4.0-4.5	3.5-4.0	Xenon lamp, 72h
Heat fastness (Grey scale)	4.5	3.5	120°C, 24h
Softness (Softmeter)	3.2	3.6	ISO 17235:2002
Fogging (Gravimetric)	2.8mg	2.8mg	DIN 75 201-B

Biodegradabilidad de los efluentes de precurtición / curtiembre

Las pruebas de biodegradabilidad se llevaron a cabo sobre los baños utilizados en la precurtición y el siguiente proceso de coloración de las pieles. El ensayo se desarrolló en una planta de tratamiento biológico con un tiempo de retención de 65 días utilizando fangos biológicos activados de una planta de tratamiento de los efluentes de curtidos (Figura 15).

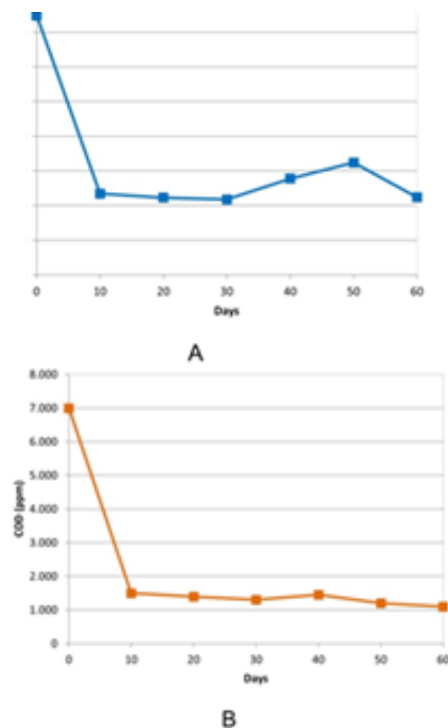


Figura 15 Licor después de la precurtición con ECOTAN PAP (A) y después del proceso de coloración (B).

El ensayo muestra que el licor agotado de precurtición es un 70% biodegradable, mientras que el mismo licor después de la coloración es un 85% biodegradable.

Rango de pieles

Variando el tipo de recurtición y de engrase se puede obtener un amplio rango de artículos de piel, para distintos sectores como el de automoción, tapicería de mobiliario y empeine de calzado (Figura 16).



Figura 16 Pieles curtidas con ECOTAN PAP + KEUSOL SP EQ que muestran un amplio rango de artículos.

4. Conclusiones

El objetivo de este estudio fue evaluar un innovador sistema de curtición libre de metales con las siguientes características clave:

- Pieles libres de glutaraldehído y / o metales precurtidas / curtidas;
- Proceso simple, similar a los sistemas tradicionales de curtición al vegetal;
- Excelentes propiedades de solidez a la luz y al calor utilizando el producto ECOTAN PAP en comparación con otras técnicas de curtición libres de cromo (FOC);
- Mejora de la suavidad, colorabilidad y las resistencias de las pieles gracias al uso de KEUSOL SP EQ;
- Color de la piel muy ligero obtenido por la combinación de los productos ECOTAN PAP y KEUSOL SP EQ;

6. Referencias

- 1) Shuttleworth S.G., Degenaar S.A., *Handbook on Tanning Project, Department of Agriculture and Forestry, Pretoria (South Africa), Govt. Printer, 1942.*
- 2) Gustavson K.H., *The Chemistry of Tanning Processes, Academic Press, New York, 1956.*
- 3) Dr. Yalcin Dikmelik, *Deri Teknolojisi. Sepici Kultur Hizmeti Yayinlari 4, Izmir (Turkey), 2013.*
- 4) [Van Buren J.P.](#), [Robinson W.B.](#), *Formation of Complexes Between Protein and Tannic Acid, J. Agric. Food Chem., 1969, 17(4):772-777. DOI: 10.1021/jf60164a003.*
- 5) [McLaughlin G.D.](#), [Theis E.R.](#), [Orthmann A.C.](#), *The chemistry of leather manufacture. J. Phys. Chem., 1946, 50(4):548-587. DOI: 10.1021/j150448a012.*

- Elevado agotamiento de los baños gracias al reciclado del licor final de la curtición con ECOTAN PAP en la precoloración de los siguientes lotes de pieles;
- Pieles de muy alto rendimiento como resultado del proceso de curtición mediante ECOTAN PAP + KEUSOL SP EQ.

5. Agradecimientos

Se muestra un gran agradecimiento a todo el personal de Silvateam que contribuyó en este proyecto, en particular a Andrea Calleri, Massimo Gotti y Lorenzo Tribuzio.

