

INFLUENCIA DE LOS PRODUCTOS ENGRASANTES EN EL ENVEJECIMIENTO DEL CUERO Y EN LA FORMACIÓN DE CROMO SEIS.PARTE I

Olga Ballús, Ramón Palop, Laboratorio de Curtidos (Cromogenia Units,S.A.)
 Barcelona (España)

Resumen

El estudio tiene por finalidad, valorar la influencia de 18 tipos de engrasantes en el “envejecimiento” del cuero.

Se han aplicado por separado, test de temperatura y de luz ultravioleta ;se comprueba que hay una relación directa, entre el amarilleamiento del cuero ,el descenso de la temperatura de contracción ,la capacidad de autoignición y el olor.

El índice de iodo de los engrasantes esta relacionado con los anteriores parámetros pero no de una manera lineal.

Se comprueba que en las pieles, neutralizadas, engrasadas y sometidas al test de temperatura no hay formación de cromo seis y se discuten los posibles mecanismos físico-químicos de este fenómeno.

Se constata que todos los parámetros anteriormente descritos, se manifiestan de una manera mucho más intensa, cuando las pieles se someten al test de temperatura que al de la luz ultravioleta.

Palabras clave: Engrase; envejecimiento; solidez ; cromo seis ,tapicería.

1. Introducción

Denominamos con el termino “envejecimiento”,al conjunto de manifestaciones tanto físicas como organolépticas, que tienen lugar en la piel, a partir del momento en que se fabrica, y especialmente con el transcurso del tiempo.

R.Segura (1) expone, que una de las manifestaciones es el amarilleamiento, que puede provenir de los engrasantes utilizados, y/o de los recurtientes sintéticos ,en el caso de los engrasantes el mejor test es el de temperatura y en el caso de los recurtientes se afectan más por la luz ultravioleta.

A.Punter (2) ,indica que mientras la luz ultravioleta, ataca principalmente las estructuras aromáticas (sintanes), la temperatura lo hace sobre las cadenas alifáticas, y principalmente en los enlaces insaturados de las grasas.

Para que estas reacciones de oxidación tengan lugar es imprescindible la presencia de oxígeno del aire (3), se ha demostrado que en atmósfera de nitrógeno no tiene lugar el proceso .Las reacciones de oxidación que tienen lugar, y que están ampliamente explicadas en la bibliografía (1,2,3,4) ,dan lugar no solo al amarilleamiento de la piel, si no también a la disminución de la temperatura de contracción, mal olor (1,5) ,endurecimiento (1) , una posible autodestrucción de la piel en las etapas de secado (5,6) por autoignición, y por último una posible formación de cromo seis.

La bibliografía existente acerca de la formación de cromo seis es amplia y variada (2,3,4,7,8,9,10,11) ;de ella se deduce que existen numerosos factores que influyen en su formación; desde los aplicativos (neutralización, recurtición, engrase, valores de pH, etc), hasta los test valorativos, (fuente de calor, temperatura, humedad, tipo de luz, de lámpara ,etc).

Es importante reseñar que en la practica, los tipos de artículos en los cuales hay mayores probabilidades de aparición de cromo seis, son aquellos que llevan una alta proporción de grasa y que a la vez son almacenados durante largos tiempos, es estado de “crust”, como son el Double Face , el ante confección y la guantería. En dichos artículos, no es posible aplicar las normas para evitar la formación de cromo seis (9), como es la inclusión de extractos vegetales, ya que técnicamente estos

artículos no lo permiten ; y de otra parte son los que tienen mayor exigencia de las normas. (valores menores de 3 p.p.m.). Por tanto la selección de las grasas adecuadas es vital para evitar, todos los fenómenos anteriormente descritos.

Los datos que nos aporta la bibliografía, los hemos esquematizado en los siguientes apartados:

Manifestaciones del proceso de oxidación

⇒ Organolépticas:

- Amarilleamiento
- Mal olor
- Disminución de superficie
- Endurecimiento

⇒ Físico-químicas

- Descurtición (disminución de la temperatura de contracción)
- Autoignición (destrucción de la piel)
- Formación de cromo seis

¿Quién provoca la oxidación?

◆ **LUZ**, es una energía radiante, de 320-400 n.m.; con un valor cuantificado por el producto de la constante (h) multiplicada por la longitud de onda (v); actuando en la superficie de la piel expuesta a dicha radiación.

◆ **TEMPERATURA**, es energía calorífica, que tiene como origen un incremento de la temperatura, y que actúa sobre toda la piel

¿Cuándo se aprecian estas manifestaciones?

- **Amarilleamiento**; durante el almacenamiento y la utilización del artículo.
- **Descurtición**; durante el almacenamiento
- **Disminución del área superficial**; después del secado y durante el almacenamiento.
- **Autoignición**; durante el apilado de las pieles a la salida del secadero.
- **Mal olor**; durante el almacenamiento y utilización del artículo.
- **Formación de cromo seis**; durante el secado y el almacenamiento.

2- OBJETIVO DEL ESTUDIO

La finalidad del trabajo es la de valorar la influencia de diferentes tipos de engrases, en los parámetros reseñados en el apartado anterior, y reproducir estas manifestaciones, estudiando por separado la acción de la luz y de la temperatura; así como relacionar dichos valores con la capacidad de

oxidación del engrase, definido por su índice de iodo (I.I.).

3-DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1-PRODUCTOS UTILIZADOS:

| | |
|--------------------------------------|-----|
| 1-Lecitina sulfitada..... | LS |
| 2-Pescado sulfitado + lecitina..... | PSL |
| 3-Pescado bisulfitado..... | PB |
| 4-Ester maléico sulfitado..... | EMS |
| 5-Ester sulfitado especial..... | ESL |
| 6-Triglicérido sulfitado..... | TS |
| 7- Ester sulfitado + lecitina | EL |
| 8-Pescado sulfitado | PS |
| 9-Natural + sintético sulfitado..... | NS |
| 10-Triglicérido sulfatado..... | TA |
| 11-Natural sulfatado | VS |
| 12-Ester fosfórico | FS |
| 13-Derivados sulfitados..... | DS |
| 14-Parafina sulfoclorada..... | SC |
| 15-Polímero engrasante | PO |
| 16-Lanolina sulfitada..... | LA |
| 17-Vegetal sulfitado..... | NE |
| 18-Ester sulfitado..... | ES |

3.2-SUBSTRATO UTILIZADO

Se ha partido de un cuero en estado wet blue, rebajado a 1,2 m.m. ;que ha sido curtido con una sal de cromo de 33% de Basicidad, basificada a pH=3,9, con un producto enmascarante.

El cuero se ha cruonado, y se han partido veinte trozos con un tamaño de 20x 15 cms.

3.3-PROCESO APLICADO

| | |
|---|---|
| Dosis sobre peso wet blue rebajado a 1,2 m.m. | |
| LAVADO | |
| 200% Agua a 30° C | |
| 0,2% Ácido acético | |
| 0,2% Tensioactivo no ionico | Rodar 30 min. Vaciar baño |
| NEUTRALIZACIÓN | |
| 100% Agua a 30° C | |
| 2% Formiato sódico | Rodar 15 min |
| | Rodar 60 min. |
| 0,8% Bicarbonato sódico | pH=5,5. Vaciar baño y lavar 10 min |
| ENGRASE | |
| 100% Agua a 60° C | |
| 15% GRASA (M.A.) | Rodar 60 min |
| 1,5% Ácido fórmico | Rodar 60 min....Ajustar a pH=3,8..Vaciar baño y lavar 10 min. |

Proceso n° 1

3.4-OPERACIONES MECANICAS

- Reposo en caballete durante 24 horas, separando los trozos con plástico.
- Secar pinzadas, con aire a 45° C
- Acondicionar durante 24 horas a 25° C y 65% de humedad relativa.

3.5.-VALORACIONES REALIZADAS

3.5.1- Temperatura

Estufa a 90.°C. durante 48 horas

3.5.2- Luz

Lámpara ultravioleta de xénon (1.500 watos), a 280 n.m. durante 72 horas a 40° C y 30% de humedad relativa.

4-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.SOLIDEZ A LA TEMPERATURA

4.1.1. Amarilleamiento

Se cortan probetas de 4x2 cms., y se someten al test de temperatura en las condiciones indicadas en el apartado 3.5.1. ;medimos mediante colorímetro los valores de Luminosidad (L*) ;y las variaciones de tonalidad (a*, b*), (Fig. n° 1) antes y después de la exposición.

Valoramos el “amarilleamiento”; como la variación del valor de b*(Ab*) correspondiente al eje amarillo-azul.

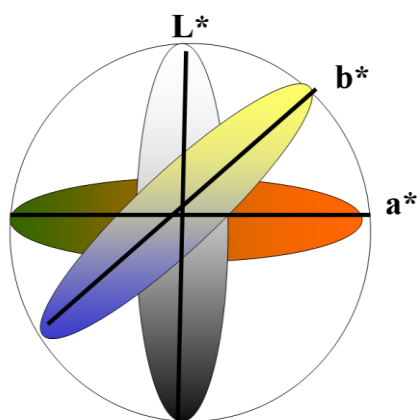


Fig. n° 1. Representación esquemática de los parámetros colorimétricos medidos.

En la figura n° 2, podemos observar como la referencia (REF), correspondiente a la piel sin

engrasar, tiene una ligera variación en el $Ab^*=3$; lo cual significa que por el mero hecho de someter a la temperatura una muestra sin grasa experimenta un cierto grado de amarilleamiento.

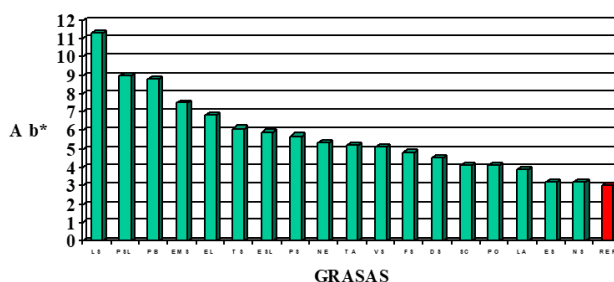


Fig. n° 2. Influencia de la temperatura en el amarilleamiento

El mayor grado de amarilleamiento, lo tienen los compuestos de lecitina (LS, PSL ,PB. EL), y “atípicamente” el éster maléico sulfitado (EMS).

El menor grado de amarilleamiento se encuentra en el aceite natural con sintético sulfitado (NS); éster sulfitado (ES), lanolina sulfitada (LA), y polímero engrasante (PO).

4.1.2. Descurtición

Las probetas, después de ser sometidas al test de temperatura; se remojan durante 12 horas en agua a 25° C, se escurre el exceso de agua mediante suave presión con papel de filtro, y se valora la temperatura de contracción según la norma I.U.P.-16.

En la figura n° 3, se observa como en la referencia (REF), ya hay una ligera bajada de la temperatura de contracción, de los 100° C originales del wet blue a los 96° C después del tratamiento en estufa.

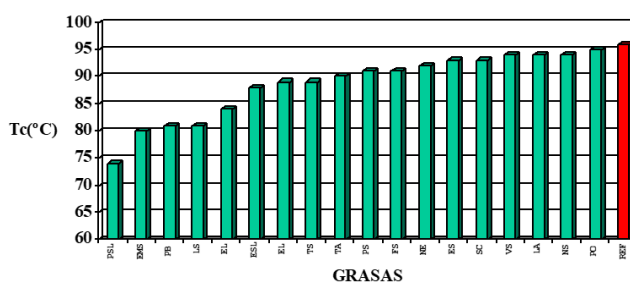


Fig. n° 3. Influencia de la temperatura en la Temperatura de contracción

Los mayores descensos de la temperatura de contracción se encuentran en las grasas que

contienen lecitina, (PSL, LS y EL), pescado bisulfitado (PB), así como en el éster maléico (EMS). Los menores descensos, se encuentran en el polímero engrasante (PO), aceite natural y sintético sulfitado (NS), y lanolina sulfitada (LA).

Si comparamos las figuras nº 2 y nº 3, se puede observar como las grasas que más amarillean (LS, PSL, PB, EMS, EL), son las que sufren un mayor descenso en la temperatura de contracción; y las grasas que menos amarillean (NS, ES, LA, PO y SC), son las que menor descenso en la temperatura de contracción presentan.

Los mecanismos físico-químicos, que dan lugar al amarilleamiento y al descenso de la temperatura de contracción son muy complejos, no obstante hemos tratado de sintetizarlos en las reacciones representadas en la figura nº 4

estar relacionado con la fuerte afinidad de la acroleína y grupos cetónicos, por la lisina ⁽¹³⁾, (base de la curtición “al aceite”), dando lugar a un desplazamiento del cromo y su sustitución por acroleína, que da a la piel un típico color amarillo.

4.1.3. Formación de cromo seis

Las probetas sometidas al test de temperatura (90 °C durante 48 horas), se han acondicionado durante 24 horas en una atmósfera a 25° C y 65% de humedad relativa. Para la cuantificación del posible cromo seis, se utiliza la norma IUC-8; basada en la reacción con difenil carbazida y posterior valoración colorimétrica, comparandola con una disolución patrón. **Ninguna de las probetas da valores mayores de 3 p.p.m.de cromo seis.**

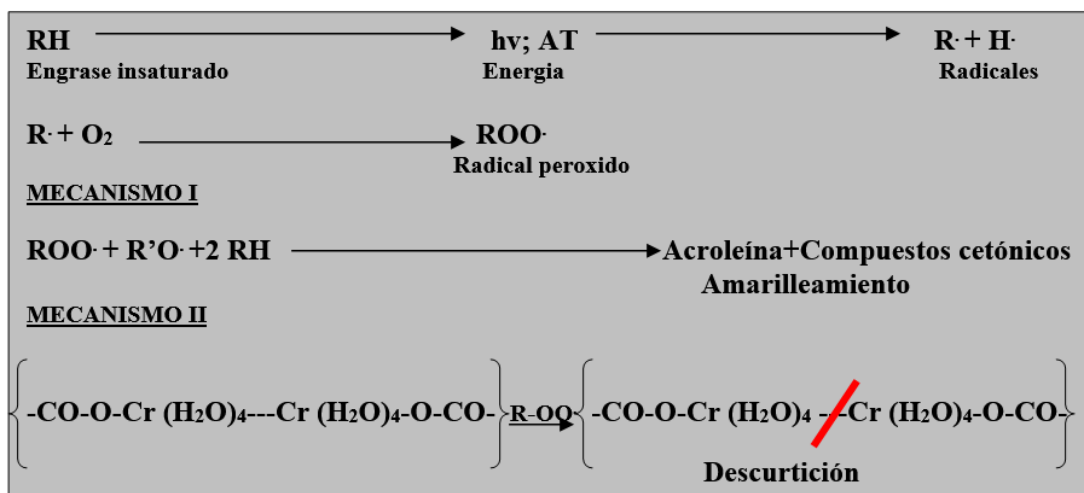


Figura nº 4. Mecanismos de amarilleamiento y descurtición

En la primera fase tiene lugar la formación de radicales libres tipo peróxido, fuertemente oxidantes los cuales reaccionan con los enlaces insaturados de los ácidos y/o esteres grasos, dando lugar a reacciones de descomposición (Mecanismo I) acroleína y productos cetónicos que amarillean la piel.

Al mismo tiempo tiene lugar un ataque de estos radicales oxidantes, sobre los enlaces cromo-colágeno, rompiendo parte de dichos enlaces y teniendo, lugar una descurtición parcial que se constata por la disminución de la temperatura de contracción.

El mecanismo de dicha descurtición, podría

La curva que relaciona la temperatura de contracción y la cantidad de oxido de cromo fijado en la piel, fue realizada por Bowes en el año 1947 ⁽¹²⁾ (fig nº 5).

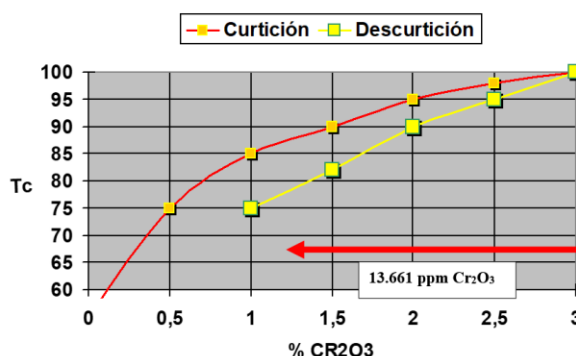


Fig. nº 5. Relación entre la temperatura de contracción y la cantidad de cromo fijado.

Nosotros hemos añadido una curva de “histéresis”, correspondiente al proceso de descurtición, teniendo en cuenta que las disminuciones de la temperatura de contracción, oscilan entre 5 a 25° C (95 a 75 ° C de temperatura de contracción) y considerando el punto de vista cualitativo, teóricamente hemos eliminado entre 3.4116 y 13.661 p.p.m. de cromo de su función curtiembre.

¿Dónde está ese cromo, que no aparece como cromo seis?

Los trabajos realizados por A.D.Covington y colaboradores ⁽¹³⁾, muestran que la temperatura de contracción, no es solo función de la cantidad de óxido de cromo fijado, si no que es mucho más importante “como” esta fijado ese cromo; de manera que el tamaño del complejo curtiembre; el grado de enmascaramiento y en suma la forma del enlace cromo colágeno, es determinante en la estabilidad hidrotérmica.

Nuestra interpretación es que en las condiciones de nuestros ensayos, las reacciones de oxidación que se generan, solo son capaces de romper parcialmente los enlaces del cromo con el colágeno, pero no de oxidarlo a cromo seis.

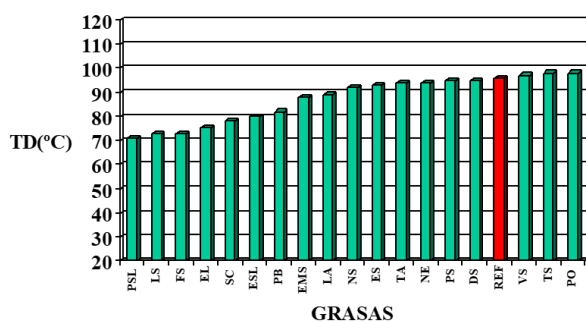


Fig. n° 6. Influencia de la temperatura en la temperatura de desnaturalización

Podemos observar (Fig. n° 6), como los componentes que contienen lecitina tienen los valores más bajos (PSL, LS, EL), anómalamente con lo esperado, figura el éster fosfórico (FS), y la parafina sulfoclorada (SC), el resto de los engrasados tienen valores comprendidos entre 92 y 97 °C., incluida la referencia.

4.1.4.Olor

Se cortan probetas de 8 cms de diámetro y se introducen dentro de una cápsula de vidrio cerrada herméticamente, colocándose en estufa durante 48 horas a 90° C. Se sacan las cápsulas

de la estufa, se abren y se huelen por tres personas, las cuales por separado hacen una valoración entre 1 (mínimo olor) y 3 (máximo). Se toma un valor medio ponderado de las tres valoraciones.

En la figura n° 7, se puede observar la misma tendencia que en valoraciones anteriores; las pieles engrasadas con compuestos de lecitina (LS, PSL, EL), pescado (PB), y vegetal (NE), dan el olor más fuerte, mientras que la referencia, sin engrasar, el aceite natural y sintético sulfitado (NS), polímero engrasante (PO), y triglicérido sulfitado (TS), no dan olor.

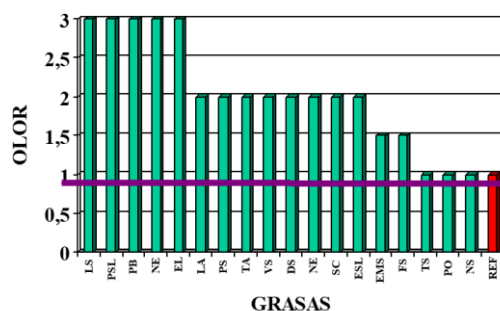


Fig. n° 7. Influencia de la temperatura en el olor

4.1.5. Área superficial

Se cortan probetas de 10x10 cms y se someten al test de temperatura; se acondicionan durante 24 horas a 25° C y 60% de humedad relativa y se vuelven a medir.

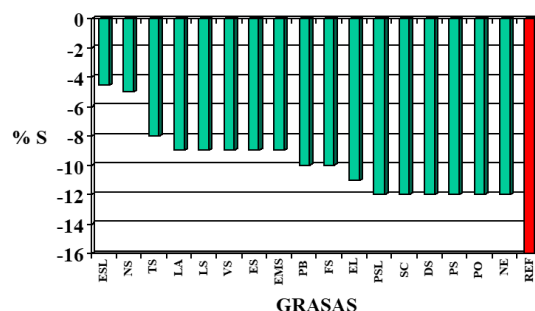


Fig. n° 8. Influencia de la temperatura en la variación del área superficial

En la figura n° 8, se puede observar como la referencia, sin engrasar, es la que más disminuye su área superficial (16%). En este tipo de test, hay una relación directa entre la variación de superficie y la capacidad lubricante del engrase, de manera que a menor capacidad engrasante, más disminuye el área; independientemente del amarilleamiento. El éster sulfitado especial (ESL), es la grasa que menos disminuye la superficie.

4.1.6. Índice de iodo

En la figura nº 9, presentamos los valores de índice de iodo de los engrases utilizados.

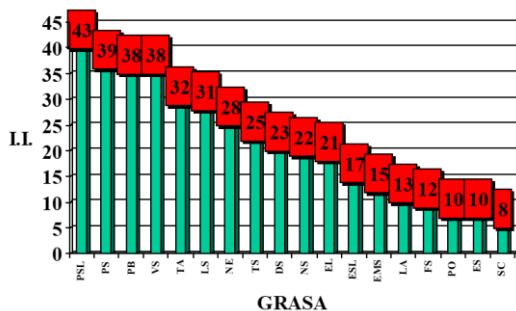


Fig. nº 9. Índice de iodo de las grasas

Si comparamos las figuras números 2, 3 y 8; se puede observar una “tendencia” a dar mayor amarilleamiento y más baja temperatura de contracción, las grasas que tienen un mayor índice de iodo (I.I.) como son PSL, PS y PB; mientras que los menores índices de iodo (SC, ES, PO, FS y LA), también coinciden con las mejores solideces, sin embargo no existe una relación directa, e incluso hay grasas como el éster maléico sulfitado (EMS), con bajo índice de iodo (15), y alto amarilleamiento (A b*=7,5), y fuerte bajada de la temperatura de contracción (79° C).

4.2. SOLIDEZ A LA LUZ

4.2.1. Amarilleamiento

Se cortan probetas de 4 x 2 cms. Y se someten a la luz ultravioleta en las condiciones definidas en el apartado 2.5.2. Medimos mediante colorímetro los valores de L*, a*, b*, de la parte expuesta a la test de luz.

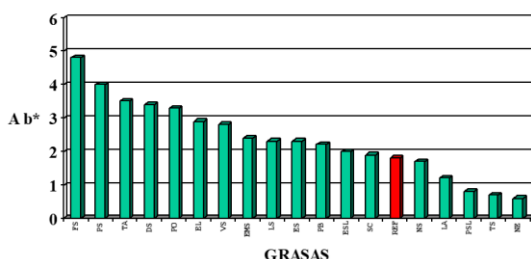


Fig. nº 10. Influencia de la luz ultravioleta en el amarilleamiento

En la figura nº 10, podemos observar como el amarilleamiento (A b*), esta regido por criterios totalmente diferentes a los de el efecto de la temperatura ;e incluso se da el fenómeno de que algunas grasas el A b*, es menor que en la referencia sin engrasar.

Los A b* son aproximadamente la mitad en las solideces a la luz que los correspondientes a la temperatura; como se puede ver comparando las figuras nº 2 y nº 10.

4.2.2. Descurtición

La referencia (sin engrasar), mantiene la temperatura de contracción del wet blue (100° C).

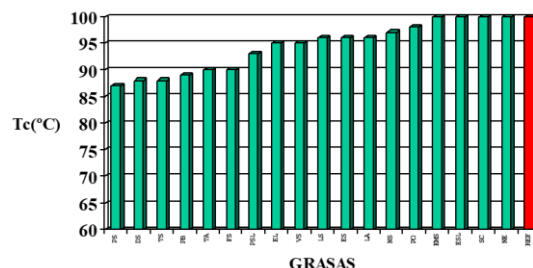


Fig. nº 11. Influencia de la luz ultravioleta en la temperatura de contracción

Si comparamos las figuras nº 10 y 11, podremos observar que en general las grasas que tienen mayor grado de amarilleamiento, son las que más bajan la temperatura de contracción.

De otra parte, si comparamos las figuras nº 3 y 11, podemos deducir que los comportamientos de los engrases, por lo que respecta a la variación de la temperatura de contracción, son diferentes cuando son sometidos al test de la luz ultravioleta que al de la temperatura ;y en conjunto los valores de dichos descensos son más bajos en el test de luz.

5. INFLUENCIA DE LOS ANTIOXIDANTES

Hemos utilizado un éster del ácido maléico, este producto es soluble en grasa y tiene la capacidad de reaccionar con los radicales libres.

Se ha aplicado mezclado con los engrases en dosis de 0,5 % de producto sobre peso de engrasante; hemos seleccionado tres grasas, una de ellas de buena solidez a la temperatura (A b*=3,4; Tc =92° C), como es la lanolina sulfitada (LA), otra de media solidez (A b*=5,2;Tc=84° C) como es el derivado sulfitado (DS), y una tercera de baja solidez (A b*= 11; Tc=78° C), como es la lecitina sulfitada (LS).

En la Tabla nº 1, se observa la alta efectividad del producto antioxidante, en la solidez a la temperatura, ya que el amarilleamiento se disminuye en las tres grasas ,llegando en el

RETANAL 301 FF



- Provides soft, full, spongy leathers
- Formaldehyde free - phenol free
- Use as an alternative to chrome salts at rechroming



RE NO VA TION

CROMOGENIALINITS
YOUR SPECIALIST FOR SPECIALTIES



www.cromogenia.com

caso de la lecitina sulfitada (LS), a mejorar en dos puntos (pasa de 1 a 3), dicha solidez. Sin embargo el dato más revelador de que hay una verdadera reacción química de eliminación de radicales libres es la no disminución de la temperatura de contracción; que en el caso de la grasa LS, pasa de 78° C a 97° C, es decir no hay descurtición.

Por lo que respecta a la solidez a la luz, la influencia del antioxidante utilizado es muy ligera o nula.

| GRASA | SOLIDEZ TEMPERATURA | | | SOLIDEZ LUZ | | |
|--------|---------------------|-----|---------|-------------|-----|---------|
| | A b* | 1-5 | Tc (°C) | A b* | 1-5 | Tc (°C) |
| LA | 3,4 | 2-3 | 92 | 1,2 | 4-5 | 98 |
| LA +AO | 2,2 | 3-4 | 98 | 1,1 | 4-5 | 98 |
| DS | 5,2 | 2 | 84 | 3,4 | 3 | 89 |
| DS+AO | 3,2 | 3 | 98 | 3,2 | 3 | 90 |
| LS | 11 | 1 | 78 | 2,2 | 3-4 | 96 |
| LS+AO | 3,5 | 3 | 97 | 2,2 | 3-4 | 97 |

Tabla. n° 1. Influencia del antioxidante en las Solideces a la Luz y a la Temperatura.

6-CONCLUSIONES

6.1. El grado de amarilleamiento y la disminución de la temperatura de contracción, en las pieles sometidas al test de temperatura, se rigen por los mismos criterios.

6.2. El índice de iodo (I.I.), de las grasas, marcan una tendencia de capacidad de oxidación, (amarilleamiento y descenso de la temperatura de contracción), pero no existe una linealidad.

6.3. En las pieles curtidas y en las condiciones aplicadas en el presente estudio, no hay formación de cromo seis en cantidades mayores de 3 p.p.m.; después de la aplicación del test de temperatura.

6.4. Los test de desnaturalización y de olor, siguen criterios similares a los de amarilleamiento y descenso de la temperatura de contracción.

6.5. La variación del área superficial, medidas antes y después del test de temperatura; esta relacionada con la capacidad lubricante de la grasa y no con la capacidad de oxidación.

6.6. Cuando se aplica el test de luz ultravioleta, los efectos de amarilleamiento y descurtición, son mucho menores que los resultantes de la aplicación del test de temperatura.

6.7. La aplicación de un producto "antioxidante", disminuyen de una manera significativa, los efectos de la temperatura sobre la piel.

Continua en la parte II