

APLICACIÓN DE TANINOS SOSTENIBLES CON BAJA HUELLA DE CARBONO

Jorge Díaz¹, Concepció Casas 1, Silvia Sorolla 1, Teresa Mir¹, Lluís Ollé¹, Anna Bacardit¹

¹ Escuela de Ingeniería de Igualada (EEI), Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), A3 Chair in Leather Innovation. Plaça del Rei, 15. 08700 – Igualada (Spain), e-mail: joger_diaz@hotmail.com

Resumen

Hoy estamos viviendo un "boom ecológico", lo que significa el desarrollo de procesos con un menor impacto ambiental, haciéndolos lo más ecológico posible. Esa es la razón de llevar a cabo este trabajo, tratar de utilizar un extracto vegetal como fuente sostenible para el proceso de curtido. Considerar el fruto del árbol de Tara como una materia prima con baja huella de carbono como agente de curtido y proponer alternativas para evitar el uso de otros extractos vegetales comerciales y sales minerales. Se han desarrollado diseños para adaptar un nuevo tanino de Tara por modificación química y física, con el fin de obtener un porcentaje más alto de taninos y aumentar su grado de penetración en la piel. En la modificación física, la Tara se ha molido y tamizado, en varios tamaños de partícula, con el fin de obtener un tamaño molecular más pequeño. Las modificaciones se probaron en la piel, en un proceso de precurtido wet-white, combinándolos con la menor cantidad posible de extractos vegetales comerciales y sintéticos. Las formulaciones se han optimizado utilizando un diseño experimental.

Keywords: Caesalpinia Spinosa, ecológico, vegetal.

1. Introducción

Caesalpinia Spinosa (Molina) Kuntze; comúnmente conocida como Tara, es un arbusto que crece espontáneamente en América del Sur, especialmente en Perú y en el Norte de África. De los preciosos frutos, las vainas, se obtienen taninos de tara, ricos en sustancias pirogálicas y, en pequeña proporción, en derivados catequínicos.

La diferencia entre la Tara y los otros extractos vegetales es que se obtiene un cuero claro y resistente a la luz. Es muy importante para los

curtidores que quieren teñir en colores pastel con un criterio vegetal. La Tara tiene una excelente resistencia a la luz ya que los taninos son bastante difíciles de oxidar, ya que la Tara contiene poco ácido gálico libre.

La Tara es también el extracto para el cual la relación tanino/no tanino es la más alta con una fuerte acidez natural. Por eso es el tanino el más astringente del mercado. Esta propiedad es interesante para producir pieles crispadas o a grano tosco.

Actualmente la curtición al cromo es la más aplicada a nivel internacional con más de un 85% de la producción mundial. No obstante, la gestión de los baños finales de cromo y de los fangos de depuración, así como la gestión de los residuos de piel que contienen cromo implica importantes costes medioambientales. Estas restricciones hacen que los productores de piel contemplen cada vez más la implantación de nuevas líneas de producción basadas en la producción wet-white y posterior curtición al vegetal, para la fabricación de artículos libres de cromo.

La bibliografía existente muestra pruebas de utilización de la Tara combinada con sales inorgánicas (cromo o aluminio) u orgánicas (glutaraldehído, sintanes, sales de fosfonio cuaternarias) para mejorar la capacidad de curtición a través de la penetración, bloqueando los grupos reactivos del colágeno para facilitar la penetración y evitar un exceso de curtición en la superficie de la piel.

La aplicación de ultrasonidos en las curticiones al vegetal puede aumentar la velocidad de difusión y también reducir el tamaño de partícula del tanino. La aplicación de colagenasas como agente auxiliar en el baño de curtición aumenta la capacidad de absorción de tanino y una mejor difusión a través de la piel.

Los taninos de Tara son una alternativa a los productos comerciales de precurtición y

curtición obtenidos mediante procesos químicos, como las sales minerales, extractos vegetales, sintéticos de sustitución u otros. Dicho tanino puede abastecer parte de la creciente demanda en materias primas con una baja huella de carbono en su producción y sin riesgos en su manipulación.

Para estabilizar la piel con los nuevos productos, es clave mejorar el grado de penetración de los taninos de la Tara. Para ello, se realizarán las modificaciones químicas y físicas necesarias del tanino para facilitar su entrada en el interior de la estructura del colágeno. En este artículo solo se mencionan lo correspondiente a las modificaciones físicas.

Los taninos de la Tara están muy valorados por la solidez a la luz que proporcionan, y su utilización se ha visto incrementada últimamente en el sector del automóvil a nivel internacional, por la promoción en el uso de pieles libres de cromo. Se promueven otras aplicaciones en formulaciones wet-white para artículos de tapicería de mobiliario, empeine de calzado y marroquinería.

2.Objectivos

El principal objetivo del proyecto consiste en el diseño de nuevas formulaciones de precurtición a partir del uso del fruto del árbol de la Tara (*Caesalpinia Spinosa*) como fuente de taninos vegetales, modificada física o químicamente, para promover la sostenibilidad en la manufactura de artículos de piel de alta calidad.

Se llevan a cabo actividades de investigación y desarrollo para la modificación física de la Tara comercial donde se prevé que las nuevas fracciones obtenidas tengan más facilidad para penetrar en la piel. A nivel químico, la combinación de estas nuevas fracciones de Tara con otros productos con propiedades curtientes de origen orgánico e inorgánico, mejorarán la penetración de dichas sustancias en la piel y la capacidad de enlazarse con el colágeno.

Dicho propósito se efectuará a partir de las actividades de investigación y desarrollo basadas en cambios estructurales de los taninos. Los cambios incluirán: mejoras en la homogeneización de la concentración de

3.Antecedentes

taninos así como la disminución y homogenización del tamaño de partícula.

Reducir o substituir el uso de agentes de precurtición de tipo aldehídico y sintéticos utilizados en la producción de piel wet-white curtida al vegetal, mediante el uso de taninos sostenibles. Además, los nuevos taninos diseñados en el presente podrán substituir algunos de los extractos vegetales comerciales utilizados en las curticiones vegetales, los cuales están vinculados a la deforestación.

La evaluación de los nuevos productos diseñados se llevará a cabo mediante su aplicación sobre piel donde se evaluarán los parámetros físico-químicos necesarios para determinar la calidad final de las pieles, además de la carga contaminante de los efluentes residuales.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Reducción de la astringencia del tanino de Tara y evitar en lo posible la formación de agregados moleculares de gran tamaño para facilitar la penetración de las moléculas de tanino en la piel.

- Incremento en el grado de agotamiento de los baños de curtición vegetal, reduciendo la presencia de sólidos totales disueltos y sólidos suspendidos; y por consiguiente, reducción en los valores de DQO lo cual disminuirá el impacto medioambiental de los baños de curtición al vegetal y también supondrá un mayor aprovechamiento de la oferta del tanino aplicada sobre piel en el baño de curtición.

- Evitar en lo posible la formación de complejos de hierro (III) presente en la propia Tara o bien durante los procesos de mecanizado de las pieles wet-white procesadas con Tara a través de diversos agentes acomplejantes, la presencia de hierro en estos procesos provoca manchas oscuras del proceso precipitando en las pieles procesadas con tanino de Tara.

- Controlar la actividad enzimática de la colagenasa como precursor de la mejor penetración de los taninos evitando en lo posible la degradación de la calidad de la piel.

El Polvo de Tara es un tanino hidrolizable formado por un núcleo central de moléculas de

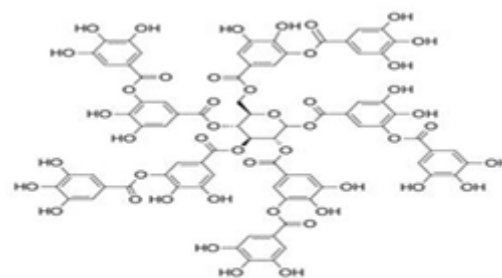
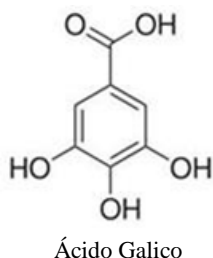
azúcar tales como la glucosa, unida a ácidos fenol-carboxílicos como, por ejemplo, el ácido gálico y sus derivados. Las uniones éster se forman entre los grupos alcoholes-OH de la molécula de azúcar y los grupos carboxílicos-COOH de las moléculas de los ácidos fenol-carboxílicos. El número de uniones éster en una molécula de tanino depende de las moléculas de azúcar presente en el núcleo central de la molécula de Tanino.

A su vez, dentro de la estructura del tanino de Tara, también coexiste el ácido quínico que al igual que la molécula de ácido tánico, los ácidos gálicos se unen sustituyendo los -OH de su estructura, como se muestra en la figura 1.

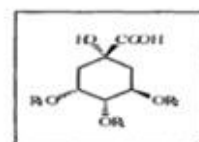
Dependiendo de la naturaleza del ácido fenólico carboxílico, los taninos hidrolizables se suelen subdividir en galotaninos y elagitaninos. La hidrólisis de galotaninos produce ácido gálico, mientras que elagitaninos, ácido hexahidroxidifenílico.

El extracto de Tara se usa para obtener el ácido tánico, con lo que se utiliza para otras importantes aplicaciones, además de la industria del curtido, en las industrias de alimentos y bebidas, para aclarar y dar a la astringencia del vino, té, café, cacao, cerveza y otros alimentos.

Los taninos de Tara se caracterizan por su alta acidez y por su hidrólisis ácida suave, el tanino proporciona ácido gálico y ácido quínico alicíclico, en lugar de hidratos de carbono como sucede habitualmente. La acidez del tanino está directamente relacionada con la presencia en su estructura del grupo carboxilo libre de ácido quínico.



Acido Tánico o Galotánico



Quinic acid
($R_1 = R_2 = H$)

tara

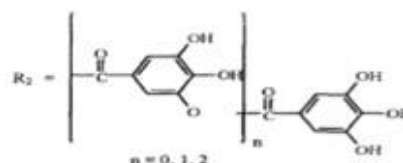
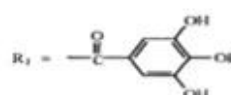


Figura 1: Estructura Molecular del ácido tánico, ácido gálico y ácido quínico presentes en la estructura del tanino de Tara

Sus propiedades pueden resumirse en:

-Baja estabilidad a la hidrólisis y a los microorganismos: La hidrólisis de los enlaces éster por los ácidos y las enzimas, es decir por las esterasas, provoca la pérdida del tanino.

-Elevada acidez: En general las soluciones de Tara tienen un pH comprendido entre 3,0 a 3,5 debido a la elevada concentración de ácidos.

-Penetración lenta en la estructura de la piel

-Alta Solidez a la luz.

-Alta concentración de sales tampones: son sales de ácidos orgánicos débiles, que proporcionan una buena protección al cuero ante el envejecimiento y la hidrólisis ácida.

4. Desarrollo experimental

4.1 Caracterización de la Tara.

Se realiza la determinación de la concentración de taninos del polvo de varias muestras de la Tara original mediante el método del filtro, que consiste en la determinación de taninos utilizando la filtración de una solución tánica por una campana que contiene polvo de piel ligeramente cromada, la parte tánica de la muestra queda retenida dentro de la campana, los no taninos se pueden evaluar a partir del líquido extraído de este proceso de filtración.

La siguiente tabla muestra los resultados de las muestras analizadas.

Determina	M 1	M 2	M 3	M 4	V.medio
Sólidos solubles(%)	58.9	67.9	59.7	60.1	61.6
Sólidos Totales (%)	85.9	92.2	92.9	84.8	88.9
No-Taninos (%)	12.0	17.9	14.7	13.7	14.6
Taninos (%)	46.9	50.1	45.0	46.5	47.1
Insolubles (%)	27.0	24.2	33.2	24.6	27.2
Agua (%)	14.1	7.8	7.1	15.2	11.0
Hierro (mg/Kg)	182.0	204.0	388.9	159.0	233.5

Tabla 1: Determinación de diferentes muestras de Tara

Se observa que hay variabilidad entre las diferentes muestras analizadas. El contenido tánico se encuentra dentro del rango de 45 a 50%. Otro factor importante, la concentración de insolubles que es uno de los factores negativos para el curtido con Tara, debido a la gran cantidad de insolubles que quedan en las aguas residuales, también presenta una variabilidad importante. Referente al contenido de Hierro obtenido no se observan grandes diferencias entre las muestras. Pero destaca el elevado contenido de Hierro de la muestra 3.

4.2 Modificaciones físicas.

Se ha realizado una molturación de la Tara comercial, con una metodología descrita más

adelante, y se determina el tamaño de partícula de muestras de Tara modificada y tara original mediante tamizado. Enseguida se determina la fracción tánica de Tara modificada según el tamaño de partícula mediante el tamizado previo.

4.2.1 Método de Molturación

A muestras de polvo de Tara comercial se les aplica un proceso de molturación. La metodología seguida es la siguiente:

- Se coloca la muestra de polvo en botes de 1L de capacidad hasta 1/3 de su capacidad.
- Se introducen bolas de cojinete de acero de diferentes tamaños.
- Se deja rodar durante 50 h en agitador rotativo de laboratorio (velocidad 15 vueltas/min.).

Las muestras de polvo de Tara (comercial y molturada) se le aplicaron un proceso de tamizado para determinar la granulometría de la muestra.

Los tamices con mallas de acero inoxidable AISI 316 cumplen con las normas UNE 7050-3, ISO 3310-1 y ASTM E11. Se utilizan para el ensayo tamices de varios tamaños de luz y de diámetro de 20 cm (200µm, 160 µm, 125µm, 100µm, 80 µm, 63 µm, 50 µm, 45 µm y 40 µm), montados en forma de columna de mayor a menor, según las siguientes imágenes.



Foto 1: Equipo molturación Filtra y tipo tamiz utilizado UNE 7050-3

En los siguientes gráficos se muestra la granulometría de las muestras estudiadas

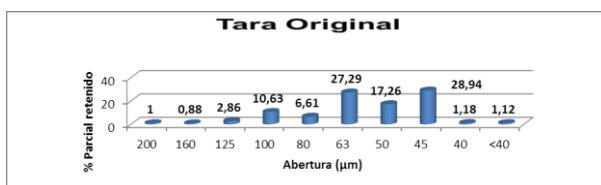


Figura 2: Distribución en porcentaje en peso de Tara Original retenido en cada tamiz

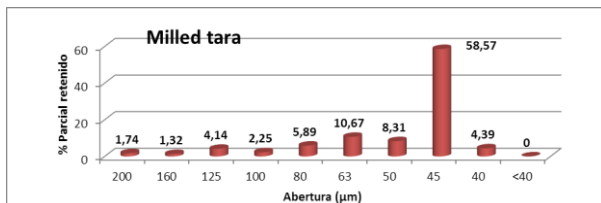


Figura 3: Distribución en porcentaje en peso de Tara después del molturado y tamizado

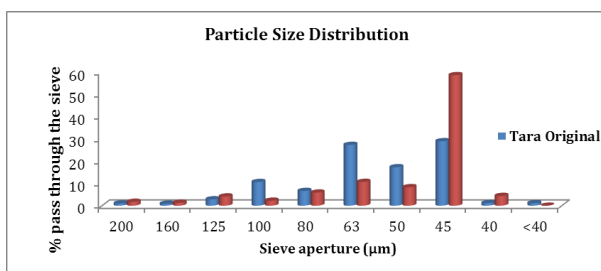


Figura 4: Comparación del tamaño de partícula entre Tara original y Molturada

Se puede observar que la molturación de la Tara original ha aumentado la fracción de partícula menor de 63 μm , homogeneizando las partículas a un tamaño de 45 μm . Se puede observar una mayor variedad de tamaños en la tara original.

Podemos concluir el proceso de molturación consigue disminuir el tamaño de partícula hasta valores inferiores a 50 μm .

4.2.2 Determinación de los taninos

Se analizan muestras de la Tara molturada según diferentes fracciones de tamaño de partícula.

- Tara molturada (muestra global)
- Tara molturada Fracción 200 – 80 μm
- Tara molturada Fracción < 80 – 50 μm
- Tara molturada Fracción < 50 – 40 μm

Se realizó esta separación de fracciones por tamaño, debido a los resultados obtenidos y a la homogenización de la Tara molturada en un tamaño de partícula menor de 50 μm , y es con estas fracciones con las que se aplicó más adelante a la piel a escala laboratorio.

Una vez molturada la tara original se tomó una muestra y se tamizó conforme a los tamaños de tamiz anteriores (>80 μm ; entre 80-50 μm y <50 μm), y la distribución en porcentaje quedó de la siguiente manera:

Fraction	%
>80 μm	9,11%
between 80-50 μm	9,79%
<50 μm	81,10%

Tabla 2: Fracciones por tamaño de partícula

La determinación del contenido en taninos de las muestras es el siguiente:

Determinación	Tara	200 – 80 μm	< 80 – 50 μm	< 50 – 40 μm
Sólidos Solubles (%)	59.6	40.2	57.9	64.0
Sólidos Totales (%)	86.0	76.0	95.4	93.6
No taninos (%)	13.1	12.5	11.4	14.7
Taninos (%)	46.4	27.7	46.5	49.3
Insoluble (%)	26.5	35.8	34.4	29.6
Agua (%)	14.0	24.0	7.6	6.4
pH	3.7	3.7	3.7	3.7

Tabla 3: Determinación de taninos

Se observa que la fracción de mayor tamaño presenta menor proporción de taninos y mayor porcentaje de sólidos insolubles. La tara de menor tamaño de partícula presenta mayor porcentaje de taninos.

4.2.3 Aplicación en piel de tara modificada físicamente

Para una segunda aplicación de productos de Tara de diferentes tamaños de partícula y debido a los resultados obtenidos, se realizaron las pruebas en pieles a escala laboratorio, utilizando solamente Tara molturada y tamizada a un tamaño de partícula menor de 50 μm , así como la Tara solo molturada.

La formulación base utilizada queda de la siguiente manera:

Acción	°C	%	PRODUCTO	TIEMPO	OBSERV.
Precurtición	20	50	Agua +sal		
		4	Pirofosfato		10° be
		11	Producto de tara		
		5	Leathersyn no		
		2	Leatheroil efa	r. noche	corte
		0.8	Ácido formico	2 h	ph= 3,75
					escurrir baño

Table 4: Pre-tanning formulation

Se utilizaron trozos de piel en piquel y enseguida se realizó una neutralización, para aumentar el pH y empezar la curtición. Después cada trozo se separó a un bombo escala laboratorio y se hicieron los ensayos correspondientes.

Se realizaron 3 ensayos: En el (1) se utilizó la Tara original; el ensayo (2) corresponde a la Tara molturada; el ensayo (3) es aquel que se aplico la Tara molturada y tamizada a un tamaño de partícula <50 µm.

Resultados

Se realiza la determinación de la Temperatura de contracción de las pieles para evaluar la estabilidad de las mismas ante la temperatura. Cuanto mejor curtida esté la piel, más elevada será la temperatura de contracción.




Ensayo	Tc	Corte	Suavidad
1	69,5		1.1
2	69		1.0
3	70,5		1.1

Tabla 5: Descripción de Tc, cortes y Suavidad de la aplicación de Tara modificada en piel

Se evalúan las pieles respecto a los parámetros organolépticos de color y dureza, mediante el método "Softness test". También se valora la penetración de los agentes precurtientes en la piel mediante la observación del corte de la misma, así como los valores de suavidad.

Para la segunda aplicación de Tara tamizada, en la siguiente tabla se observan los resultados obtenidos de los ensayos de Temperatura de contracción y aspecto del corte de la piel (valoración penetración productos):

Los baños de los ensayos y sus análisis de la MES, DQO y cloruros quedo de la siguiente manera:

	Materias en Suspensión (MES) (mg/L)	Demanda química de oxígeno decantada 2H (DQO) (mg/L)	Cloruros (mg/L)
I + D Lowest Tara Original 26/06/12 Ensayo 1	22772	63700	33038
I + D Lowest Tara Molturada 26/06/12 Ensayo 2	19773	44400	32385
I + D Lowest Tara Tamizada 26/06/12 Ensayo 3	11996	40600	33779

Table 6: Analysis of residual floats

Conclusiones modificaciones físicas.

En general todas las pruebas quedaron bastante duras, esto se puede deber a un exceso de secado antes de abatanar, los resultados de blandura lo comprueban con resultados bastante bajos.

Los colores de los ensayos son muy parecidos, con tonalidades un poco amarillentas.

Algo importante de destacar en estas formulaciones, es que la penetración de los productos es bastante buena, que es uno de los objetivos del proyecto.

Los resultados de las Temperaturas de contracción, son muy similares, pero en los análisis de los baños de residuo, hay una disminución importante de la DQO en los ensayos de la Tara molturada y más aun con la tara tamizada donde se registra una disminución de un 36% conforme a la aplicación de tara original.

Es aun más notoria la disminución de la materia en suspensión y se ve claramente en la tabla de resultados como va disminuyendo conforme disminuye su tamaño de partícula. Esto podría ser un resultado a tomar en cuenta.

4.3 Aplicación en piel de tara modificada.

4.3.1 Combinación de tara modificada físicamente con diferentes productos comerciales.

Se han estudiado diferentes combinaciones de la Tara molturada y tamizada a tamaño de partícula 50-40 µm con otros productos: otros extractos vegetales (quebracho, mimosa), agentes de dispersión (proteína) y taninos sintéticos.

Se ha realizado un diseño experimental para la aplicación de los productos de tara sobre pieles, a escala piloto para determinar su capacidad curtiente, analizando el grado de penetración y estabilización en la estructura de la piel, así como las propiedades físicas y organolépticas adquiridas.

Las pieles obtenidas se han caracterizado y el resultado obtenido ha permitido plantear el proceso de optimización de la metodología desarrollada y diseño de las formulaciones de precurtición Wet White.

Mezclas de Tara tamizada con diferentes Productos

Los productos a analizar corresponden a diferentes mezclas de Tara (2:1) con extractos vegetales, curtientes sintéticos y auxiliares. En la siguiente tabla se describe su composición.

Muestra	Composición	% Taninos teórico mezcla	% Taninos real mezcla
1	Tara/Mimosa	52.8	50.1
2	Tara/Quebracho	52.8	53.0
3	Tara/Naftalensulfónico	47.6	40.4
4	Tara/Fenólico	48	45.7
5	Tara/Dihidroxidifenilsulfona	44.8	44.3
6	Tara/Pirofosfato ácido de	36.1	36.1
0	Tara	47	43.9

Tabla 7: Análisis del contenido en taninos

Las mezclas de productos caracterizadas se aplican sobre muestras de piel.

Se parte de piel vacuna piquelada pH 3.5, se pesan y se mide el grueso (2,2/2,5mm). Se realiza el proceso de neutralizado hasta pH 5,0,

en Bombo Simplex DD (10 rpm). Una vez neutralizada se divide la piel en varias muestras de 250 gr. aproximadamente, para pasar al ensayo de precurtición.

Se realiza la determinación de la Temperatura de contracción de las pieles para evaluar la estabilidad de las mismas ante la temperatura. Cuanto mejor curtida esté la piel, más elevada será la temperatura de contracción.

Se evalúan las pieles respecto a los parámetros organolépticos de color y dureza, mediante el determinación en equipo Data Color y método "Softness test". También se valora la penetración de los agentes precurtientes en la piel mediante la observación del corte de la misma.

En la siguiente tabla se observan los resultados obtenidos de los ensayos de Temperatura de contracción, blandura y aspecto del corte de la piel (valoración penetración productos):



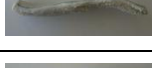

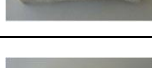

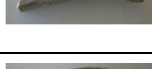

P.	Composición	Tc (°C)	Blandura (mm)	Observaciones
1	Tara/Mimosa	60	1.1	
2	Tara/Quebracho	59	1.0	
3	Tara/Naftalensulfónico	64	0.7	
4	Tara/Fenólico	64	0.6	
5	Tara/Dihidroxidifenilsulfona	62	1.1	
6	Tara/Pirofosfato ácido de sodio	62	0.9	
7	Tara mezclada más proteína (sin mezclar)	61	0.8	
8	Tara	61	0.6	

Tabla 8: Resultados ensayos sobre piel de Tc, blandura y corte-penetración

Conclusiones.

Las mejores temperaturas de contracción se observan en las mezclas con productos sintéticos.

No se observa un incremento de las propiedades de curtición en las mezclas de tara con otros extractos vegetales.

Los mejores resultados respecto a la temperatura de contracción corresponden a las mezclas con naftalensulfónico y fenólico seguido de las mezclas con pirofosfato, dihidroxidifenilsulfona, polvo de tara tamizado y sin tamizar.

Debido a que se observan una buenas propiedades organolépticas de la mezcla de Tara con Pirofosfato se realizaron ensayos utilizando este producto. Además se valorará respecto a su capacidad de mejorar el comportamiento de la Tara frente a contaminaciones de partículas de hierro procedentes de los procesos de molturación. Además se estudiará la posibilidad de eliminar sales disminuyendo la cantidad de cloruro sódico en el proceso de precurtido.

4.3.2 Optimización de formulaciones wet-white utilizando tara molturada con sintético naftalensulfónico

Con los resultados obtenido en la parte anterior, se realizara una nueva parte experimental donde se usará la Tara molturada y tamizada, con el objetivo de mejorar la formulación y minimizar el uso de auxiliares sintéticos.

Productos:

- Tara molturada
- Sintético Naftalen sulfónico: Leathersyn NO
- Aceite: Leatheroil EFA
- Pirofosfato ácido de Sodio.

Factores a considerar:

- Utilizar tara molturada y tamizada a 40-50µm.
- Mejora del efecto mecánico para incrementar penetración (debido a las características de los bombos a escala laboratorio). Usar pedazos de plástico.
- Al utilizar un 4% de pirofosfato, se reducirá el uso de cloruro de sodio para alcanzar 6°Be en el proceso de pre-curtido
- El diseño experimental a utilizar esta descrito a continuación.
- Todos estos productos se utilizaran juntos como una mezcla (M) y se utilizará como sigue:

- oX1% Tara molturada
- oX2% Leathersyn NO
- o4% Pirofosfato

Para esta selección, la Temperatura de contracción, las resistencias a la tracción, desgarrar y % de elongación serán evaluados.

Se empieza con pedazos de piel neutralizados a pH de 5, y se sigue la siguiente formulación:

Operación	°C	%	Producto	Gr.	Tiempo	Observación.
Pretanning	20	50	AGUA + SAL			6 °Be
		X	MEZCLA M _x			
		2	Leatheroil EFA		Rodar noche	Corte atravesado
		0.8	Acido fórmico		2h	pH=3.75
						Drenar

Tabla 9: Formula base de pre-curtición con mezcla

Diseño experimental.

El estudio de formulaciones wet-white es un diseño experimental centralizado factorial, donde dos niveles se definen para cada factor. Se estudian dos variables y dos niveles para cada factor (22), añadiendo cuatro puntos centrales. Las variables a considerar son las concentraciones de tara molturada y el sintético. El diseño tiene 12 pruebas.

El diseño experimental se describe:

Nivel	-	-1	0	1	1.414
Tara molturada	7	7.6	9	10.4	11
Sintético	2	2.9	5	7.2	8

Tabla 10: Variables y niveles del diseño experimental

Test	x ₁	x ₂	% Tara	% Sintan
1	-1	-1	7.6	2.9
2	-1	1	7.6	7.2
3	1	-1	10.4	2.9
4	1	1	10.4	7.2
5	0	-1.414	9	2
6	0	1.414	9	8
7	-1.414	0	7	5
8	1.414	0	11	5
9	0	0	9	5
10	0	0	9	5
11	0	0	9	5
12	0	0	9	5

Tabla 11: % de tara y sintético para cada prueba

El proceso es desarrollado en muestras de piel de 2370 g, en piquel (3550 gr en tripa) en Bombo Simplex-4. Primero son neutralizadas a pH=5. Después se lavan y se hace el proceso de pre-curtición.

Un baño de agua con sal es preparado hasta alcanzar 6° Be. Las pieles se introducen en los bombos, después de 15 minutos se empieza la precurtición con los porcentajes acordadas anteriormente para cada una de las 12 pruebas.

La penetración de los materiales dentro de la piel se controla con cortes, se determina la temperatura de contracción y se hacen observaciones organolépticas.

Resultados

Los resultados de los ensayos físicos del diseño experimental están resumidos en la siguiente tabla:

Test	x ₁	x ₂	% Tara	% Syntan	Ts (°C)	DSC (°C)	Thickness (mm)	Tear Load (Strength, N/mm)	Tensile Strength (N/mm ²)	Softness Test (mm)
1	-1	-1	7.6	2.9	67,5	98,4	2,33	85,2	28,5	1,5
2	-1	1	7.6	7.2	67,5	98,2	2,32	84,6	28,2	1,5
3	1	-1	10.4	2.9	69,0	99,4	2,59	102,6	30,4	1,7
4	1	1	10.4	7.2	68,0	98,4	2,50	90,9	29,1	1,6
5	0	-1.414	9	2	71,0	100,7	2,35	111,8	37,6	1,9
6	0	1.414	9	8	67,5	98,8	2,60	80,0	24,4	1,4
7	-1.414	0	7	5	67,0	98,6	2,72	77,5	18,9	1,2
8	1.414	0	11	5	68,5	99	2,73	80,5	25,5	1,4
9	0	0	9	5	70,0	99,7	2,24	108,1	33,2	1,8
10	0	0	9	5	69,5	99,9	2,13	108,4	33,5	1,8
11	0	0	9	5	69,5	100,1	2,08	108,7	32,7	1,8
12	0	0	9	5	70,0	100	2,26	108,3	32,9	1,8

Tabla 12: Resultados de ensayos físicos parte 4.3.2.

Todos los resultados se introdujeron en el Statgraphics Plus versión 5.1. Para analizar los resultados del diseño, primero se hace una revisión a la tabla ANOVA, la cual nos dice (en este caso % de tara y % sintético) la influencia en la Temperatura de contracción, Resistencia al desgarro y a la Tracción, Suavidad.

En este caso, como se puede observar por la Temperatura de Contracción, no hubo diferencias significativas, por lo que se decidió realizar un análisis DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido, por sus siglas en ingles), las cuales fueron hechas en piel seca buscando una mayor diferencia de temperatura entre cada una.

Se realizó el análisis de Solidez a la luz donde se puede observar el cambio de color para cada prueba:



Foto 2: Solidez a la luz, muestras de la 1 a la 6.

Foto 3: Solidez a la luz, muestras de la 7 a la 12

Como se puede ver, hay cambios de color en todos los procesos, sin embargo son muy similares entre ellos, lo cual es muy difícil de analizar y hacer una conclusión al respecto. Aun cuando se observan cambios de color, los cambios no son hacia colores oscuros.

Todos los pedazos de piel fueron analizados por tres diferentes técnicos, miembros del comité de socios del proyecto Lowest, Sus impresiones fueron dadas para Suavidad,

Llenura y firmeza de flor. Los resultados se representan en la siguiente tabla, donde el símbolo ‘+’ significa que tiene un mejor comportamiento que los demás.

Prueba	x ₁	x ₂	% Tara	% Sintético	Llenura	Suavidad	Firmeza de flor
1	-1	-1	7.6	2.9			
2	-1	1	7.6	7.2	++	+++	++
3	1	-1	10.4	2.9	++		
4	1	1	10.4	7.2			
5	0	-1.414	9	2	+++ ++	+++, +++, +++	+++ , +++
6	0	1.414	9	8			
7	-1.414	0	7	5			
8	1.414	0	11	5			
9	0	0	9	5	+++	+++	
10	0	0	9	5			
11	0	0	9	5	+++	+++	
12	0	0	9	5			

Tabla 13: Análisis organoléptico de tres diferentes técnicos.

Conclusiones.

Después de obtener los resultados arrojados por el sistema de análisis estadístico Statgraphics, y sus observaciones organolépticas realizadas por los técnicos, y teniendo en cuenta los objetivos del proyecto que es el de reducir el volumen de material, se puede concluir que los porcentajes óptimos para la Tara molturada y tamizada (50 – 40 µm) y de sintético naftalen sulfónico son los siguientes:

9% Tara molturada 2% Sintético naftalen Sulfónico

Estos porcentajes representan en términos de toda la mezcla:

82% Tara molturada 18% Sintético naftalen Sulfónico

Basados en los objetivos del proyecto, de usar productos sostenibles y reducir el uso de productos auxiliares, se puede decir que el objetivo ha sido cumplido ya que el uso de los sintéticos se ha reducido en más de un 25%, y por lo tanto ha incrementado el porcentaje de productos naturales, en este caso la Tara.

Vale la pena mencionar que las modificaciones realizadas al producto de Tara son solo procesos físicos que no requieren que se añada productos químicos para su realización, lo que permite que estén bajo la revisión del Reach.

Cabe mencionar que el uso de Pirofosfato ácido de sodio, ayuda en la penetración y distribución de la tara, así como secuestrante de hierro, lo cual se puede comprobar al hacer el proceso de rebajado de la piel, que no muestra las manchas oscuras características de una curtición vegetal.

4.3.3 Fabricación de tres artículos de piel con tara molturada y tamizada: tapicería automotriz, calzado y marroquinería

Objetivo:

Utilizar la Tara tamizada a 40-50µm, proveniente de las modificaciones físicas del proyecto, para la elaboración de tres artículos de piel:

- Tapicería Automotriz (con tratamiento enzimático y sin tratamiento enzimático)
- Calzado
- Marroquinería

Tomar los resultados del Diseño experimental de la parte anterior, donde se hicieron curticiones con mezclas de Tara molturada, Sintético Naftalen sulfónico y Pirofosfato Acido de Sodio, donde se concluyó que serían utilizados los siguientes porcentajes:

- 9% Tara molturada
- 2% Sintético Naftalen sulfónico
- 4% Pirofosfato Acido de Sodio

Procedimiento

Las pieles se recogieron en tripa y se realizó en laboratorio un desencalado, rendido y piquel siguiendo una formulación estándar; con excepción de la tapicería automotriz ya que se

dividió la hoja en dos partes y una de ellas se sometió a un tratamiento enzimático ácido en el piquel por separado, siguiendo la siguiente formulación.


		FASE HÚMEDA				
		Nº:		Fecha:	13/12/12	
		Empresa:	I+D Lowest	Tipo de piel:	1 trozo A3 Vacuno	
		Artículo:	Piquel enzimático	Estado:	rendidas	
		Técnico:	JDM	% (sobre peso):	Tripa	
		Bombo	Simplex - 4	Peso (gr):	4.71	
OPERACIÓN	°C	%	PRODUCTO	Gr.	TIEMPO	OBSERVACIONES
NEUTRALIZADO	20	50	Agua	4.71kg		
		10	sal	471 g	10'	°Bé= 6
		1.0	Acido fórmico		30'	
		0.5	Acido sulfúrico		60'	
		1.0	DEFAT 80 PA		180'	
						pH=3.0

Tabla 14: Formulación de piquel con tratamiento enzimático

Se realizó un proceso de neutralización estándar con todas las pieles en el mismo bombo para homogenizar y para obtener un valor de pH de alrededor de 5.0, el cual es el valor óptimo encontrado para trabajar con la Tara.

La precurtición se realizó con todas las pieles juntas en el mismo bombo y después se llevaron a mecanizar (Ecurrir y rebajar). Se recogió un baño final de curtición y se hizo un análisis químico. La formulación de precurtición se siguió conforme al último diseño experimental.

En la curtición se realizaron controles finales donde se apreciaba una buena penetración del producto y un color característico de la Tara, sin embargo se noto algo de materia insoluble sobre las pieles.

Después del proceso de rebajado se controló que no hubiera manchas de hierro sobre el lado de la carne, en un par se veían ciertas manchas sin embargo pasando un par de días cuando se metieron a recurtido habían desaparecido.

Una vez rebajadas las pieles regresaron al laboratorio para el proceso de Recurtido, teñido y engrase siguiendo las formulaciones entregadas por un miembro del proyecto.

Resultados

Una vez re-curtidas y engrasadas las pieles para tapicería automotriz se mecanizaron, donde se les hizo el proceso de Ecurrido-Repasado y se pinzaron para secado. Posteriormente se ablandaron en Máquina.

Las hojas para Marroquinería y Calzado se escurrieron - repasaron y se pasaron por la Máquina de Vacío a 45°C por 2 minutos. Enseguida se ablandaron a máquina. Al recogerse se observó cierta rigidez y una especie de efecto cortina sobre la superficie de la flor; por lo que se enviaron para un acondicionamiento y posterior ablandado, donde se vio una gran mejoría.

Los resultados de los análisis químicos y físicos se presentan a continuación.

Con el objetivo de comparar las modificaciones físicas, se realizó un proceso de pre-curtición con Tara molturada. Solo se presentan los resultados de los baños finales y se hace un comparativo en la siguiente tabla:

DETERMINACIÓN	Tara tamizada a 40-50µm	Tara Molturada	UD. MEDIDA	METODO INTERNO
pH	3.8	3,7		
Materias en Suspensión (M.E.S.)	7976	10117	mg/L	UNE-EN 872:2006
Demanda Química de Oxígeno Kit. Decantada	25560	40800	mgO2/L	Kit Merck
Demanda Química de Oxígeno Kit. No Decantada	31000	67200	mgO2/L	Kit Merck
Nitrógeno Orgánico amoniacal Kit	390	1903	mgN/L	Kit Merck
Conductividad	69855	69729	µS/cm	UNE-EN 27888:1994
Residuo Seco	16.6	14,3	%	
Cenizas a 500°	7.5	8,1		
pH Solución analítica	4.0	3,9	%	Método de la Campana
Sólidos solubles	9.1	11,1	%	
Sólidos totales	9.3	12	%	
No taninos	8.3	8,8	%	
Taninos	0.8	2,3	%	
Insolubles	0.7	0,9	%	
Agua	90.2	88	%	
pH Solución al 100%	3.8	3,7		
Densidad	9.7	12	°Be	

Table 15: Results of chemical analysis of pre-tanning residual bath

Resultados ensayos Físicos de Tapicería Automotriz: Tabla comparativa entre procesos SIN TRATAMIENTO ENZIMATICO y CON TRATAMIENTO ENZIMATICO

DETERMINACIÓN	Sin enzima	Con enzima	MÍNIMOS	UD. MEDIDA
Espesor	1,46	1,39		mm
Resistencia a la Tracción				
Fuerza	259,9	180,9	100	N
Alargamiento a la Rotura	46,7	43,6	<50	%
Resistencia al Desgarro	107,1	94,1	40	N/mm
Determinación de la Blandura (Softness)	3	2,7		mm
Temperatura de Contracción	74	74		°C
DSC en seco	118	119		°C

Tabla 16: Resultados ensayos físicos con y sin tratamiento enzimático para tapicería automotriz.

Resultados ensayos Físicos de Marroquinería:

DETERMINACIÓN	RESULTADOS	MÍNIMOS	UD. MEDIDA	MÉTODO INTERNO
Espesor	1,3		mm	IUP4 / EN ISO 2589
Resistencia a la Tracción				IUP6 / ISO 3376
Fuerza	201,8	150	N	
Alargamiento a la Rotura	43,9	<50	%	
Resistencia al Desgarro	58	40	N/mm	IUP 8/ ISO3377
Determinación de la Blandura (Softness)	3,4		mm	IUP 36/ EN ISO 17235
Temperatura de Contracción			°C	IUP 16 / ISO 3380
DSC en seco			°C	

Tabla 17: Resultados ensayos físicos marroquinería

Resultados ensayos Físicos de Calzado:

DETERMINACIÓN	RESULTADOS	MÍNIMOS	UD. MEDIDA	MÉTODO INTERNO
Espesor	1,82		mm	IUP4 / EN ISO 2589
Resistencia a la Tracción				IUP6 / ISO 3376
Fuerza	389	150	N	
Alargamiento a la Rotura	44,5	40	%	
Resistencia al Desgarro	70,6	50	N/mm	IUP 8/ ISO3377
Determinación de la Blandura (Softness)	2,3		mm	IUP 36/ EN ISO 17235
Temperatura de Contracción			°C	IUP 16 / ISO 3380
DSC en seco			°C	

Conclusiones parte 4.3.3.

Las pieles tienen un muy buen aspecto físico con un teñido uniforme y una suavidad aceptable, los resultados están dentro de los parámetros establecidos para cada artículo.

En el caso de las dos pieles de tapicería automotriz, se esperaba que tuvieran una mejor caída y suavidad, sin embargo presentaban un poco de rigidez por lo que se decidió abatanar las pieles en seco donde se logró un mejor aspecto.

Se ve en los resultados para la tapicería automotriz, que hay una disminución de las resistencias físicas en la prueba con pre-tratamiento enzimático, además que no se observó mejora ni en penetración de producto, ni aumento de la temperatura de contracción, así como tampoco se observó gran diferencia haciendo un análisis organoléptico de las mismas. Por lo que se podría desestimar esta prueba con pre-tratamiento enzimático.

5.Conclusiones generales:

En la modificación física, se realizó un proceso de molido y tamizado para determinar su tamaño de partícula. La determinación de taninos nos mostró que a menor tamaño de partícula (40-50µm) aumenta tanto la cantidad de producto como la cantidad de tanino, respecto a la tara original. Además en la aplicación en piel se vio que tenía una mejor penetración a menor tamaño de partícula, por lo que se determinó seguir con esta tara modificada.

Se realizaron aplicaciones de tara tamizada con diferentes productos y se determinó que el mejor auxiliar para penetrar la Tara fue el sintético Naftalen sulfónico. El cual fue el que se utilizó para determinar su óptima aplicación con la tara tamizada. También se utilizó el Pirofosfato ácido de sodio, el cual presenta un gran poder secuestrante y auxiliar en la penetración y distribución de la Tara.

El resultado óptimo, arrojado por el sistema estadístico Statgraphics, tomando en cuenta los resultados de los análisis físicos como Temperatura de contracción, DSC, Resistencia al Desgarro y a la tracción, y porcentaje de elongación, nos dio:

9% Tara tamizada (50 – 40 μm) y 2% Sintético Naftalen sulfónico.

Basados en los objetivos del proyecto, de usar productos sostenibles y reducir el uso de productos auxiliares, se puede decir que el objetivo ha sido cumplido ya que el uso de los sintéticos se ha reducido en más de un 25%, comparado a otros estudios realizados previamente, y por lo tanto ha incrementado el

porcentaje de productos naturales, en este caso la Tara.

Los productos fabricados presentan valores de resistencias dentro de los parámetros establecidos para cada artículo.

Se cumple también con objetivos del proyecto, como lo es la disminución de las cargas contaminantes en los baños finales de curtidos, ya que se puede ver una disminución de la Demanda Química de Oxígeno DQO, y de la materia en suspensión. Además se incremento en agotamiento de los taninos en el baño, por lo que podemos decir que prácticamente toda la fracción de taninos quedo en la piel.

6. REFERENCIAS

A. Brack Egg. Diccionario Enciclopédico de Plantas Útiles del Perú Cusco, Perú: CBC. 1999.
<http://es.silvateam.com/Productos-y-Servicios/Leather/Extractos-vegetales/Taninos-de-tara>.

http://www.scrd.net/scr_d_new/espagnol/c_nat/extraits_veg/tara.htm

Madhan B. et al. "Combination tanning based on Tara: an attempt to make chrome-free garment leathers", *Journal of the American leather Chemists Association*, vol. 102, No. 6, 182, 2007

Vitolo S. et al. "Tara Aluminium as an alternative to traditional chrome tanning: Development of a pilot-scale process for high-quality bovine upper leather", *Journal of the American leather Chemists Association*, vol. 98, 123. 2003

Covington A.D., "New tannages for the new millennium", *Journal of the American leather Chemists Association*, 1993, 168, 1998

Sivakumar V., "Ultrasound assisted diffusion in vegetable tanning for leather processing". *Journal of the American leather Chemists Association*, vol. 103 (10), p. 330. 2008.

S. Kanth, et al., "Studies on the Use of Enzymes in Tanning Process: Part II. Kinetics of Vegetable Tanning Process", Vol.: 105, N.: 1, 16-24, 2010

ICT, Leather Trade House, , Kings Park Road, Moulton Park, Northampton, NN3 6JD, UK, (Date of consultancy May, 15, 2010) www.tannerscouncil.org

The physical tests on leather determine the capacity of finished leather to resist loads and actions that will be submitted by consumers according the manufactured leather goods. Such tests measure the properties that depend on the whole leather structure, considering all its thickness. The results will depend on factors like the parts of the hides or skins where samples are taken and its dimensions, the technical characteristics of the apparatus, the atmospheric conditions and the procedures. Therefore, the standard ISO methods have to be strictly followed to assure the maximum repetitiveness and reproducibility.