



**CROMOGENIA UNITS S.A.**  
**UNITS SUDAMERICANA S.A**  
**UNITS BRASIL S.A.**  
**UNITS CHILE S.A.**



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

# INFLUENCIA DE LOS ENGRASANTES EN EL ENVEJECIMIENTO DEL CUERO Y EN LA FORMACIÓN DE CROMO SEIS

Dr. Ramón Palop

**CROMOGENIA UNITS S.A.**



# ENVEJECIMIENTO

## MANIFESTACIONES

### ORGANOLEPTICAS

- AMARILLEAMIENTO
- MAL OLOR
- DISMINUCIÓN DE SUPERFICIE
- ENDURECIMIENTO

### FISICO-QUIMICAS

- DESCURTICIÓN (Disminución del Tc)
- AUTOIGNICIÓN (Destrucción de la piel)
- FORMACIÓN DE CROMO SEIS (Cancerígeno)



## *¿QUE LO PROVOCA?*

*-LUZ*

*-TEMPERATURA*

*-HUMEDAD*

*-AIRE*

*-COMBINACIÓN DE LOS ANTERIORES FACTORES ACTUANDO SOBRE  
**GRASAS CON ACIDOS GRASOS Y/O ESTERES CON ENLACES  
INSATURADOS***



# ¿CUANDO SE APRECIAN ESTAS MANIFESTACIONES

CROMOGENIA-UNITS, S.A.

## 1-AMARILLEAMIENTO

*Durante el ALMACENAMIENTO y UTILIZACIÓN del articulo*

## 2-DESCURTICIÓN

*Durante el ALMACENAMIENTO*

## 3-FORMACIÓN DE CROMO SEIS

*Durante el SECADO y ALMACENAMIENTO*

## 4-AUTOIGNICIÓN

*Durante el APILADO de las pieles en la SALIDA DEL SECADERO*

## 5-MAL OLOR

*Durante el ALMACENAMIENTO y UTILIZACIÓN del articulo*

## 6-DISMUNUCIÓN DEL AREA SUPERFICIAL

*Despues del SECADO y durante el ALMACENAMIENTO*



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

## LUZ (ULTRAVIOLETA)

-ENERGIA RADIANTE (320-400 nm) =  $h\nu$

--ACTUA SOBRE LA SUPERFICIE DE LA PIEL

## TEMPERATURA

-ENERGIA CALORIFICA= ( $\Delta T$ )°C

-ACTUA SOBRE TODA LA PIEL



## OBJETIVO DEL TRABAJO

**1-VALORAR LA INFLUENCIA DE DIFERENTES TIPOS DE ENGRASES EN LOS SEIS PARAMETROS SIGUIENTES:**

- Amarilleamiento
- Descurtición
- Area Superficial
- Autoignición
- Mal olor
- Formación de Cromo seis

**2-REPRODUCIR ESTAS MANIFESTACIONES VALORARANDO POR SEPARADO LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DE LA LUZ.**

**3-RELACIONAR LOS PARAMETROS ANTERIORES CON EL INDICE DE IODO (OXIDABILIDAD)DEL ENGRASE.**

**4-SELECCIONAR EL ENGRASANTE ADECUADO PARA CADA APLICACIÓN**



## PARTE EXPERIMENTAL

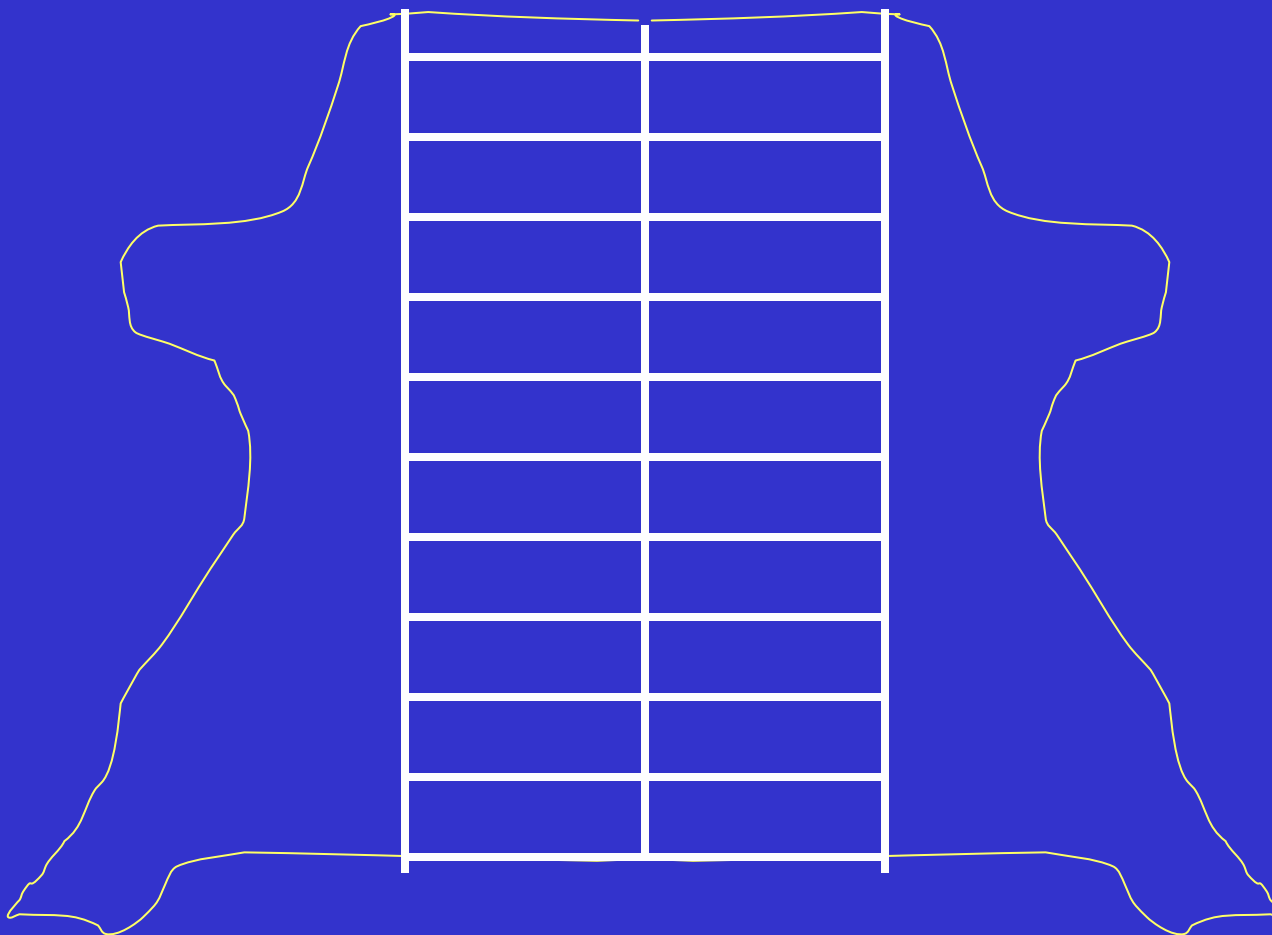
### 1-GRASAS UTILIZADAS

LECITINA SULFITADA.....	LS
PESCADO SULFITADO+LECITINA =.....	PSL
PESCADO BISULFITADO=.....	PB
ESTER MALEICO SULFITADO=.....	EMS
ESTER SULFITADO ESPECIAL=.....	ESL
TRIGLICERIDO SULFITADO=.....	TS
ESTER SULFITADO CON LECITINA=.....	EL
PESCADO SULFITADO=.....	PS
NATURAL+SINTETICO SULFITADO.....	NS
TRIGLICERIDO SULFATADO=.....	TA
NATURAL SULFATADO=.....	VS
ESTER FOSFORICO=.....	FS
DERIVADOS VARIOS SULFITADOS=.....	DS
PARAFINA SULFOCLORADA=.....	SC
POLIMERO ENGRASANTE=.....	PO
LANOLINA SULFITADA=.....	LA
VEGETAL SULFITADO=.....	NE
ESTER SULFITADO=.....	ES



## 2-SUBSTRATO

**-1 Cuero en wet blue, rebajado a 1,2 mm se corto en 20 trozos de 20x 15 cm.**





## FORMULA APLICADA n° 1

Dosis sobre peso W.B.

### LAVADO

200% Agua a 30° C

0,2% Acido acetico

0,2% Tensioactivo no ionico.....Rodar 30 min Vaciar baño

### NEUTRALIZACIÓN

100% Agua a 30° C

2% Formiato sódico.....Rodar 15 min

0,8% Bicarbonato sódico.....Rodar 60 min....pH=5,5

Vaciar baño y lavar 10 min

### ENGRASE

100% Agua a 60° C

15% GRASA.....Rodar 60 min

1,5% Acido fórmico.....Rodar 60 min

Ajustar los pH=3,8.....Vaciar baño y lavar 10 min



## OPERACIONES MECANICAS

- REPOSO DURANTE 24 HORAS SEPARADOS POR PLASTICO
- SECAR PINZADOS CON AIRE ( $T^{\circ}=45^{\circ}\text{C}$ )
- ACONDICIONAR DURANTE 24 HORAS A  $25^{\circ}\text{C}$  Y 65% H.R.

## TRATAMIENTO DE TEMPERATURA

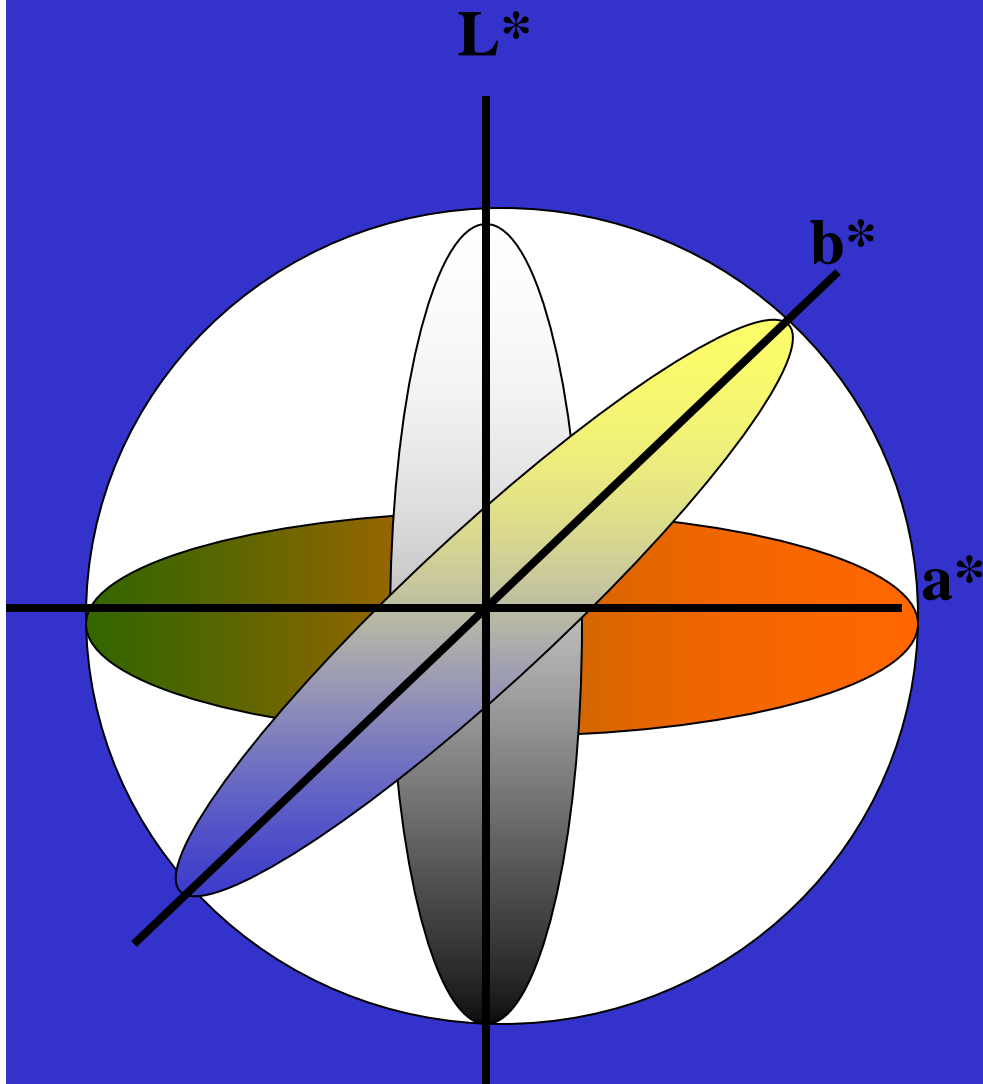
Estufa a  $90^{\circ}\text{C}$  durante 48 horas

## TRATAMIENTO DE LUZ

Lampara U.V. de Xenon (1.500w) a 280 nm, durante 72 horas a  $40^{\circ}\text{C}$  y 30% H.R.

## VALORACIÓN DEL AMARILLEAMIENTO

Se mide en el COLORIMETRO los valores del  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  antes y después de la exposición, y se restan ( $\Delta$ ) los valores de  $b^*$ . Se hacen las valoraciones sobre la ESCALA DE AZULES.



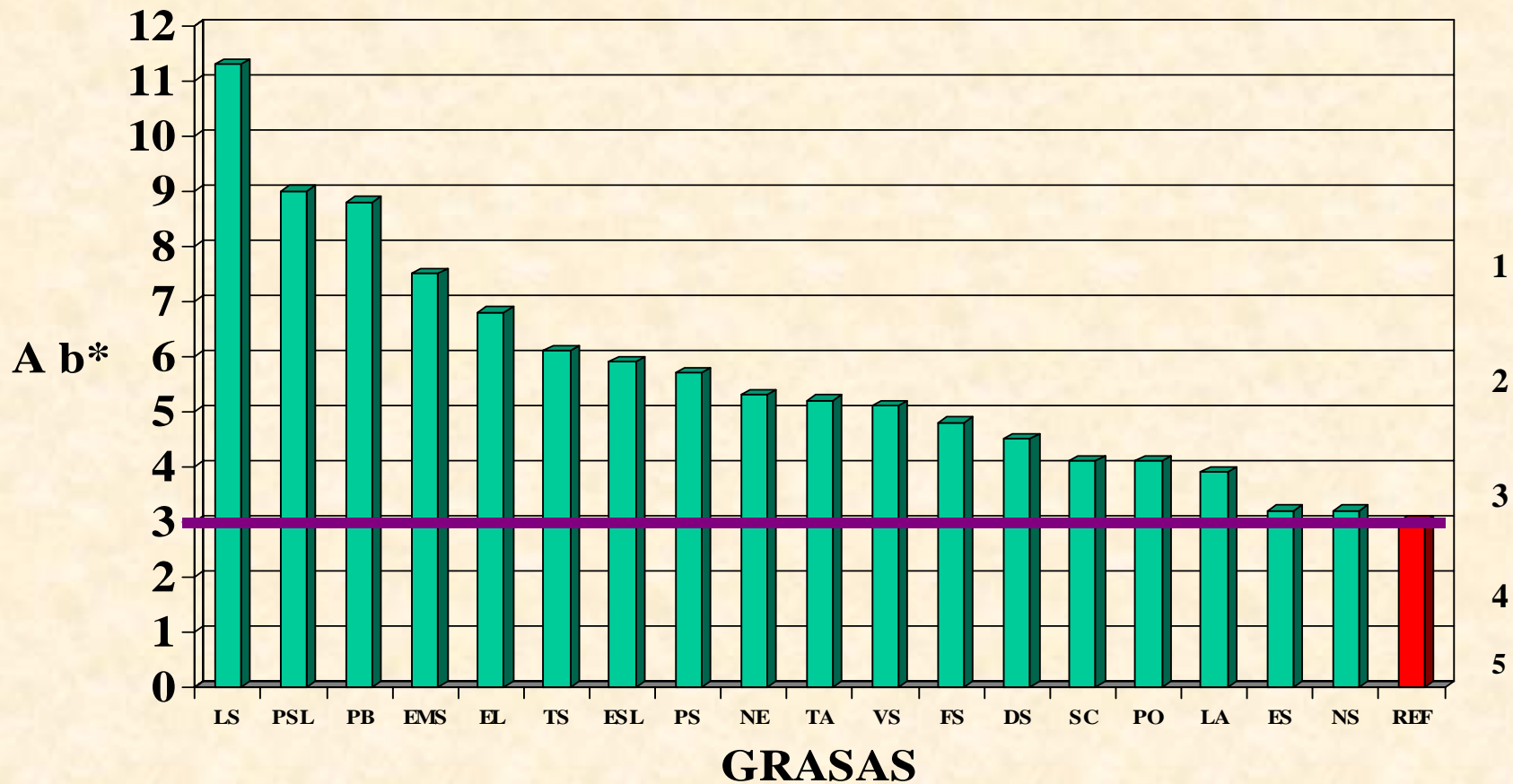
# SOLIDEZ A LA TEMPERATURA (AMARILLEAMIENTO)



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

(Después del tratamiento en estufa)

Esc. Azules





# MECANISMOS DE ENVEJECIMIENTO

## 1ª FASE

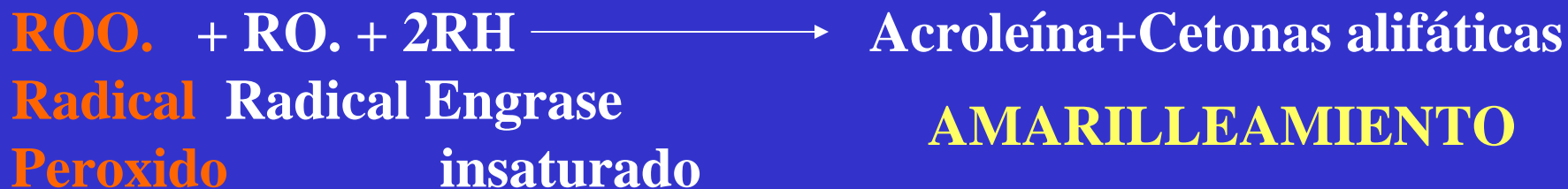


Insaturado

## 2ª FASE



## MECANISMO I

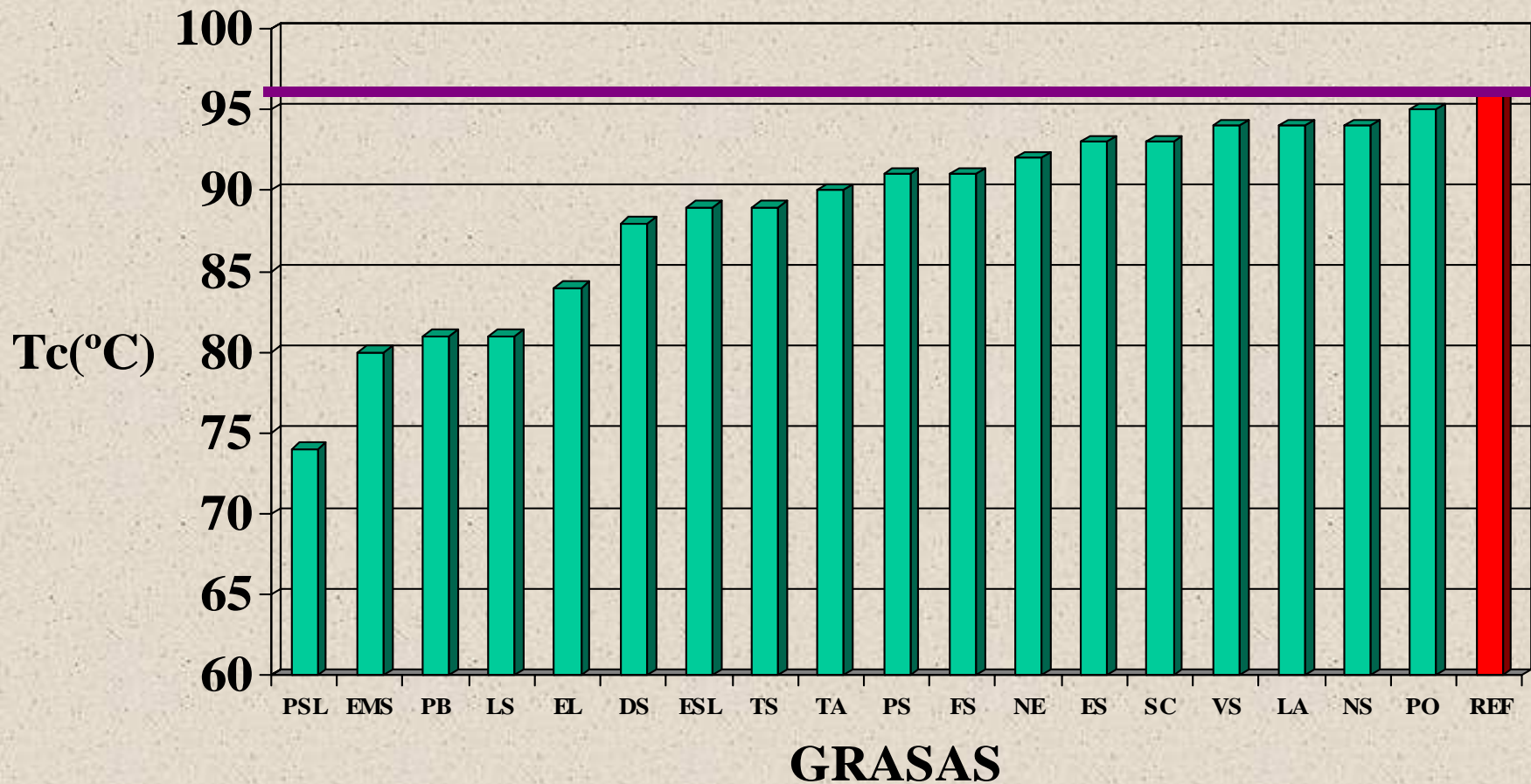


# SOLIDEZ A LA TEMPERATURA (DESCURTICIÓN)

TEMPERATURA DE CONTRACCIÓN  
(Despues del tratamiento en estufa)



CROMOGENIA-UNITS, S.A.





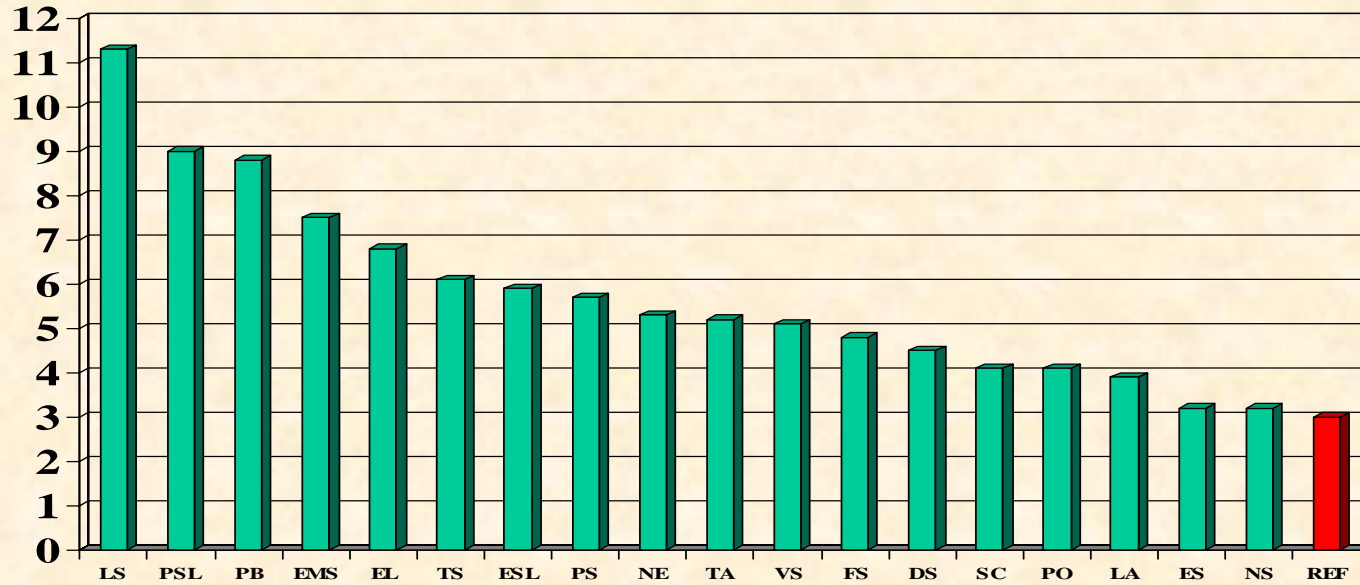
CROMOGENIA-UNITS, S.A.

# COMPARATIVO SOLIDECEZ TEMPERATURA

**Peor**

- LS
- PSL
- PB
- EMS
- EL

A b\*



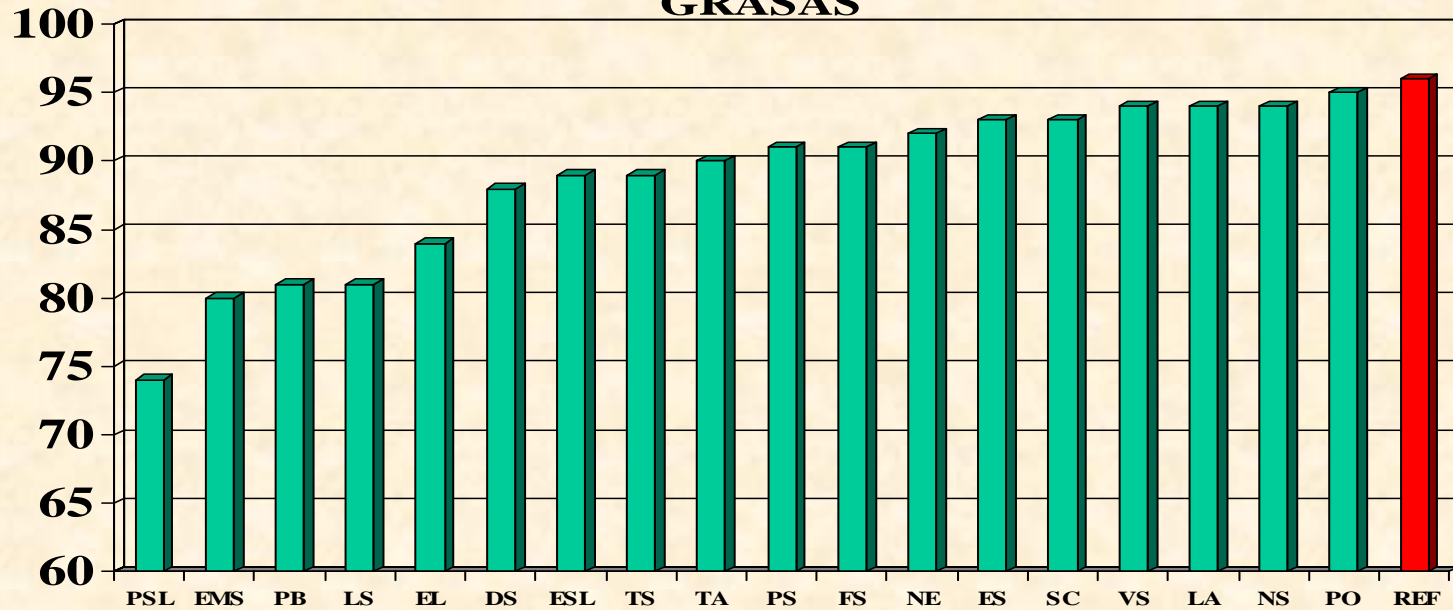
**Mejor**

- NS
- ES
- LA
- PO
- SC

## GRASAS

- PSL
- EMS
- PB
- LS
- EL

Tc(°C)



## GRASAS

- PO
- NS
- LA
- VS
- SC-ES



## NORMA IUC-8

De las probetas de piel que han sido sometidas al test de calor (90° C durante 48 horas), se valoran Colorimetricamente, mediante el reactivo difenilcarbazida y se compara con disoluciones patron de dicromato potásico.

-Este metodo es fiable en pieles SIN TINTAR.

-Se consideran “Valores fiables”, cuando las cantidades son mayores de 3 p.p.m.

**SOLIDEZ A LA TEMPERATURA**  
**(FORMACIÓN DE CROMO SEIS)**  
**(Despues del tratamiento en estufa)**



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

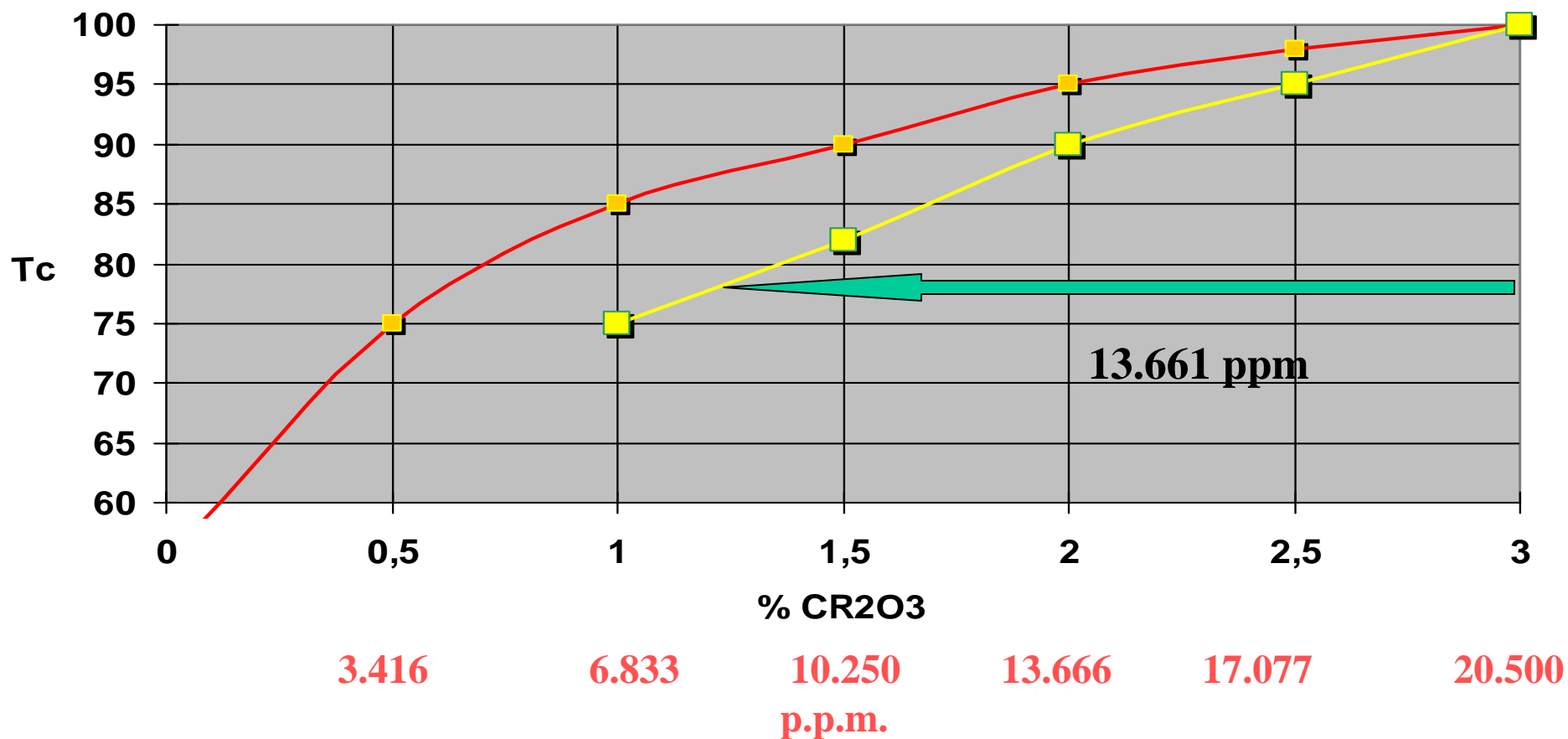
**TODOS LOS TROZOS DE PIEL DAN VALORES**  
**MENORES DE 3 ppm**

# VALORACIÓN CUALITATIVA ENTRE LA DISMINUCIÓN DEL Tc Y LA FORMACIÓN DE CROMO (VI)



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

—■— Curtición —■— Descurtición



Bowes, Davies; J.S.L.T.C; Vol 31; 236, 1947

**-¿Dónde está el Cromo procedente de la DESCURTICIÓN , que NO APARECE como CROMO SEIS?**

**-Las reacciones OXIDATIVAS que se generan,solo son capaces (incluso en las Grasas más oxidables) de eliminar parte del CROMO CURTIENTE,rompiendo enlaces cromo-colageno,pero NO DE OXIDARLO A CROMO SEIS.**

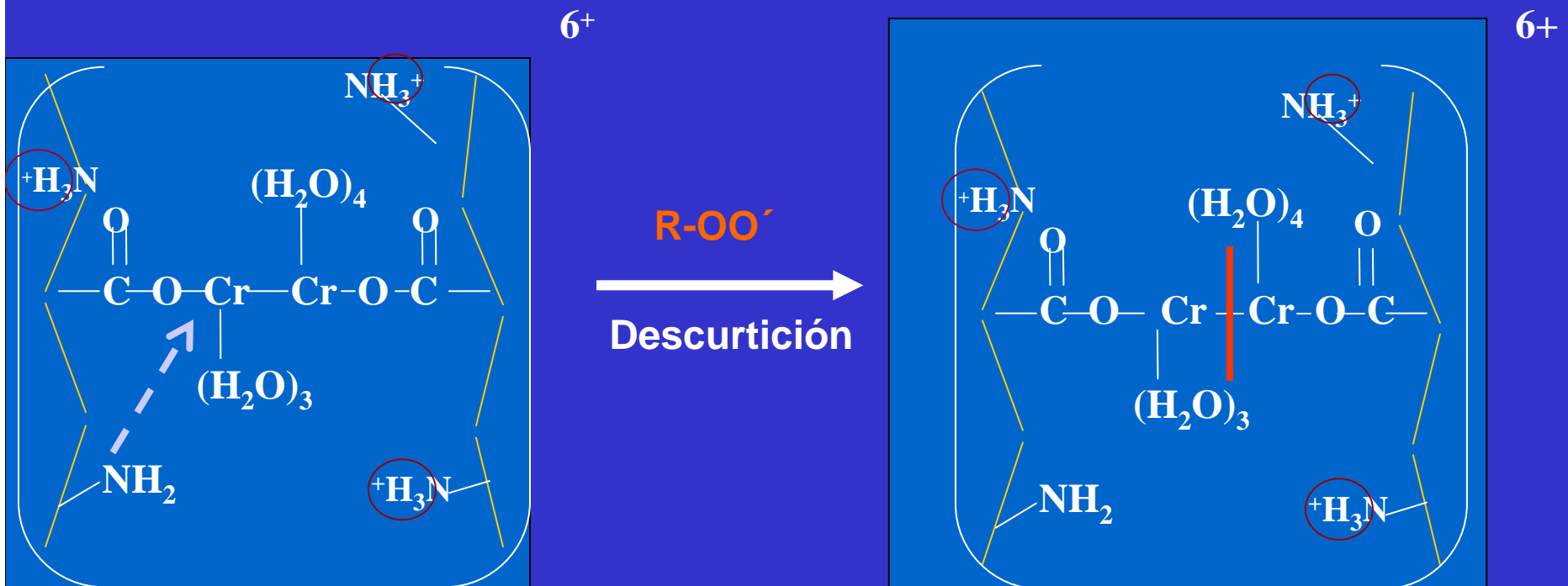
**-El mecanismo de DESCURTICIÓN,podría estar relacionado con la fuerte afinidad de la acroleína y grupos cetónicos con la LISINA, (es la base de la curtición “al aceite”),dando lugar a un desplazamiento del cromo por enlaces con acroleína de típico color amarillo.**

## MECANISMO II



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

-Ruptura de los enlaces del cromo con el colageno,prduciendose una **BAJADA DE LA TEMPERATURA DE CONTRACCIÓN** y una **DESCURTICIÓN**





## VALORACIÓN DE LA CAPACIDAD DE AUTOIGNICIÓN

-Se cortan las probetas de  $1 \text{ cm}^2$ , de los trozos que han sido sometidos al test de calor ( $90^\circ \text{ C}$  durante 48 horas).

-Las probetas se sumergen en agua, hasta conseguir una inmersión total, a continuación mediante papel de filtro se elimina el agua sobrante; y se colocan en el Calorimetro Diferencial de Barrido (DSC 821) con capsula 40 L de aluminio cerrada.

El ensayo se realiza con un programa de temperatura de 20 a  $120^\circ \text{ C}$  y con un gradiente de  $5^\circ \text{ C/min}$ .

La curva ofrece un punto de Inflexión en el cual tiene lugar la

**“TEMPERATURA DE DESNATURALIZACIÓN DE LA PIEL”**

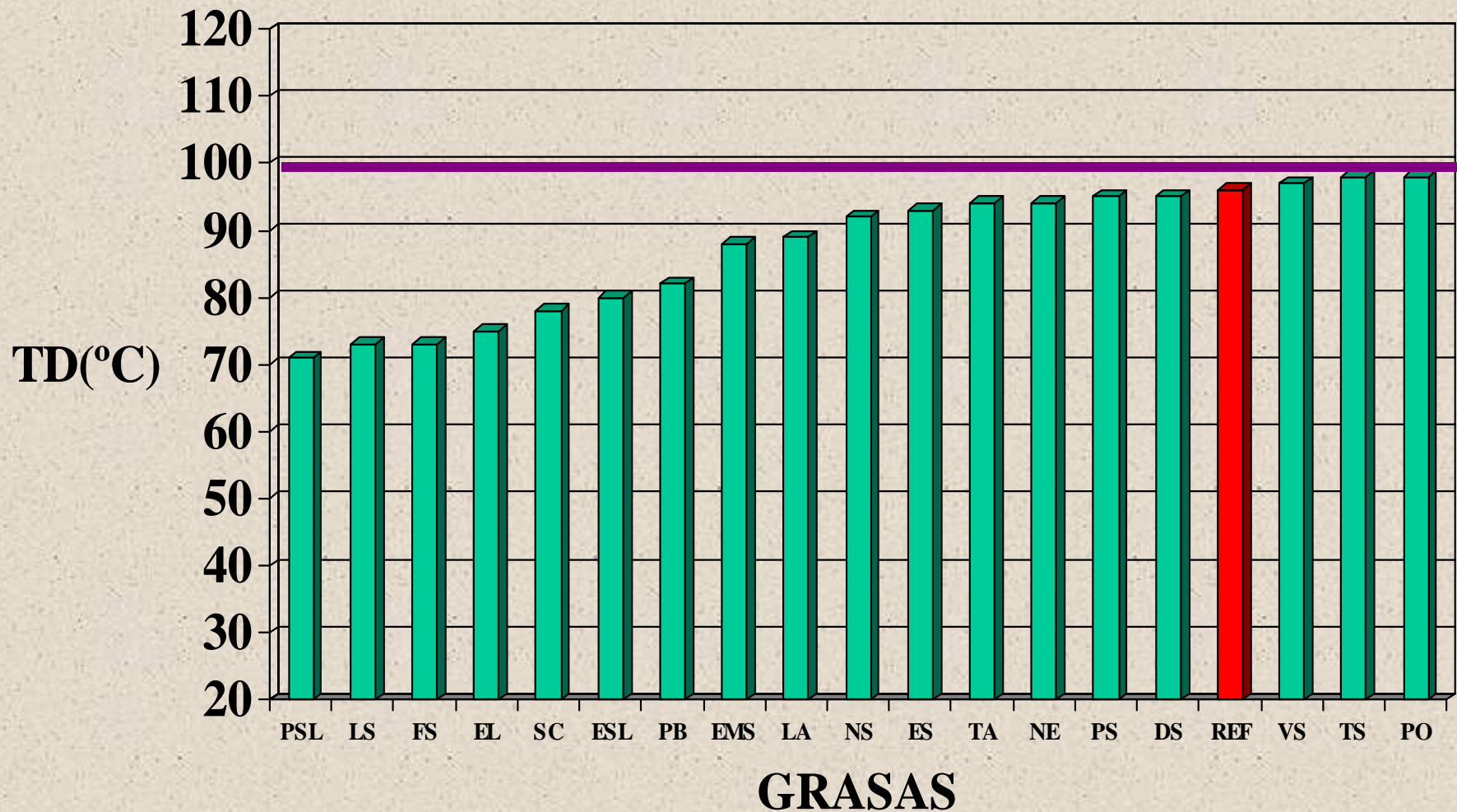
# SOLIDEZ A LA TEMPERATURA

*(TEMPERATURA DE DESNATURALIZACION)*

(Despues del tratamiento en estufa)



CROMOGENIA-UNITS, S.A.





CROMOGENIA-UNITS, S.A.

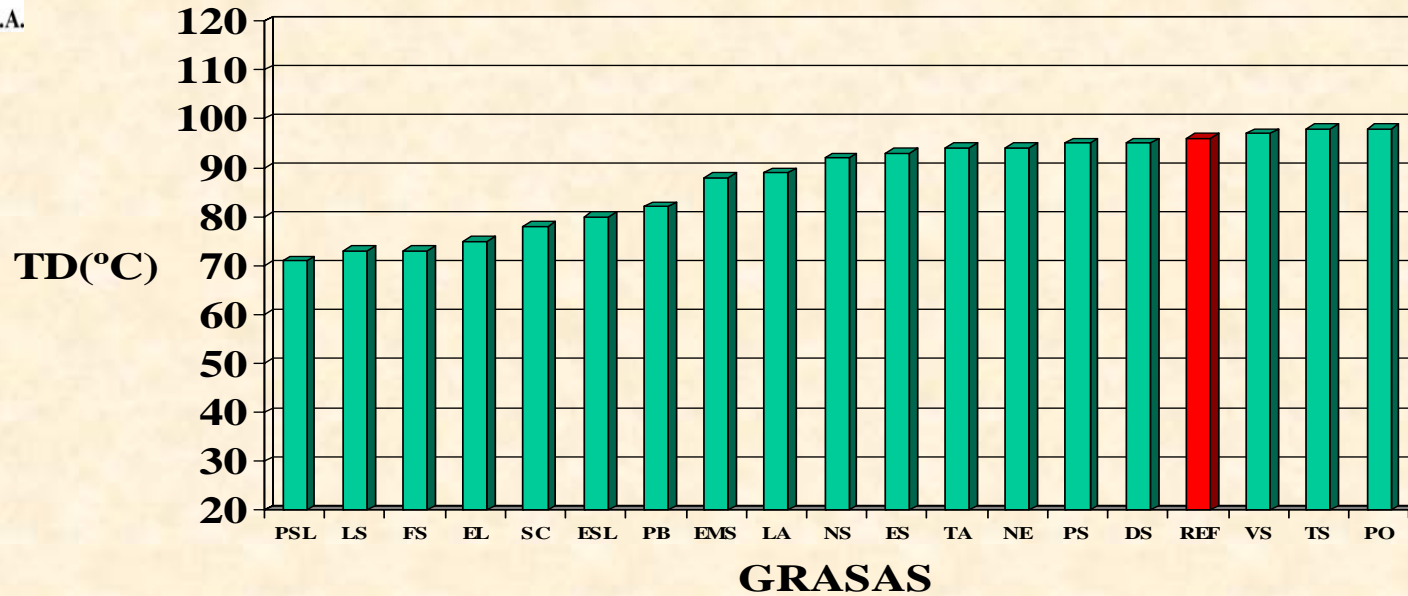
PSL

LS

FS

EL

# COMPARATIVO SOLIDECES TEMPERATURA Mejor



PO

TS

VS

DS

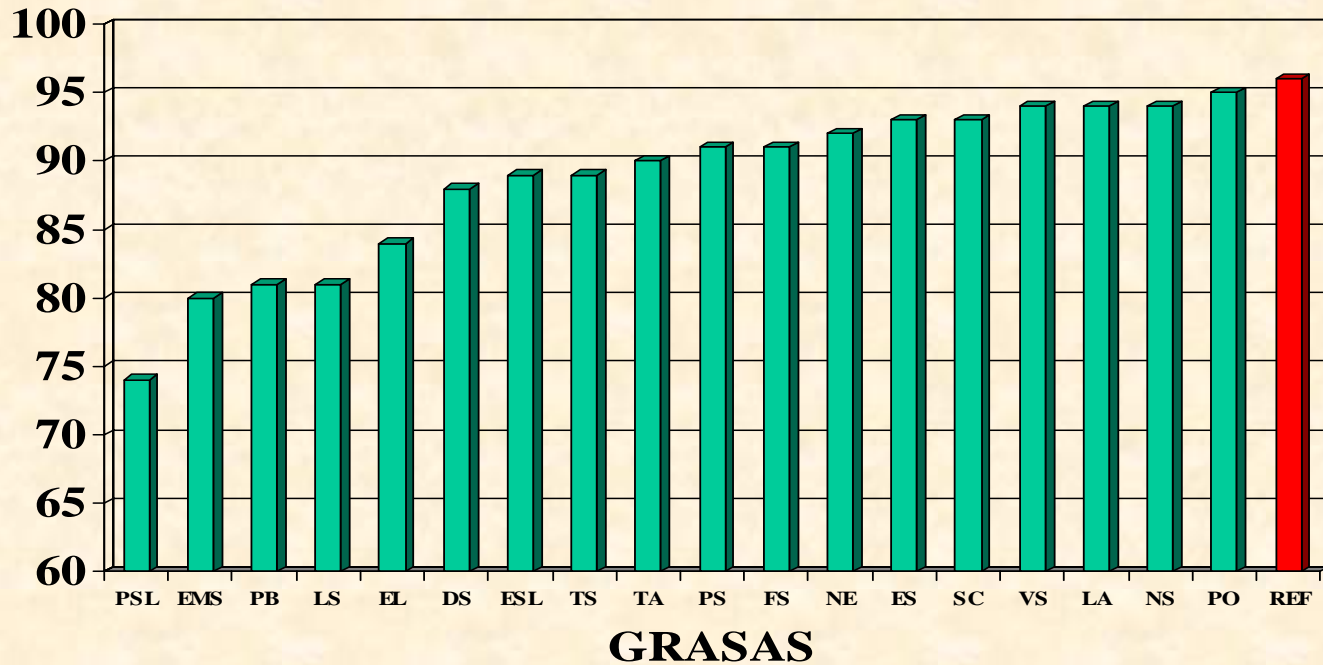
PSL

EMS

PB

LS

Tc(°C)



PO

NS

LA

VS



## VALORACIÓN DEL OLOR

Se corta una Probeta de 8 cms de diametro,se introduce en una capsula de cristal cerrada y se coloca en estufa durante:

48 horas a 90° C

Se sacan las probetas de la estufa,se abren y se huelen por tres personas,las cuales hacen una valoración entre 1 (minimo) a 3 (maximo).

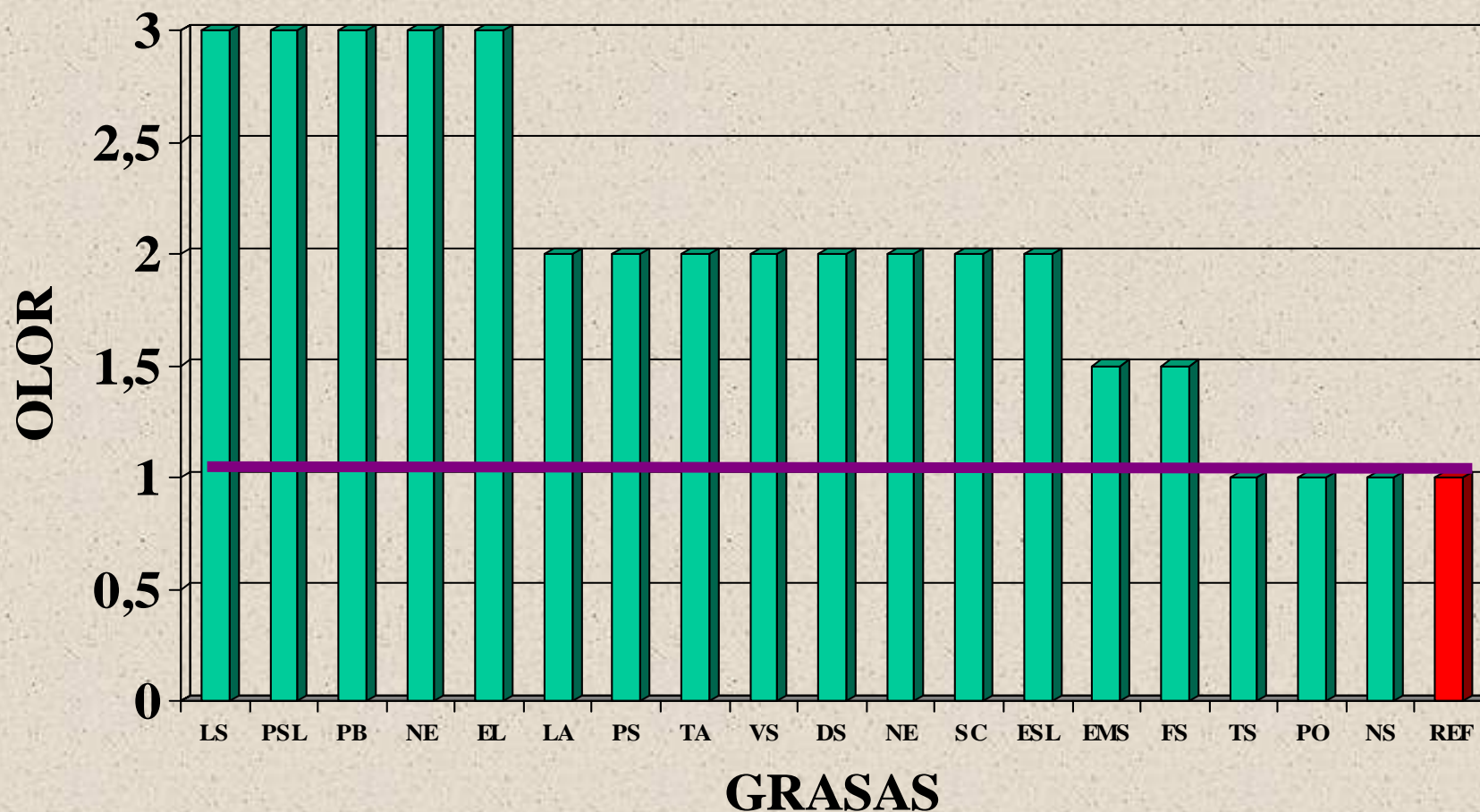
# SOLIDEZ A LA TEMPERATURA

(*OLOR*) Escala 1-3 menos a más

(Después del tratamiento en estufa)



CROMOGENIA-UNITS, S.A.



# VALORACIÓN DE AREA SUPERFICIAL



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

**1-Se cortan probetas de 10 x 10 cms**

**2-Se someten a tratamiento de Temperatura (90°C durante 48 horas)**

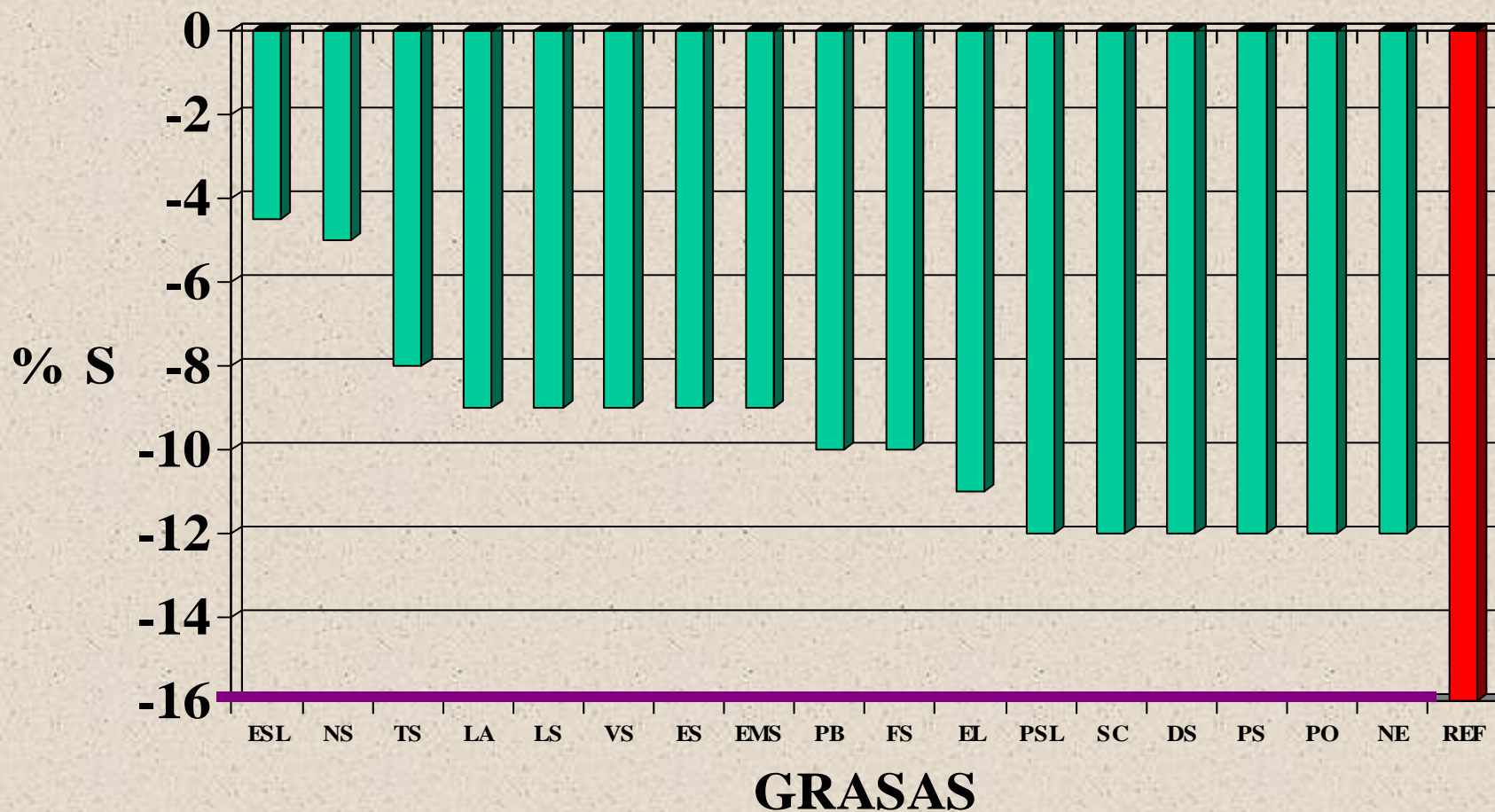
**3-Se acondicionan 24 horas a 22°C y 65% HR**

**4-Se mide la superficie**



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

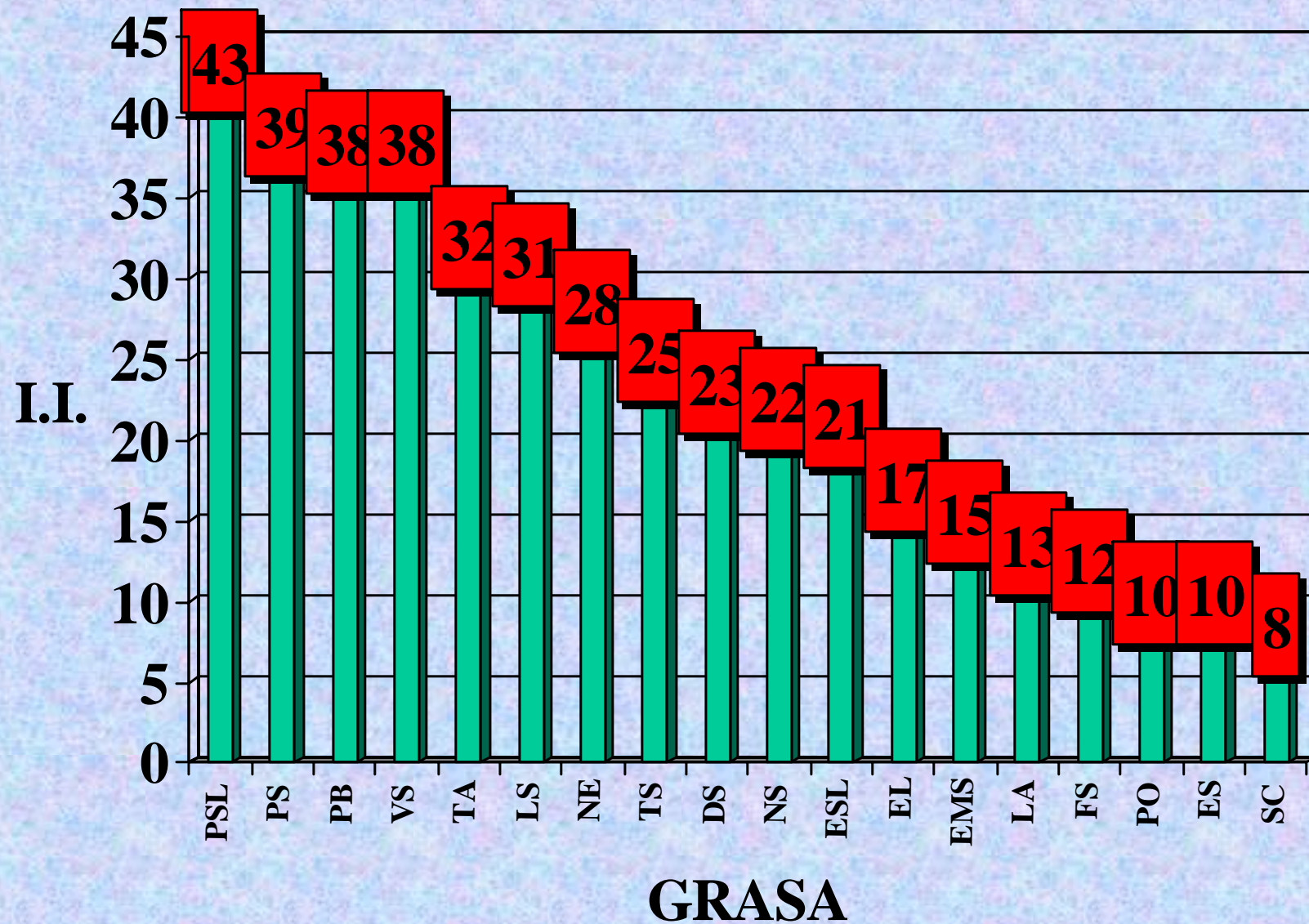
# SOLIDEZ A LA TEMPERATURA (VARIACIÓN DE AREA SUPERFICIAL) (Despues del tratamiento en estufa)



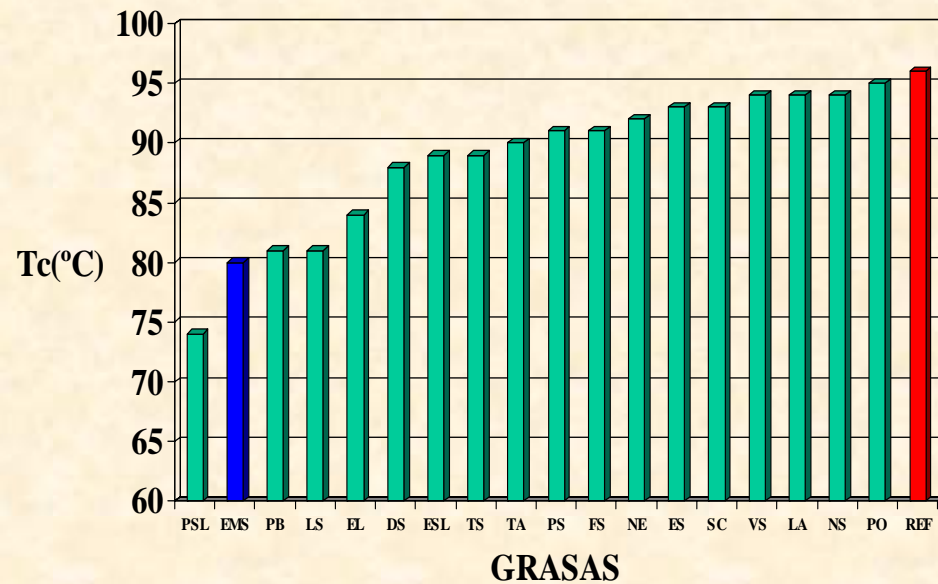
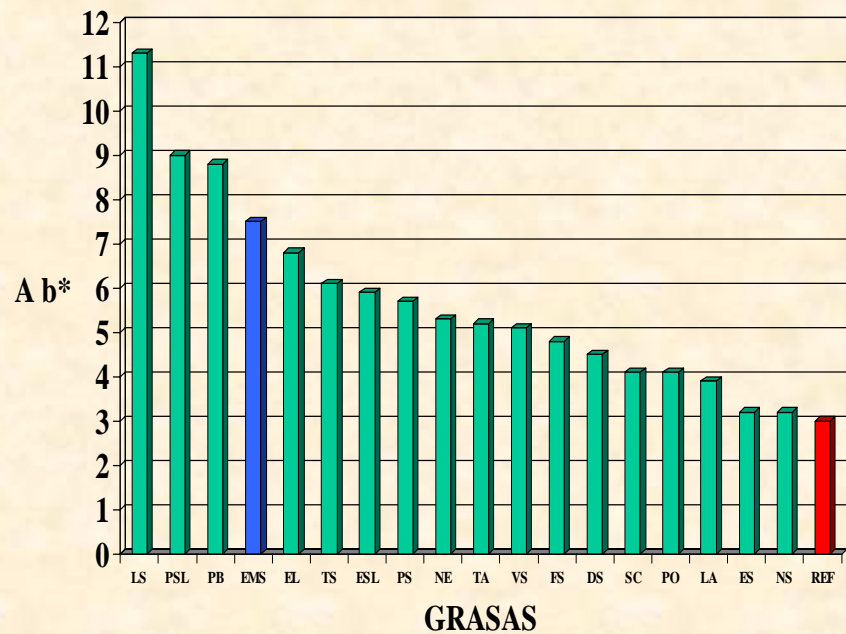
# INDICE DE IODO DE LAS GRASAS



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

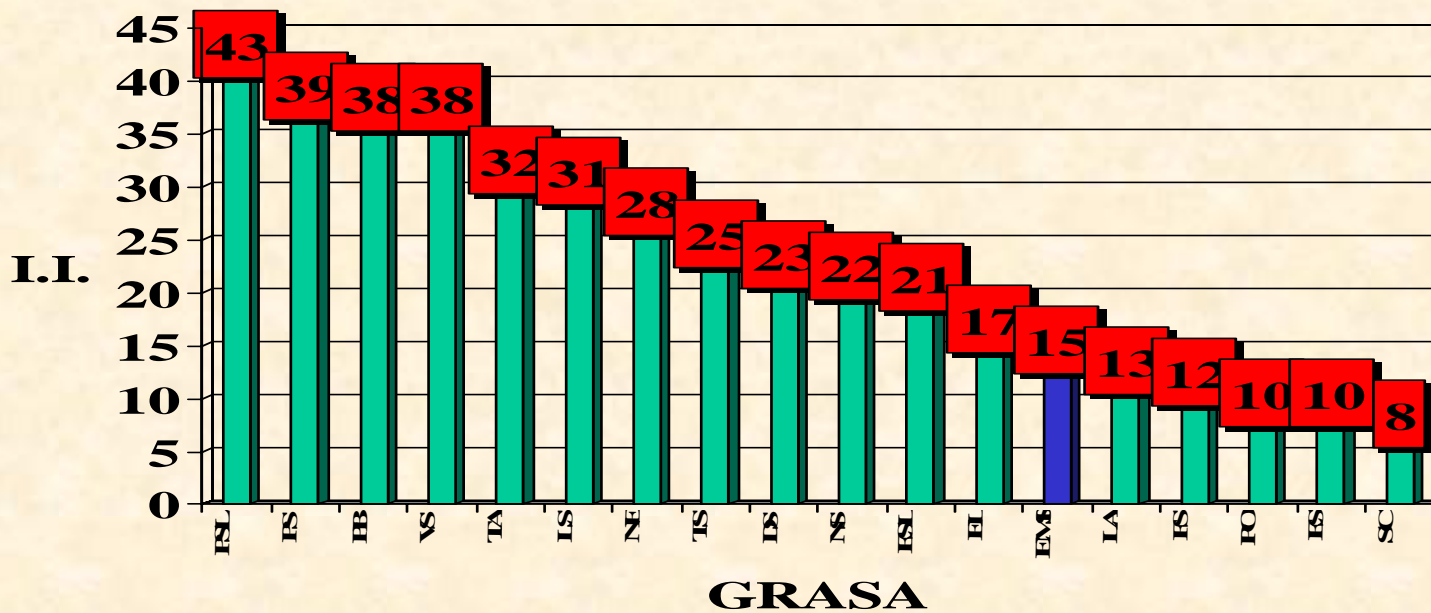


# COMPARATIVO SOLIDEZ TEMPERATURA-INDICE DE IODO



PSL

PB



ES

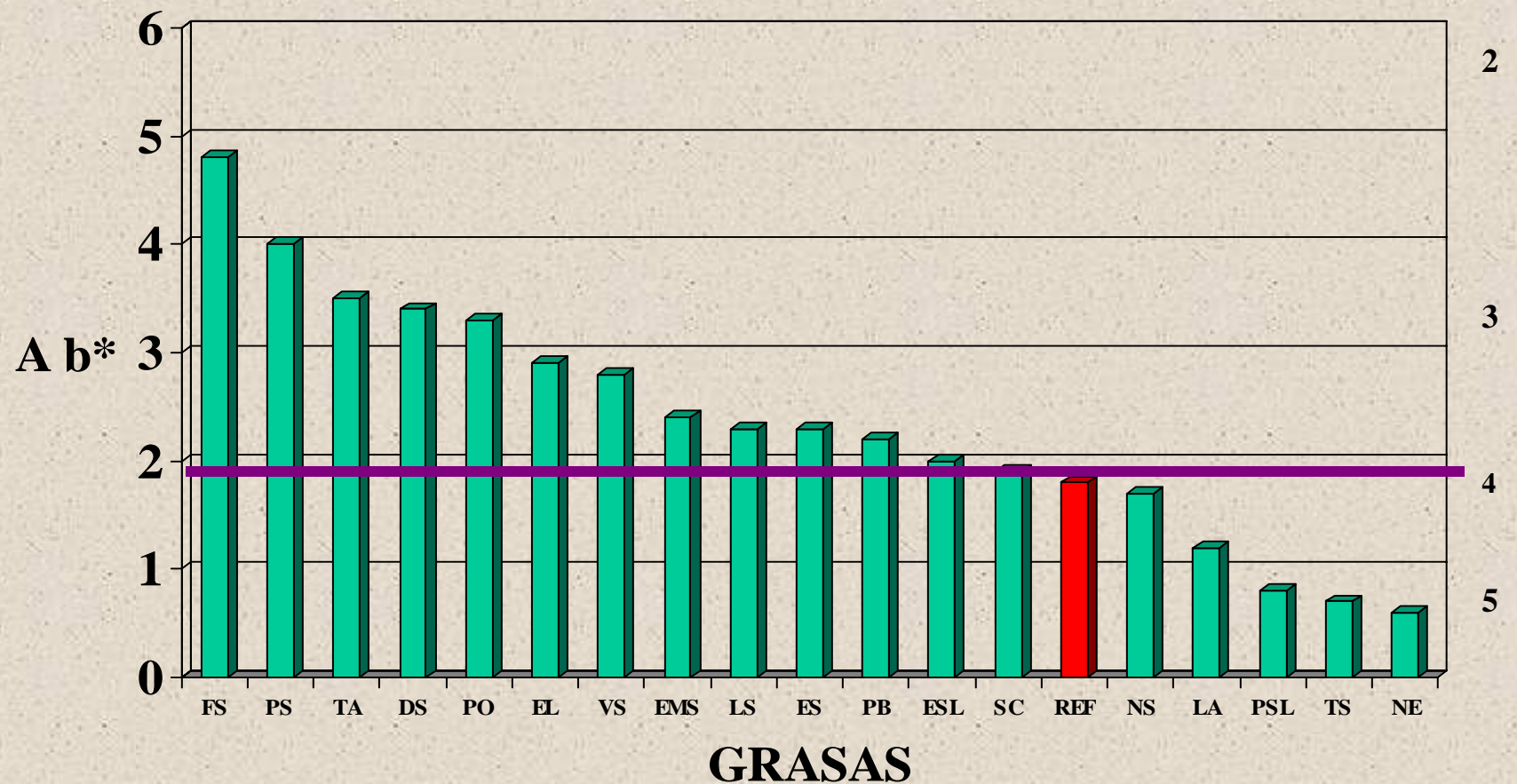
PO

# SOLIDEZ A LA LUZ (AMARILLEAMIENTO) (Despues del tratamiento U.V.)



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

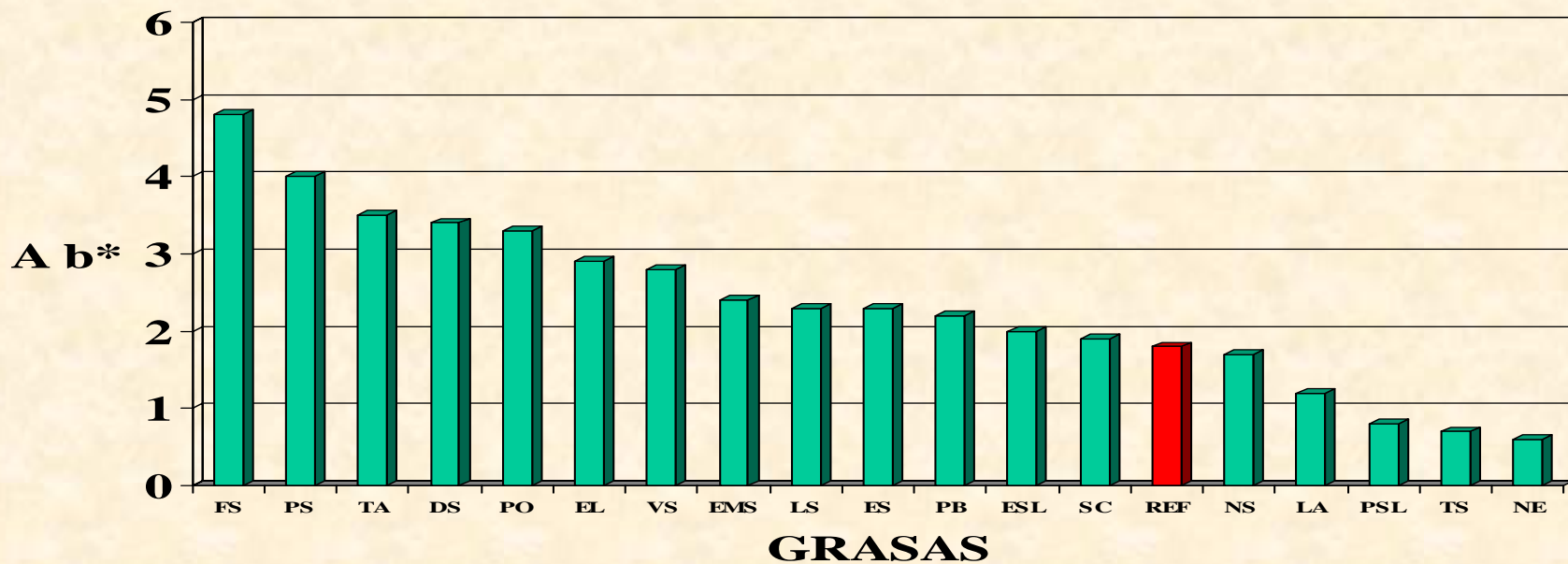
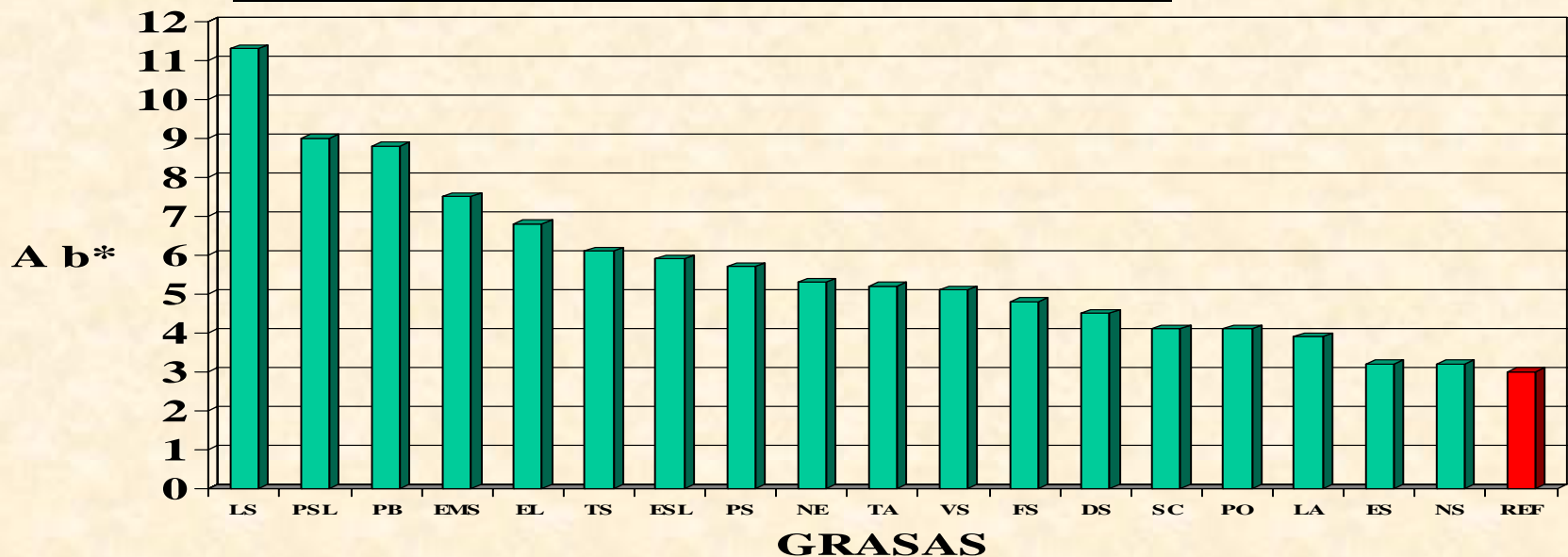
Esc. Azules





CROMOGENIA-UNITS, S.A.

# COMPARATIVO SOLIDECES TEMPERATURA-LUZ (AMARILLEAMIENTO)

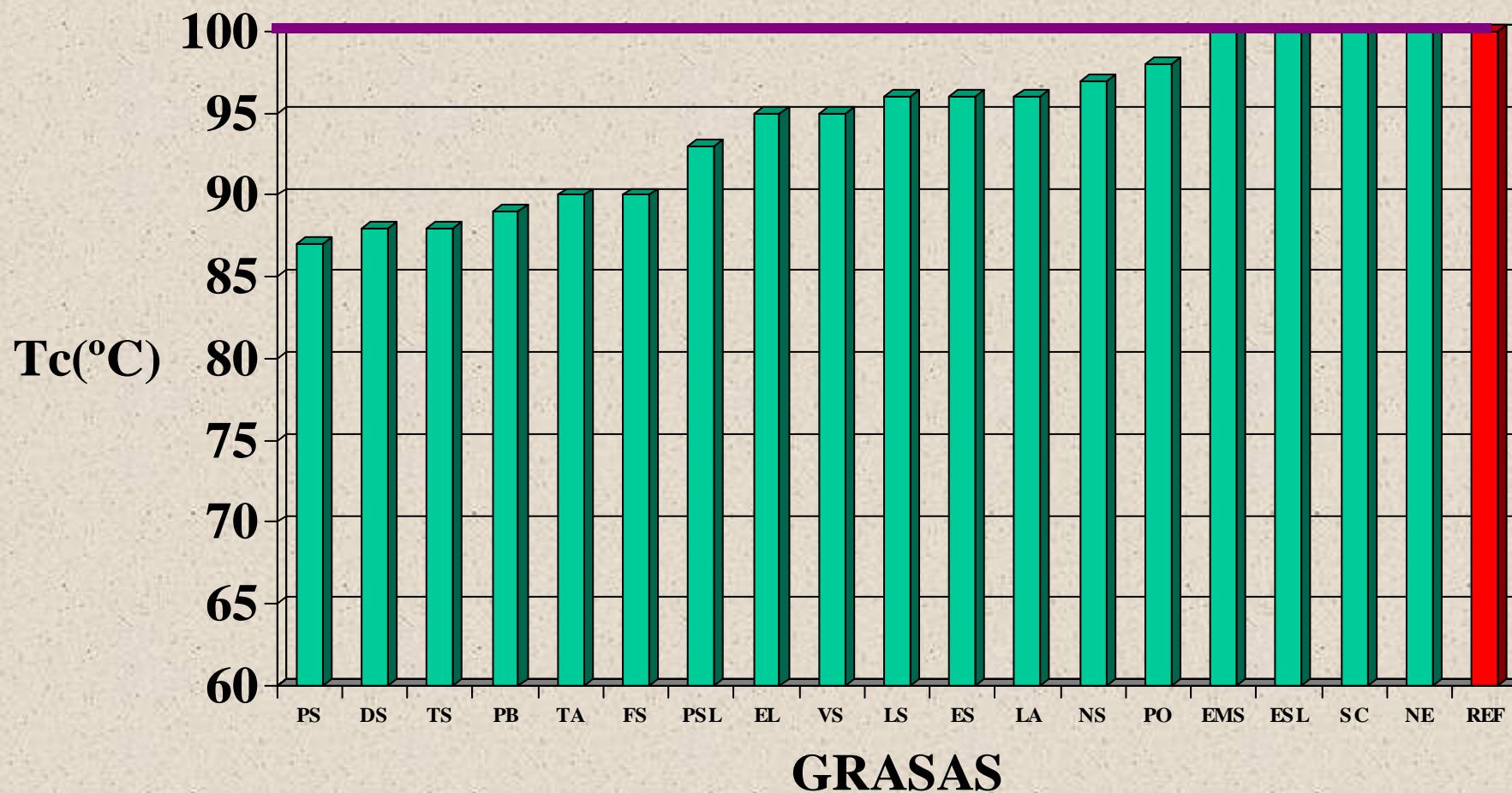


# SOLIDEZ A LA LUZ (DESCURTICIÓN)

TEMPERATURA DE CONTRACCIÓN  
(Despues del tratamiento U.V.)



CROMOGENIA-UNITS, S.A.





CROMOGENIA-UNITS, S.A.

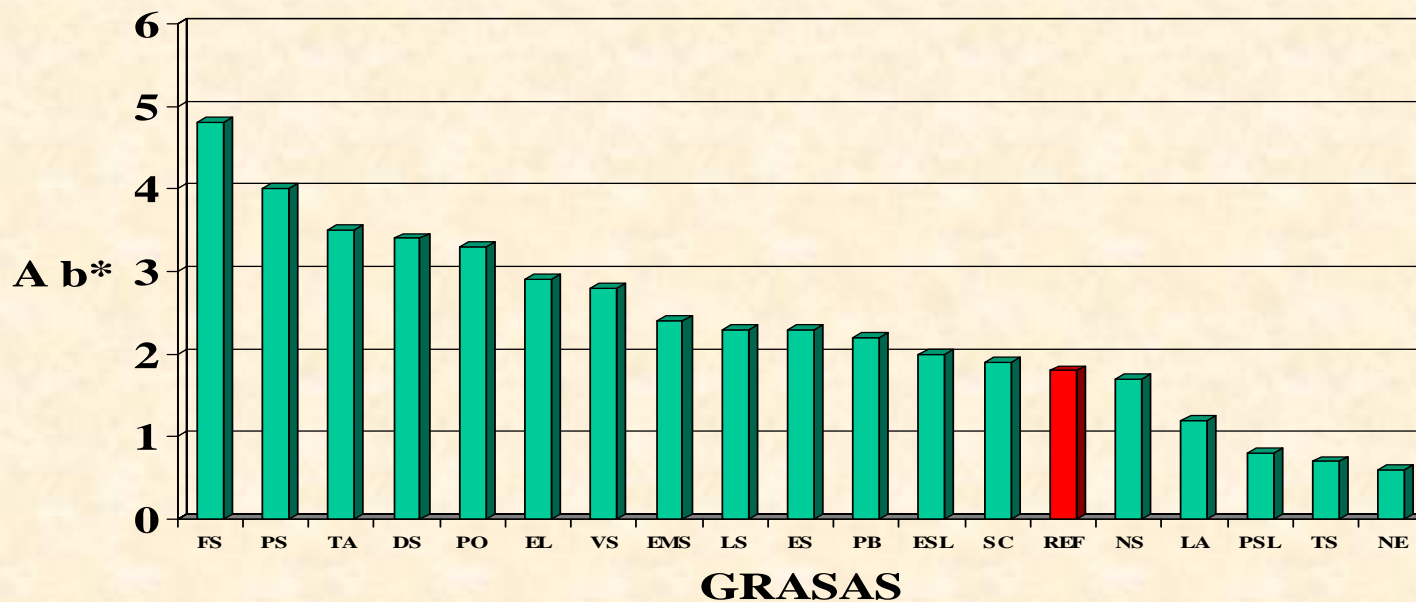
# COMPARATIVO SOLIDECES LUZ

**Peor**

FS  
PS  
TA  
DS  
PD

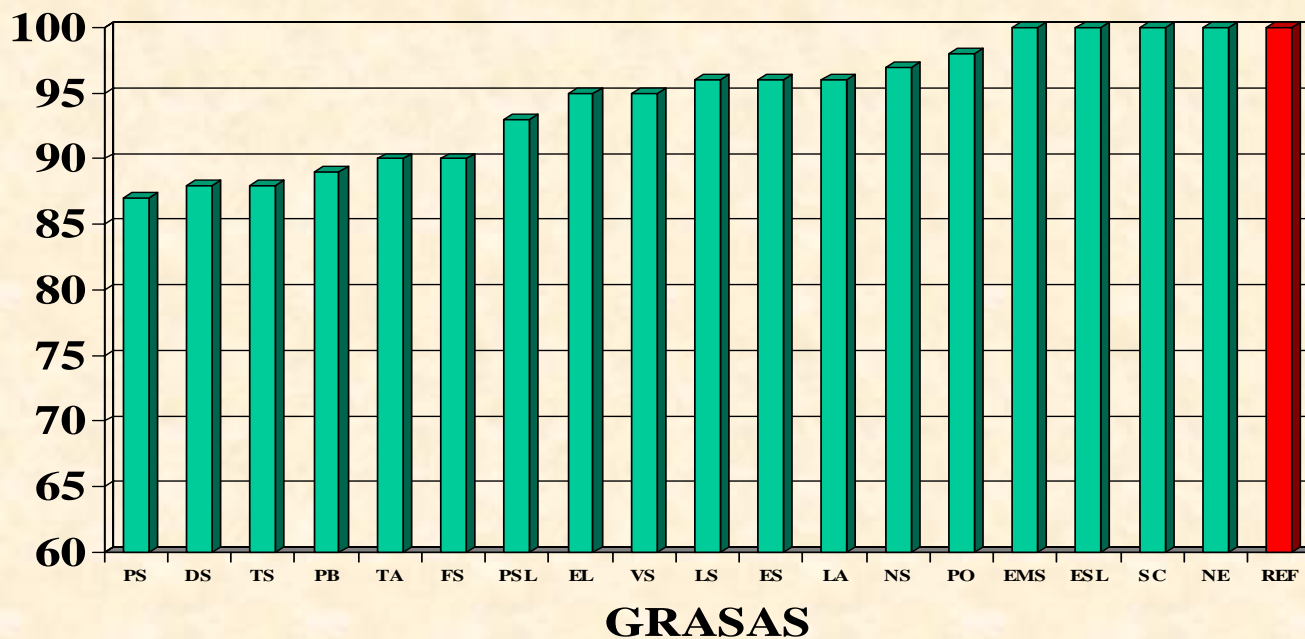
**Mejor**

NE  
TS  
PSL  
LA  
NS



PS  
DS  
TS  
PB  
TA-FS  
Tc(°C)

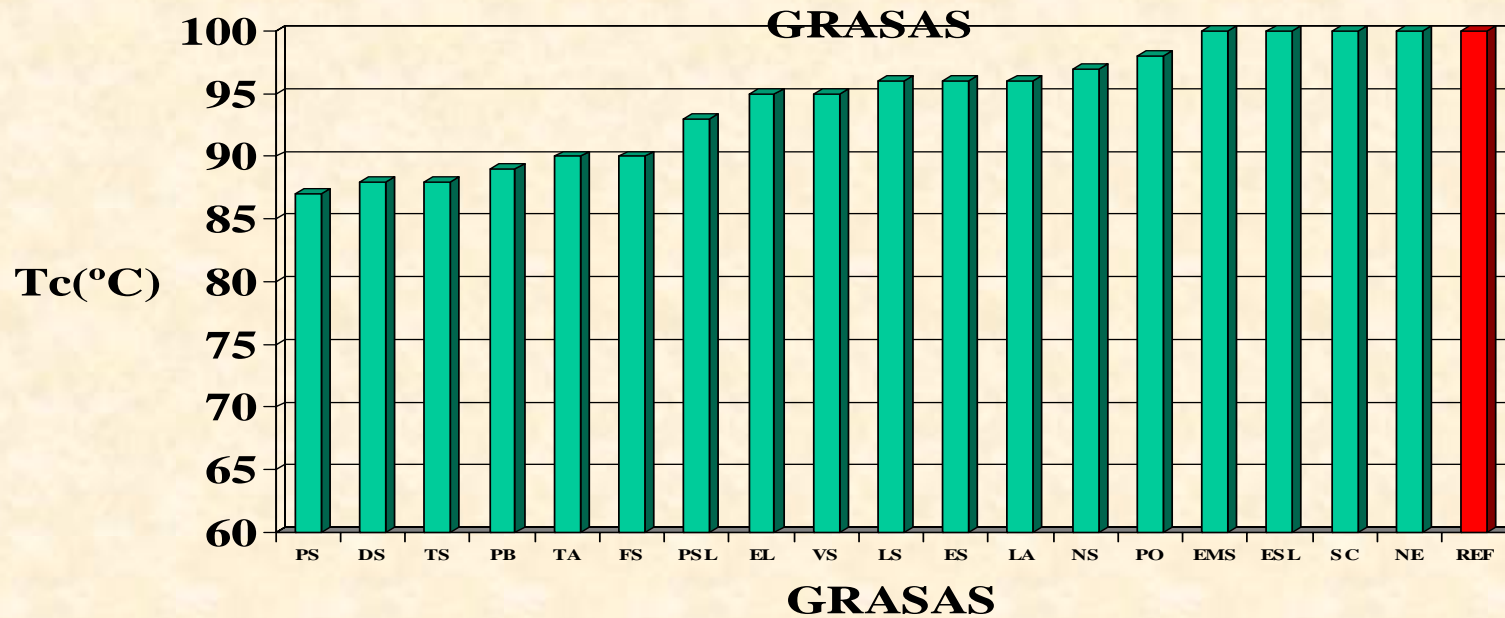
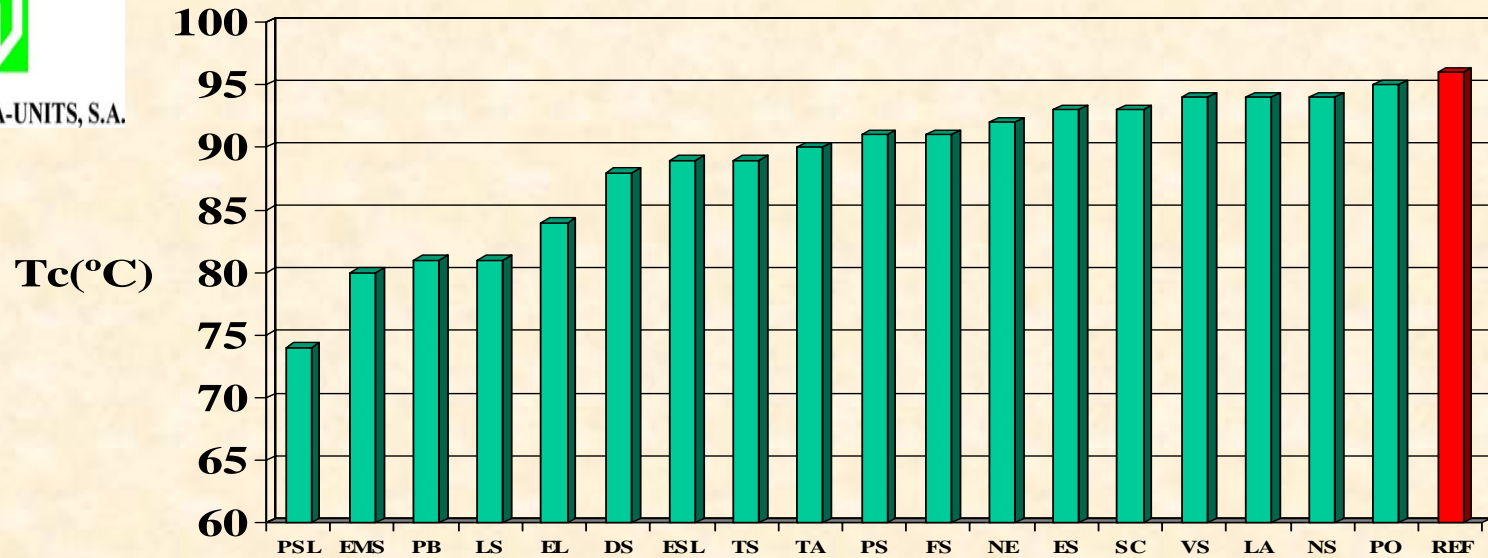
NE  
SC  
ESL  
EMS  
PO



# COMPARATIVO SOLIDECES TEMPERATURA-LUZ (DESCURTICIÓN)



CROMOGENIA-UNITS, S.A.



# SOLIDEZ A LA LUZ



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

**AREA SUPERFICIAL:  
EN NINGUNA DE LAS GRASAS HAY DISMINUCIÓN**

**OLOR:  
EN NINGUNA DE LAS GRASAS SE APRECIA OLOR**

**FORMACIÓN DE CROMO SEIS:  
NINGUNA DE LAS GRASAS DA VALORES  $>0,5$  p.p.m.**



# INFLUENCIA DE LOS ANTIOXIDANTES

CROMOGENIA-UNITS, S.A.

(0,5% REFERIDO A PESO DE GRASA)

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



## INFLUENCIA DE LA RECURTICIÓN CON CROMO EN LA SOLIDEZ A LA TEMPERATURA:

-AMARILLEAMIENTO

-DESCURTICIÓN

-FORMACIÓN DE CROMO SEIS



## FORMULA APLICADA n° 2

### Dosis sobre peso W.B.

#### LAVADO

200% Agua a 30° C

0,2% Acido acetico

0,2% Tensioactivo no ionico.....Rodar 30 min Vaciar baño

#### RECURTICIÓN

100% Agua a 35° C

4% Sal de Cromo 33 °Sch.....Rodar 45 min

2% Formiato sódico.....Rodar 60 min..pH=4,1.Vaciar baño

Lavar 10 min

#### NEUTRALIZACIÓN

100% Agua a 30° C

2 % Formiato sódico.....Rodar 15 min

1 % Bicarbonato sódico.....Rodar 60 min....pH=5,5

Vaciar baño y lavar 10 min

#### ENGRASE

100% Agua a 60° C

15% GRASA.....Rodar 60 min

1,5% Acido fórmico.....Rodar 60 min

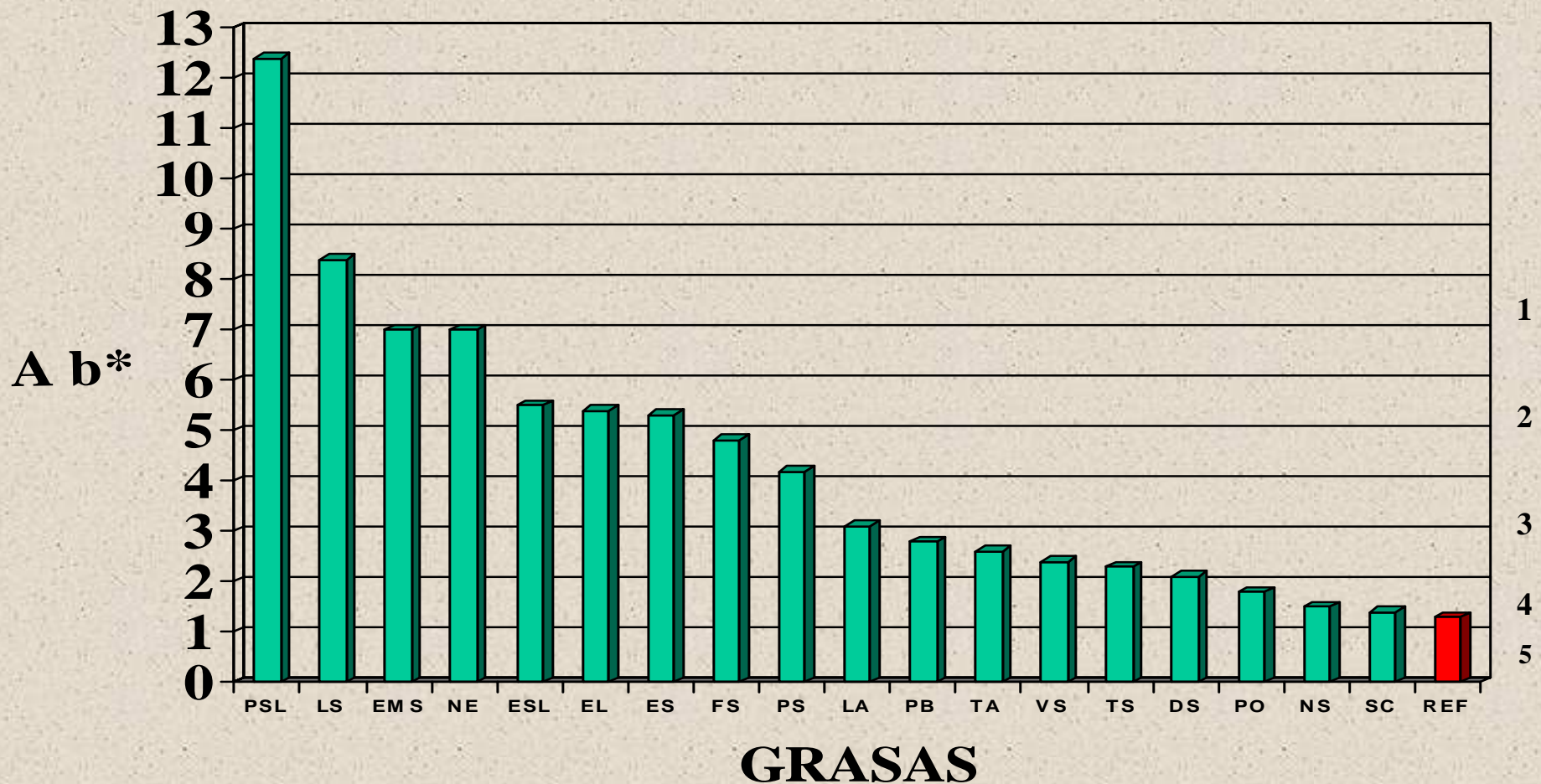
Ajustar los pH=3,8.....Vaciar baño y lavar 10 min



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

# SOLIDEZ A LA TEMPERATURA (Recurtidas) (AMARILLEAMIENTO) (Despues del tratamiento en estufa)

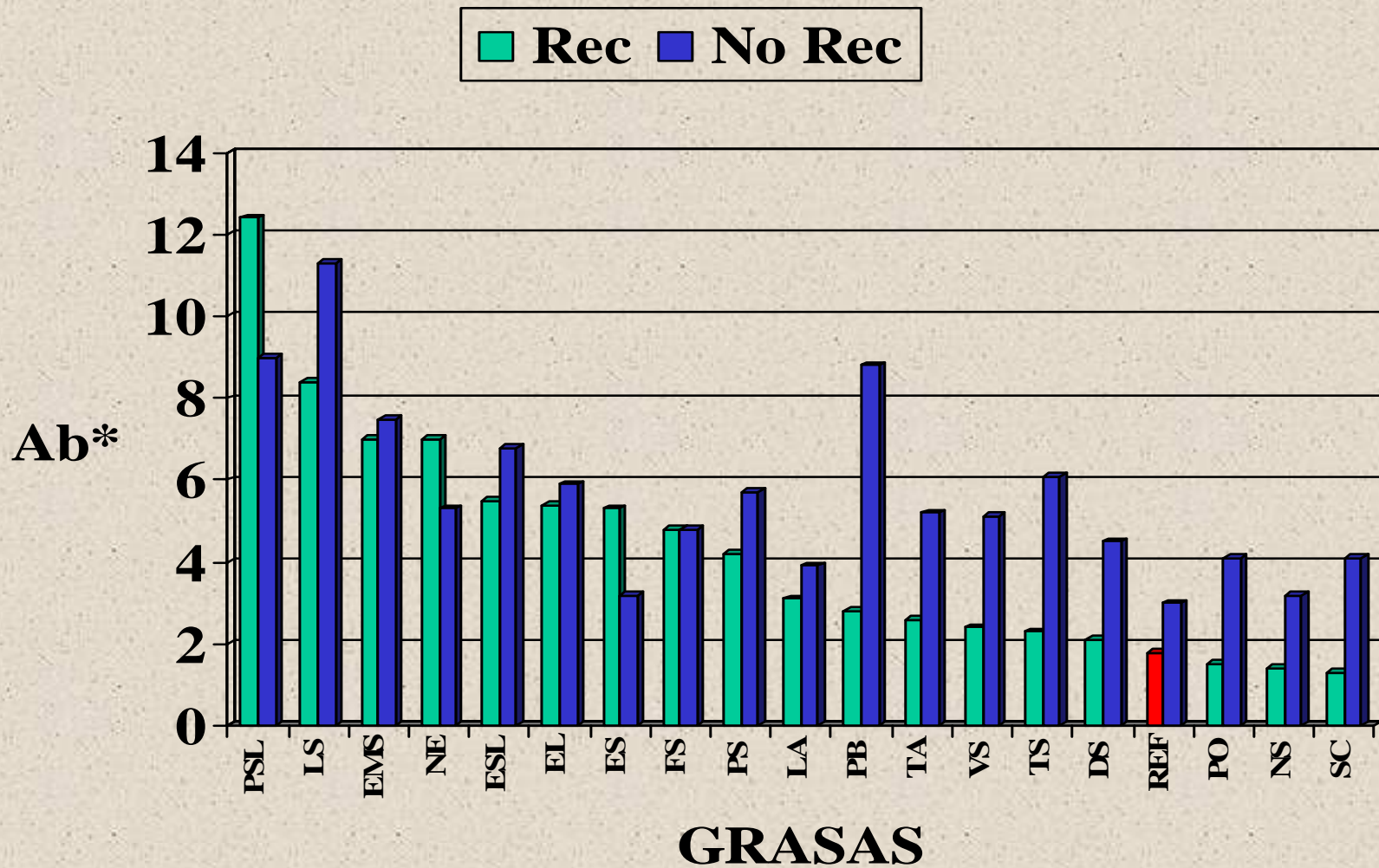
Esc. Azules



# SOLIDEZ A LA TEMPERATURA ( Comparativa) (AMARILLEAMIENTO) (Despues de tratamiento en estufa)



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

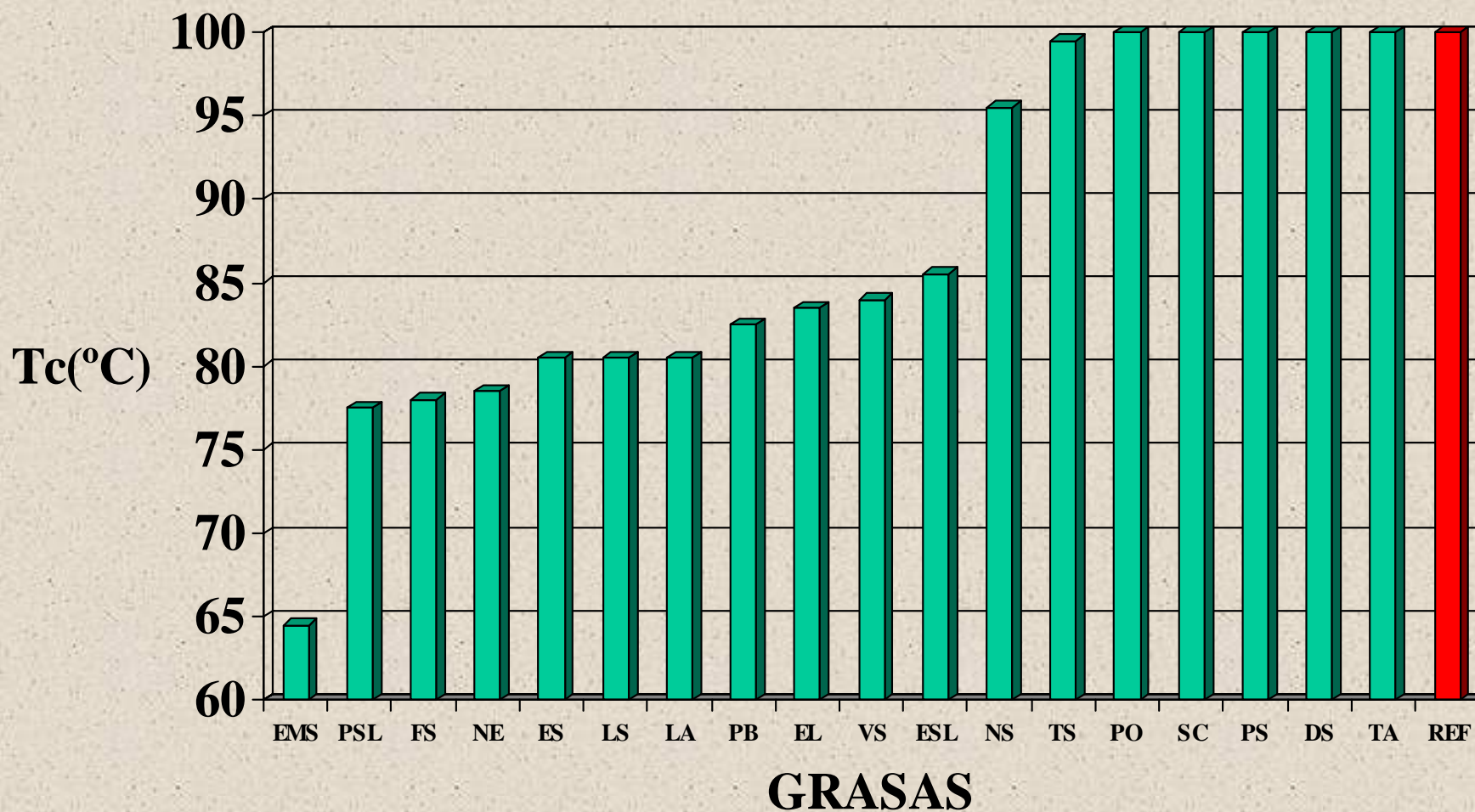


# SOLIDEZ A LA TEMPERATURA (Recurtidas) (DESCURTICIÓN)

(Despues de trtamiento en estufa)

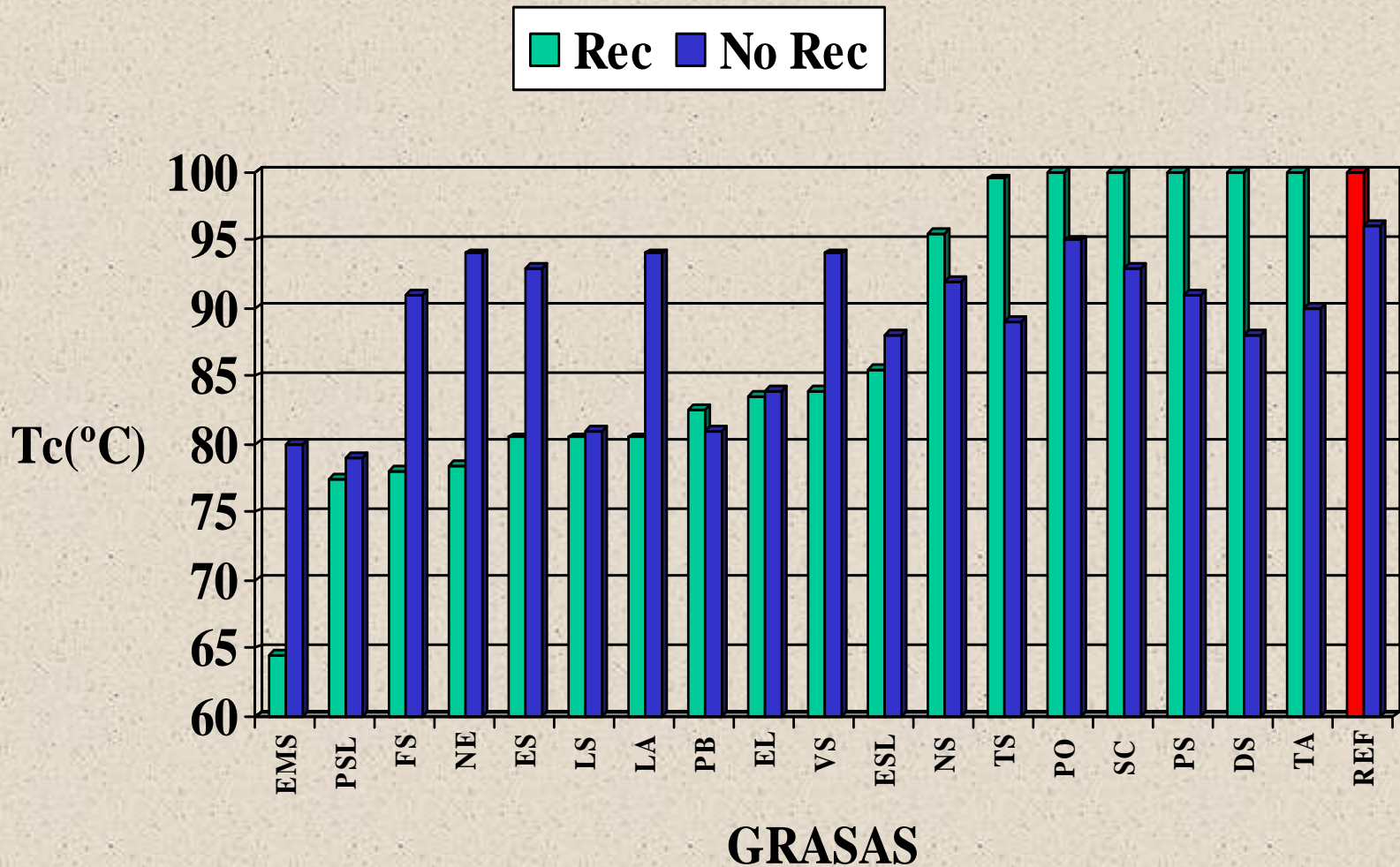


CROMOGENIA-UNITS, S.A.

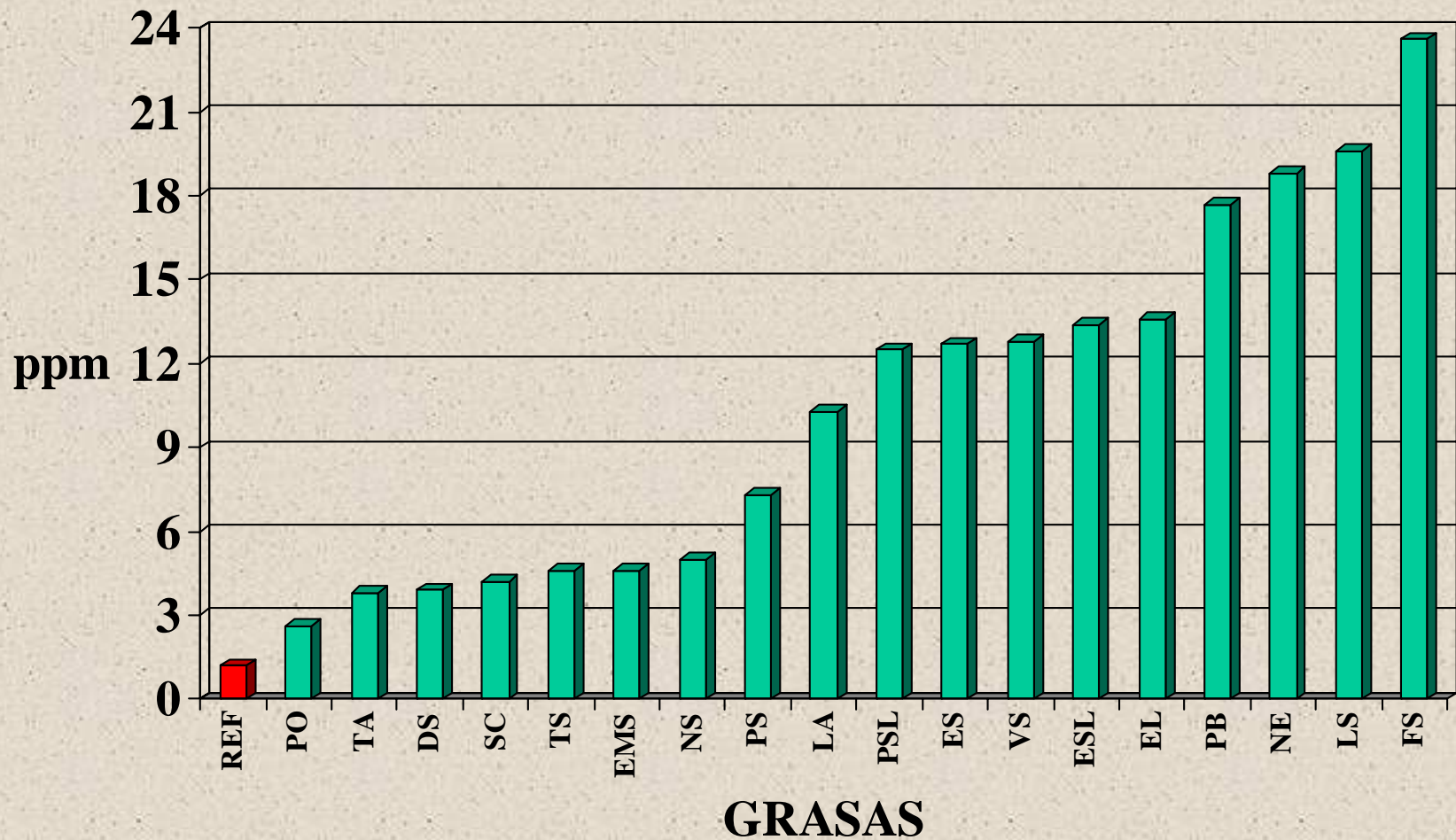


# SOLIDEZ A LA TEMPERATURA (Comparativa) (DESCURTICIÓN)

(Despues de tratamiento en estufa)



# SOLIDEZ A LA TEMPERATURA (Recurtidas) FORMACIÓN DE CROMO SEIS (Despues del tratamiento en estufa)





-En una segunda fase, el  $\text{Cr}^{3+}$ ; procedente de la descurtición y/o juntamente con el  $\text{Cr}^{3+}$ , procedente de la RECURTICION, que está ligado con enlaces menos fuertes e incluso sin fijar es oxidado a  $\text{Cr}^{6+}$ .



R-OO.

## FORMACIÓN DE CROMO SEIS

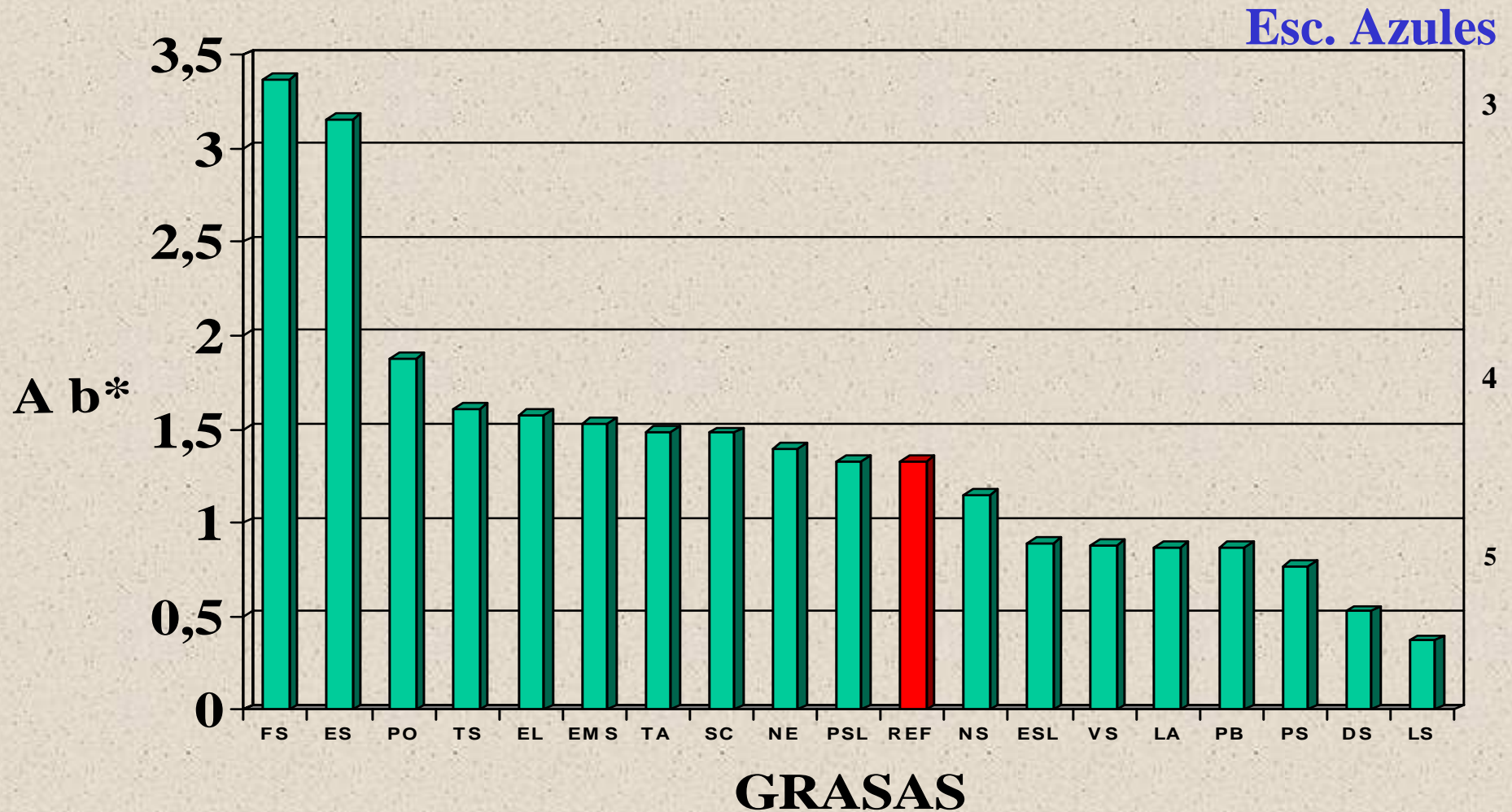
# SOLIDEZ A LA LUZ

(Recurtidas) (AMARILLEAMIENTO)

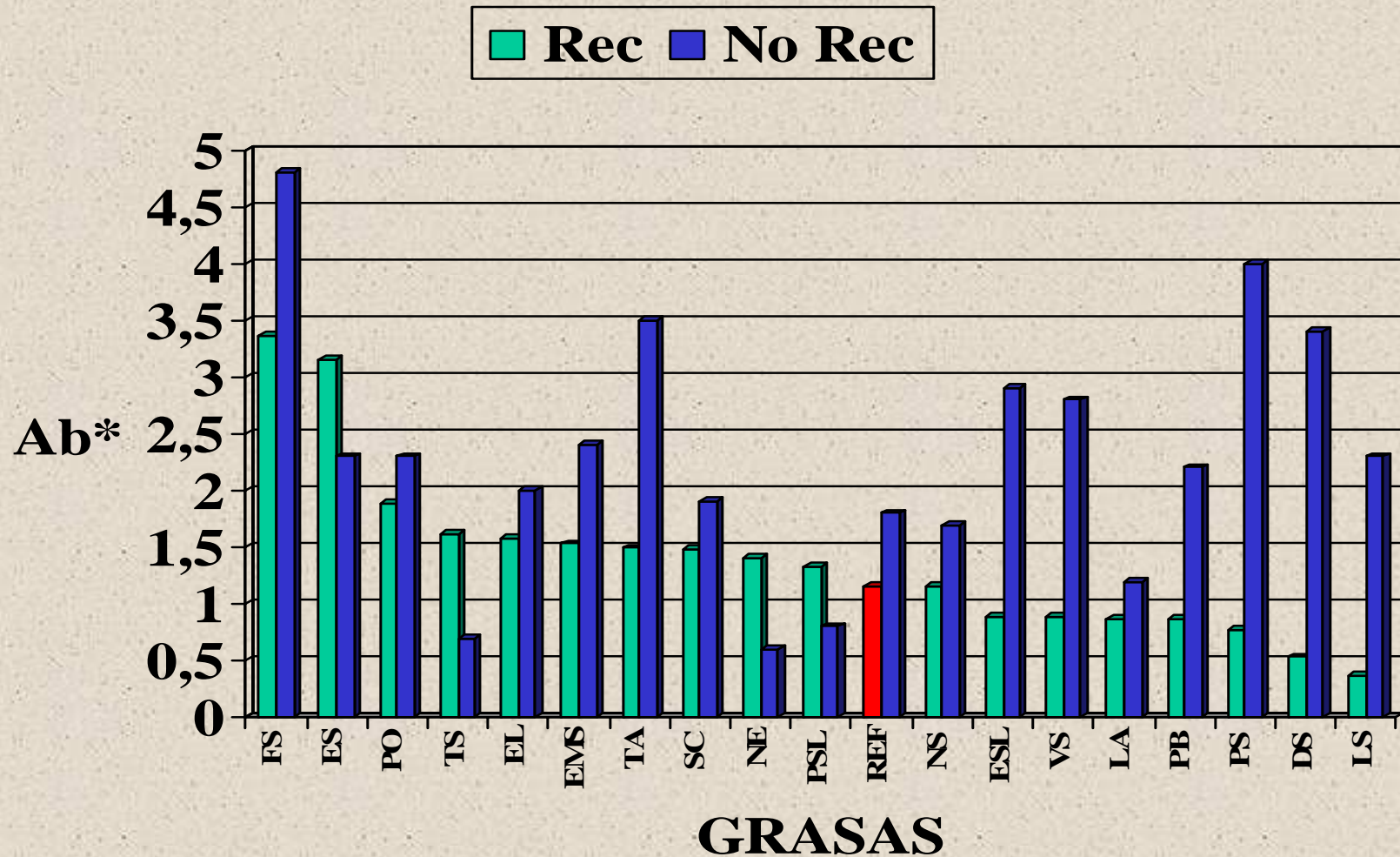
(Despues de tratamiento U.V.)



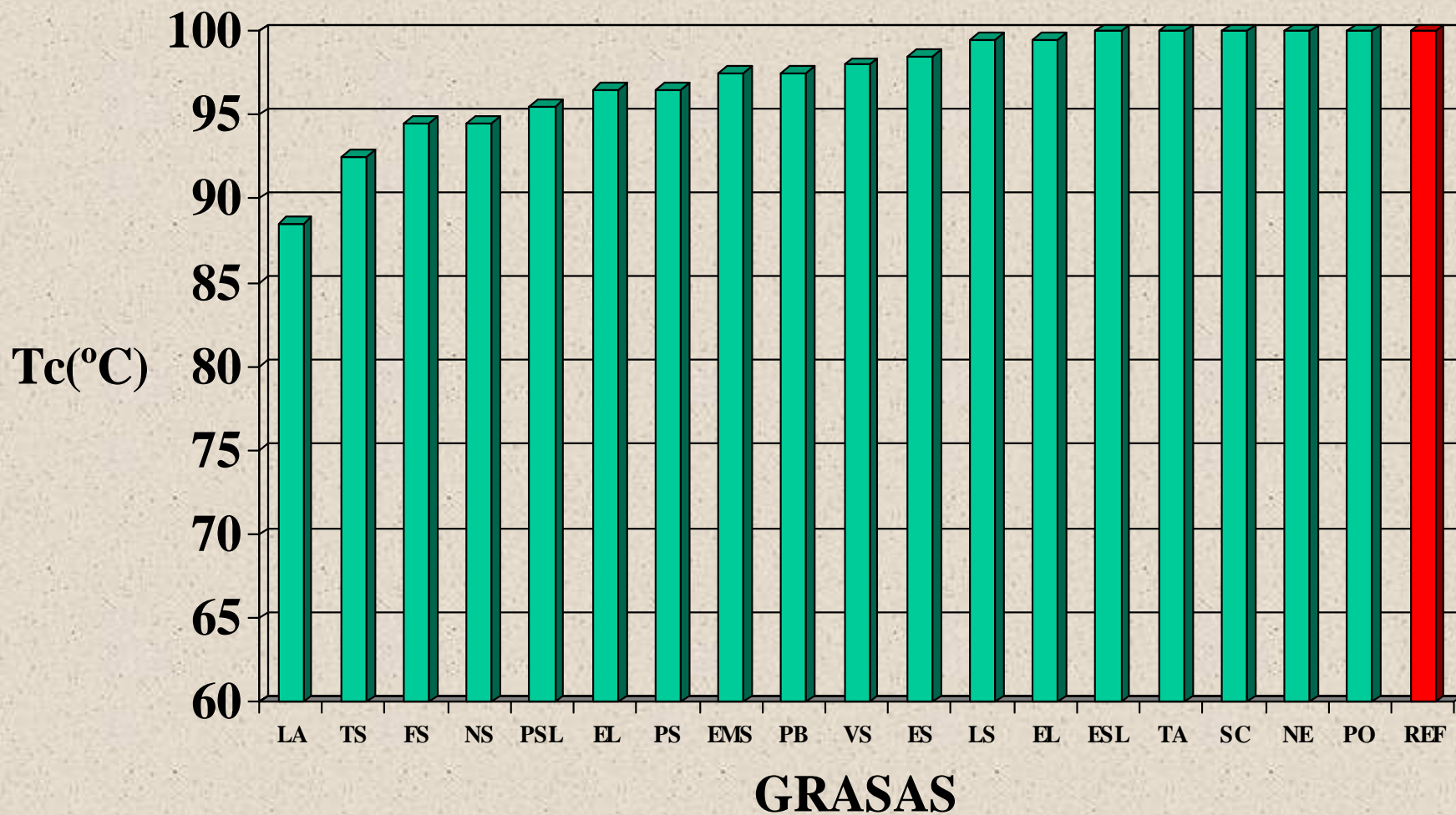
CROMOGENIA-UNITS, S.A.



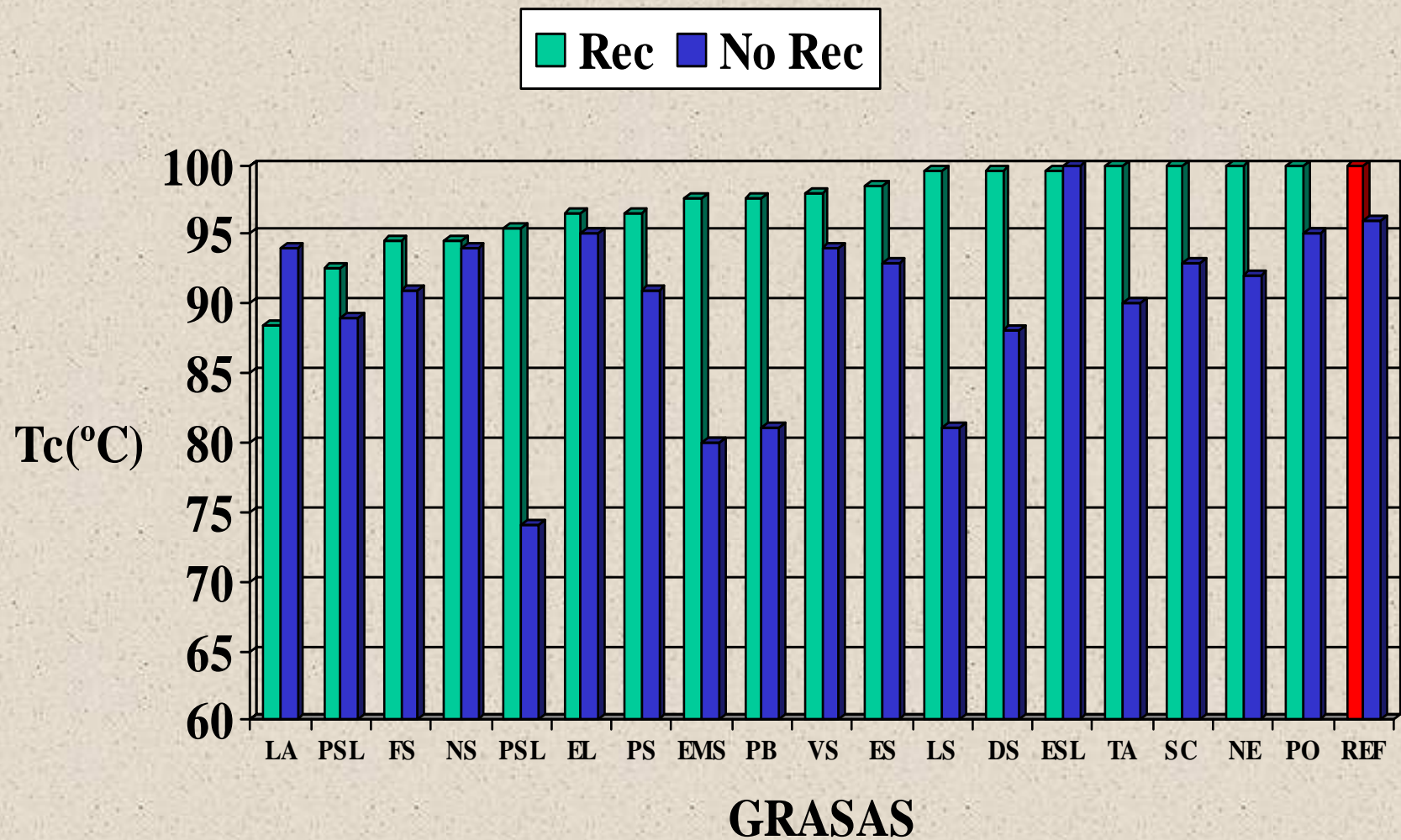
# SOLIDEZ A LA LUZ (Comparativa) AMARILLEAMIENTO (Despues del tratamiento U.V.)



# SOLIDEZ A LA LUZ (Recurtidas) (DESCURTICIÓN) (Despues de tratamiento U.V.)



# SOLIDEZ A LA LUZ (Comparativa) DESCURTICIÓN (Despues del tratamiento U.V.)

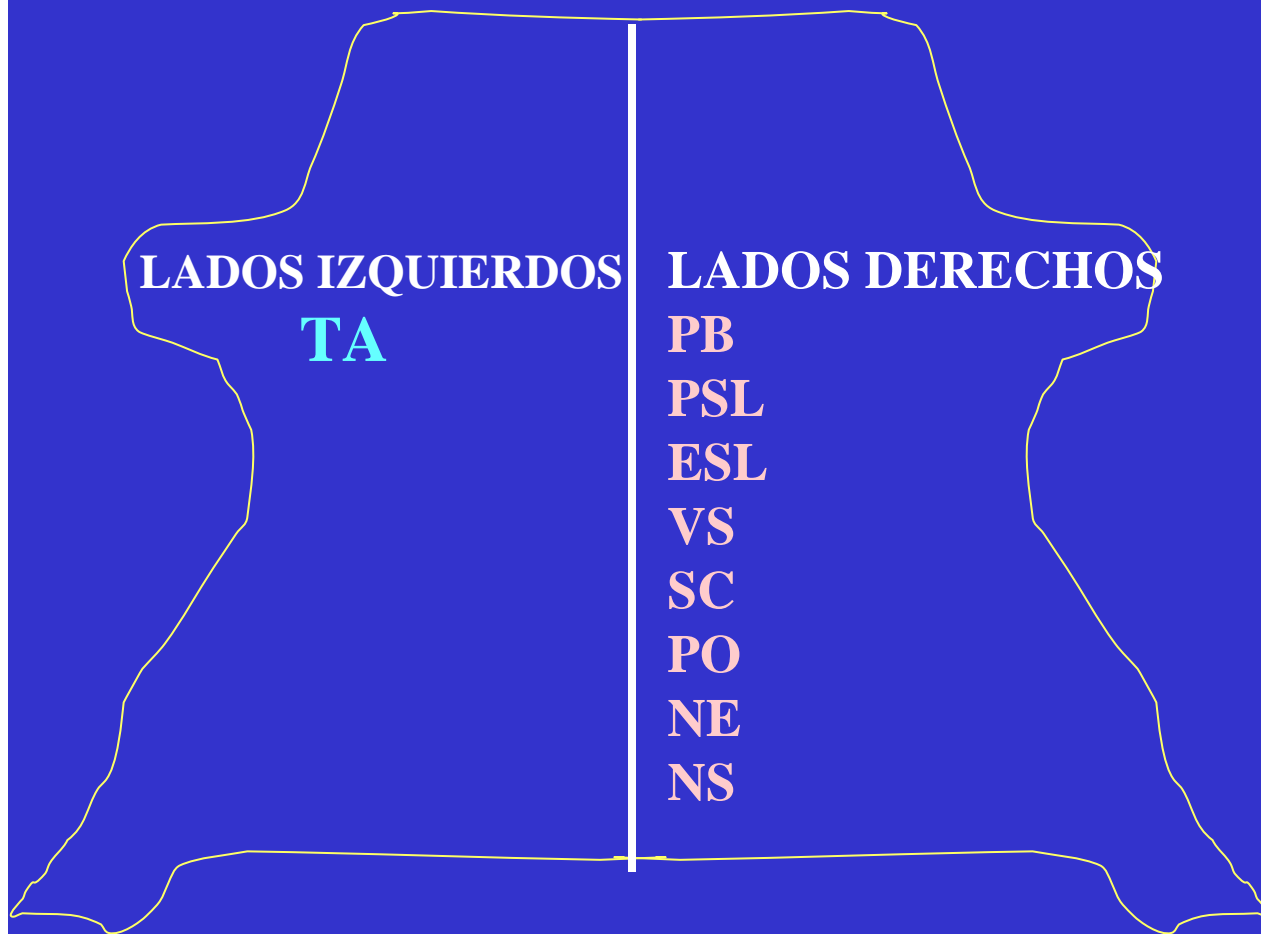


# -SELECCIÓN DE ENGRASANTES

## METODO OPERATORIO

-8 cueros en W.B. (1,1 mm) se parten en dos lados.

-Se aplica el proceso n° 2 (con colorante)





# DIAGRAMA DE VALORACIONES DE PROPIEDADES

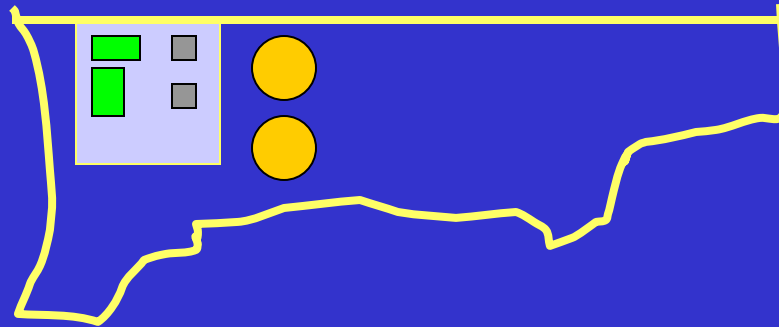
## Ensayos Destructivos:

Resistencia al Desgarro ■

Resistencia a la Tracción ■

Elongación

Fogging ●

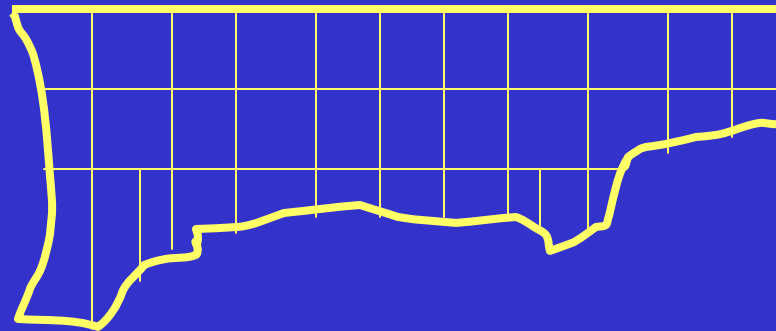


## Ensayos No Destructivo

Blando

Color

Grosor



ESPINAZO

CENTRO

FLANCO

# Variación de las propiedades respecto al TA ( $\Delta$ % )

Engrase	Blando $\Delta$	Grosor $\Delta$	Color $\Delta$	Densid. $\Delta$	RESISTENCIAS $\Delta$			Fogging	
	IUP-36	IUP-4	Colori	IUP-5	Tracción IUP-6	Desgarr IUP-8	Elonga c IUP-6	mgr	%
PB	6	-1	0%	0%	-14	-7,2	2,2	5,1	70
PSL	7,1	0	3,2	0,8	0	14,3	12,4	4,2	90
ESL	14	-2,3	1,7%	0,5	0	16,5	13,4	17,6	45
VS	6,5	6,5	1	2,1	7,3	4,2	-5,3	19,5	32
SC	0	2,4	-1	-6,3	10,2	12,3	-19,3	20,3	48
PO	6	10	-2	-10	8,4	5,2	0	2,3	70
NE	8	4	0,4	-2	7,1	12,7	0	2,9	82
NS	10	5	-1	2	4	14,1	-5,2	3,3	90

# SELECCIÓN DE LOS ENGRASANTES ADECUADOS PARA CADA APLICACIÓN

## 1-TAPICERIA AUTOMOTRIZ

**EXIGENCIAS.**

**Alta Solidez a la TEMPERATURA-LUZ;BLANDO;Bajo  
FOGGING-SIN OLOR**

**-NATURAL Y SINTETICO SULFITADO (NS)**

**-POLÍMERO ENGRASANTE (PO)**

## 2-TAPICERIA MUEBLE

**EXIGENCIAS: Buena Solidez a la TEMPERATURA-LUZ; MUY BLANDO**

**-ESTER SULFITADO ESPECIAL (ESL)**

### 3-CONFECCIÓN Y GUANTERIA

**EXIGENCIAS: Buena Solidez TEMPERATURA –LUZ;MUY BLANDO**

**-ESTER SULFITADO ESPECIAL (ESL)**

**-NATURAL Y SINTETICO SULFITADO (NS)**

## 4-CALZADO

**EXIGENCIAS: Buena Solidez a la TEMPERATURA-  
LUZ;BLANDO-COMPACTO**

**-NATURAL SULFATADO (VS)**

**-POLIMERO ENGRASANTE (PO)**

