

Capítulo 8

Cueros libres de cromo para tapicería automotriz, recurtidos con tara, mimosa y *pino radiata*

Juan Iade¹, Carmine Le Rose², Daniel Damonte³, Alessandra Panizza⁴, Ricardo Hourdebaigt⁵

Juan Iade-LATU, Av. Italia, 6201 Montevideo, Uruguay.
e-mail: ¹ jiade@latu.org.uy; ² clerose@latu.org.uy; ³ cddamonte@hotmail.com;
⁴ apanizza@hotmail.es; ⁵ rhourde@latu.org.uy

Resumen

Se evalúa el comportamiento como recurtientes para cueros, de los taninos extraídos de Tara y *Pino radiata* en cueros precurtidos wet white libre de metales, con destino a tapicería automotriz. Partiendo de una formulación base, en función del artículo final elegido (tapizado automotriz), se realiza el recurtido, variando el curtiente vegetal y evaluando su comportamiento frente a los distintos ensayos. Se compara el comportamiento de tanino de Tara y *Pino Radiadata* contra extracto de Mimosa, este último de uso frecuente en procesos de recurtidos. Se presenta una caracterización de los cueros para tapicería automotriz, mostrando los ensayos a realizar en función de su uso, varias normas que aplican para los análisis y especificaciones para los mismos.

1 Introducción

El uso de cueros libres de metales, particularmente cromo, en tapicería automotriz, esta dejando de ser un diferencial de marketing para transformarse en una necesidad. Cada vez se necesita reciclar un mayor porcentaje del vehículo, y la presencia de cromo en los tapizados dificulta esa meta. Esto representa una nueva oportunidad para los taninos vegetales.

El crecimiento del mercado mundial para cueros libres de cromo, impulsado fundamentalmente por reglamentaciones ambientales europeas (acuerdos sobre porcentaje de reciclado de los vehículos cada vez más exigentes), hacen que la industria del cuero busque alternativas a los tradicionales cueros curtidos al cromo. Aunque con distintas características finales, los cueros libres de cromo, precurtidos con mezclas de aldehídos y recurtidos con taninos vegetales y recurtientes sintéticos, son hoy en día demandados por la industria automotriz europea.

Este escenario lleva a que la búsqueda de nuevas fuentes de taninos vegetales sean estudiadas tanto técnicamente como económicamente, con el fin de su posterior introducción en la industria del cuero.

Los taninos vegetales son productos naturales, de peso molecular relativamente alto, que en su carácter de producto curtiente, tienen la capacidad de formar complejos con carbohidratos y proteínas de la piel, transformando las pieles en cueros.

En este trabajo se evalúa el comportamiento exclusivamente técnico de la Tara y del Pino Radiata como recurtientes, aplicados bajo una misma formulación de recurtido para tapicería automotriz, partiendo de wet white, nombre que se le da a los cueros precurtidos con mezcla de aldehídos, para eso se divide el cuero en ocho partes que se trabajan de a dos fracciones paralelamente de forma de poder comparar cada tanino en estudio contra Mimosa, tanino comercial ampliamente usado a nivel industrial. Para que las diferencias de color del teñido final fueran notoriamente apreciables, se repitió el experimento bajando considerablemente la cantidad de colorante aplicada.

2 Especificaciones

2.1 Caracterización de cueros y sus normas:

A continuación se detallan los ensayos a realizar a los diferentes tipos de cuero en función de su uso (tapicería automotriz), las normas o métodos que aplican para los respectivos análisis y las especificaciones para los mismos.

Estos valores son una recopilación de distintos organismos y empresas más importantes del ramo, siendo en última instancia una relación comercial que estima los estándares de calidad de las materias primas para la industria de la tapicería automotriz.

El organismo que regula las normas referentes a los cueros es la IULTCS (Unión Internacional de Sociedades de Técnicos del Cuero).

La denominación con la sigla IUP se refiere a ensayos físicos, las que llevan la sigla IUC a ensayos químicos y las IUF a solideces.

2.2 Cueros para tapicería automotriz

En el caso de tapicería automotriz, las diferentes ensambladoras automotrices suelen generar sus propios métodos para evaluar las propiedades del cuero, ya sea porque el método utilizado para evaluar la propiedad es distinto, porque utilizan equipamiento distinto, o porque difieren en las especificaciones mínimas de calidad.

Por la cantidad y grado de complejidad de los mismos vemos que los cueros de tapicería automotriz son los que reciben mayores controles y en los que varían más rápidamente sus exigencias.

Las normas y los métodos están continuamente renovándose, debido a la aparición de nuevos productos, mejoras en los métodos de análisis y la necesidad cumplir con normativas nacionales, supranacionales, referidas a sustancias prohibidas o controladas, de etiquetado, de porcentajes de reciclado de los vehículos, lo que resulta en un verdadero desafío para los técnicos curtidores que tienen que producir cueros que permitan ser reciclados y a la vez cumplan las especificaciones.

A continuación se presentan una serie de ensayos, normas y especificaciones que caracterizan a este tipo de cueros, los mismos resultan de diferentes terminales automotrices.

Ensayo	Norma	Especificación	
Espesor	IUP 4 DIN 53326 ASTM D1813	1,2 ± 0,2 mm	
Permeabilidad al vapor de agua	IUP 15 DIN 53333 ISO 14268	mín. 1,5 mg/cm ² h	
Solidez del acabado a la luz	DIN EN ISO 105-B02 IUF 402, DIN 75202	> 4	
Solidez de la terminación frente a la temperatura	VDA 75202 ISO 105 A02	Distintos tiempos y temperaturas	
Solidez de la terminación frente a frotos	IUF 450	Ciclos Seco 2000 húm 200 sudor ac/alc	Esc. De grises 5 04-May 04-May
Adherencia de la terminación	PV3354 ISO 11644	Mín 4 N	
Espesor terminación	microscopio	≤ 45 µm	
Inflamabilidad	ISO 3795 SAE J369	≤ 100 mm/min	

Ensayo	Norma	Especificación
Migración al PVC	IUF 442	≥ 4
Cold Crack	ISO 17233	Sin roturas de la terminación
Tracción y elongación	DIN 53328 ASTM D2208	Mín 130 N Max 60 %
Desgarro	DIN 53329 ASTM D 5733 D41 1126	≥ 25 N
Flexión	DIN EN 13334	≥ 100000
Oil Resistance	AATCC 118	≥ 2
Fastness to water drops	IUF 420	Sin alteración
Fogging test	SAE J 1756 (Reflectométrico)	Mín 60
	SAE J 1756 (Gravimétrico)	Máx 5 mg
Olor	FLTM BN 13101	Mín 2 o 3
	SAE J1351	
	D10 5517	
	FLTM BN 107	
Crocking	FLTM BN 107	Húmedo / seco - mín 4
VOC	PV 3341	< 50 Ug C/g
Sustancias extraíbles	DIN EN ISO 4048	7% - 12%
pH	DIN EN ISO 4045	pH $\geq 3,5$ Índice dif $\leq 0,7$
Contenido de Cromo (Cromium Free)	DIN 53309	$\leq 0,1$ %

Ensayo	Norma	Especificación
Resistencia a la tinción de H ₂ S	GM9069P	10 s
Resistencia a la tinción de SO ₂	GM9736P	25 m
Resistencia a agentes de limpieza	FLTM BN 107-01	< 5
Contracción luego de ciclos térmicos	PV 1200	≤ 5 %
Formaldehído	VDA 275 DIN 53315	≤ 10 mg/kg
Adhesión de la terminación	IUF 470	Seco ≥ 4 N Húmedo ≥ 1,2N

Tabla 1: Tabla de correlación de las propiedades medidas con las normas más usadas y las especificaciones para tapicería automotriz.

3 Diseño experimental

3.1 Diagrama de flujo

Una breve descripción del proceso de curtido se detalla en la figura 1, para el curtido libre de cromo con un recurtido vegetal.

Este curtido es una formulación convencional, indicándose los tipos de productos a agregar en cada etapa. En nuestro caso haremos un recurtido vegetal con los taninos en estudio.

Para esto trabajaremos en cuero bovino wet white (curtido con aldehído) con un área de 47 p2 (4,4 m²), con un espesor de 1,1 mm.

El cuero bovino al estado wet white se dividió y se trabajó en octavos. El recurtido se realizó en dos etapas con el agregado de 10 % de tanino (en base seca) en cada una.



Figura 1: Diagrama de flujo de la producción de cuero libre de cromo para tapicería automotriz.

3.2 Caracterización de los taninos

3.2.1 Producto 1.

Polvo de Tara, certificado de análisis M 002/2007
 Origen: Transformadora Agrícola SAC (Perú)
 N° Batch 07033
 pH = 3.7

Curtientes (%)	No Curtientes (%)	No soluble (%)	Soluble totales (%)	Sólidos Secos (%)	Cenizas (%)
55,2	14,9	21,3	70,1	91,4	3,1

Tabla 2: Características curtientes de Polvo de Tara

3.2.2 Producto 2.

Extracto de *Pino Radiata*,
 Origen: Universidad de Concepción (Chile)
 pH = 3.7

Curtientes (%)	No Curtientes (%)	Cenizas (%)
32	53	1.2

Tabla 3: Características curtientes de extracto de *Pino Radiata*

3.2.3 Producto 3.

Polvo de Mimosa,
 Origen: Tannac (Brasil)
 pH = 3.7

Curtientes (%)	No Curtientes (%)	Soluble totales (%)	Sólidos Secos (%)	Cenizas (%)
73	25	100	94	4,0

Tabla 4: Características curtientes de polvo de Mimosa

3.3 Formulación general para el Recurtido

Ver anexo 1, planilla de trabajo.

4. Resultados y comentarios

4.1 Resultados

Ensayo	Muestra		
	Tara	<i>Pino Radiata</i>	Mimosa
Resistencia a la tracción (N)	108	112	105
Resistencia al desgarre (N/mm)	37,0	42.9	33.9
Flexión seco (100000 ciclos)	Sin alteraciones	Sin alteraciones	Sin alteraciones
Flexión húmeda (50000 ciclos)	Sin alteraciones	Sin alteraciones	Sin alteraciones
Envejecimiento 168 horas, 100 °C Evaluación según ISO 105 A02E (escala de grises)	4	4 - 5	5
Materias extraíbles en diclorometano (% base seca)	10,0	7,1	8,5
Fogging test gravimétrico	4,2 mg	2,9 mg	3,1 mg
Fogging test reflectométrico	67%	50%	73%
Solidez a la luz 20 horas	3 – 4	3	3
Solidez a la luz - 80 horas	3	2	2
Encogimiento 168 horas 120°C	4%	6%	5%
Formaldehído (VDA 275)	<10mg/kg	<10mg/kg	<10mg/kg
Formaldehído (DIN 53315)	<10mg/kg	<10mg/kg	<10mg/kg
pH e Índice de diferencia	pH=4,4 Id = 0,3	pH=4,2 Id = 0,5	pH=4,6 Id = 0,4
Estabilidad a la humedad, 24 horas a 40°C - 95 % HR	Sin cambio de color	Sin cambio de color	Sin cambio de color

Tabla 5: Resultados comparativos de ensayos realizados según el tanino utilizado.

A efectos de evaluar el comportamiento de los taninos en presencia de anilina y pigmentos negros se realizó un recurtido comparativo usando:

- a) (4 + 2) % anilina y 2 % pigmento
- b) (1 + 0,5) % anilina y 0,5 % pigmento

El resultado de la medida del color fue testeado con el Sistema de color, Método Cie-Lab 1976 .

	Standard		Mimosa		Tara		Pino	
	Bco	Neg	Anilina 6 %	Anilina 2%	Anilina 6 %	Anilina 2%	Anilina 6 %	Anilina 2%
	L (negro-bco)	93	0,1	28.4	31.5	24.6	23.3	28.0
A (rojo-verde)	1,1	0,1	-0.2	-0.1	0.1	0.0	-0.1	0.6
B (azul-amar.)	1,3	-0,1	-1.5	-0.3	-0.6	-0.2	-0.5	1.5

Tabla 6: Resultados de medida de color según tanino curtiente y porcentaje agregado.

4.2 Discusión de resultados

La tara fue de los taninos en estudio, quién mostró mejor solidez a la luz. De los ensayos físicos realizados, el ensayo de desgarre fue el que diferenció a los curtientes evaluados, donde quién mostró mejores resultados fue el pino frente a la tara y la mimosa. El ensayo de tracción mostró valores semejantes para los tres taninos, siendo en todos los casos insuficientes (por debajo de especificaciones), lo que recomendaría profundizar el estudio variando la oferta de recurtiente. El encogimiento a 120°C mostro resultados satisfactorios para la tara y la mimosa, no así el pino, que dio por encima de las especificaciones (6% en lugar de 5%, como indica la especificación).

En el caso del cuero recurtido con tara se observa que la penetración del colorante no fue completa, lo que explica el mayor valor de intensidad de negro de todos los cueros testeados. Cuando utilizamos 2 % de colorante, el mismo no penetró, lo que explica que la intensidad en superficie fuera mayor a la esperada. Los comportamiento del pino y mimosa fueron semejantes con respecto a la intensidad de color.

5 Conclusiones

La mayoría de los ensayos dieron resultados aceptables para los taninos en estudio. En el caso de la tracción los valores son por debajo de especificaciones, con valores similares entre sí, aunque quién mostró el mejor resultado fue el pino. El cuero recurtido con pino fue el único que no cumplió el ensayo de contracción.

El cuero recurtido con pino fue el que presenta mayor firmeza dándole un aspecto de más lleno, luego la tara y por último la mimosa, en cuanto a la intensidad de color el pino y la mimosa tuvieron intensidades similares y buena penetración; no así la tara que tuvo mayor intensidad pero no total penetración.

Se considera como continuación del trabajo, variar la cantidad de tanino en la formulación, así como otras condiciones para asegurar la penetración de los pigmentos y mejora en los valores de tracción.

6 Bibliografía

Adzet Adzet JM, y otros, (1985) Química Técnica de Tenería

Dr. Ding Zhiwen, (2007) Technology of Leather Manufacture, China Leather & Footwear Industry Research Institute

The IULTCS official methods of analysis, http://www.iultcs.org/iultcs_methods.asp

Society of Leather Technologists and Chemists (SLTC), Official Methods of Analysis, United Kingdom

Prof. Dr. E. Heidemann, (1993) Fundamentals of Leather Manufacturing

ASTM, International, American Society for testing and Materials

Pocket Book for the Leather Technologist, Fourth edition, BASF.

cueronet.com, <http://www.cueronet.com/>

Normas automotrices de:

VW -AUDI

GM Engineering Standards

BMW

Ford Motor Company

PSA Peugeot Citroen

Daimler Chrysler Corporation

Volvo Car Corporation

Hyundai Motor Company

Toyota Engineering Standard

Japanese Industrial Standard, Testing Methods for Eláter

7 Agradecimientos

- Pedro Paz, *Daxilan s.a.*
- Ignacio Pérez, *American Chemical ICOSA*
- Alejandro Morales, *Química Oriental s.a.*

Anexo 1

Proyecto Taninos

Trabajo : Recurtido libre de metales
 Artículo : Tapicería automotriz
 Material : Vacuno precurtido Branna
 Espesor (mm) = 0.9
 Tanino : **Tanino**

Fecha : 27/08/08

Proceso	%	Productos	°C	.t	Observaciones
	200.0%	Agua	30°		
	0.5%	Secuestrante de hierro			
	0.5%	Ac Oxálico		00:30	
Escurre – Lava					
	100.0%	Agua	30°		
	3.0%	Polímero Acrílico		00:20	
	2.0%	Grasa		00:20	
	3.0%	Recurtiente fenólico		01:00	pH = 4,3
	10.0%	Tanino			
	1.5%	Auxiliar Fenólico			
	2.0%	Grasa		01:00	ph = 4,6
	10.0%	Tanino			
	1.5%	Auxiliar Fenólico			
	2.0%	Grasa		01:00	pH = 4,7
	4.0%	Recurtiente fenólico		01:00	Movió toda la noche 5 min por hora
	50.0%	Agua	45°	00:10	
	1.5%	Ac. Fórmico		00:20	PH = 3,7
					Retracción 70–75°C –1 min
Escurre – Lava 45 °C					
	30.0%	Agua	40°		
	4.0%	Anilina			
	2.0%	Pigmento		00:30	Corte atravesado
	200.0%	Agua	60°		
	1.8%	Ac. Fórmico (2 veces)		00:20	Temp 45° C Tinta Agotada
Remonte	2.0%	Anilina			
	0.7%	Ac. Fórmico		00:10	Tinta agotada
Escurre – Lava 50 °C					
	200.0%	Agua	50°		
	0.5%	Bicarbonato de Amonio		00:10	pH = 5,2
	8.0%	Grasa		00:40	Ver Penetración
	1.0%	Ac. Fórmico		00:15	
	3.0%	Resina butilacrílica		00:15	
	2.0%	Ac. Fórmico		00:20	pH = 3,5
Escurre – Lava 35 °C					
	200.0%	Agua	40°		
	0.2%	Ac. Fórmico		00:05	ph = 3,4
	0.8%	Mejorador de solidez		00:30	
Descargar					