

INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL NUTRIENTE
Y OTROS FACTORES SOBRE LAS PROPIEDADES
DEL CUERO VACUNO SEMITERMINADO *

(Parte I)

Lic. Norman A. Lacour

Dr. Alberto Angelinetti

* Trabajo presentado al II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, diciembre de 1970, por el CITEC (Centro de Investigación de Tecnología del Cuero, Coordinador del Proyecto Multinacional de Tecnología de la Curtiembre).

INTRODUCCION

La nutrición es una de los procesos más importantes y a su vez más críticos que se presentan en la elaboración del cuero para empeine. El engrase, ocupa frecuentemente un lugar intermedio, decisivo, entre la curtición y el subsiguiente acabado. A su vez, se encuentra en relación directa con la curtición al cromo, la neutralización y la recurtición.

En la última década, han tenido creciente desarrollo los aceites sulfitados aplicados a los procesos de nutrición. La diferencia en lo que hace a estructura molecular y propiedades químicas entre dichos aceites y los sulfatados, es que, mientras en los sulfatados la unión entre el azufre y el carbono se realiza mediante un oxígeno (tipo ester), en los sulfitados el enlace entre azufre y carbono es directo, obteniéndose aceites sulfónicos verdaderos (1).

Según Heyden, utilizando aceites sulfitados y sulfatados conjuntamente, se puede regular la blandura del cuero, evitando la flojedad de flor (2).

El presente trabajo tiene por principal objetivo corroborar lo dicho por Heyden, y además analizar la influencia de otros factores a diferentes niveles.

El estudio se ha realizado empleando un diseño factorial 2^6 con 31 grados de libertad y comprende 5 factores, a saber:

E - Agente neutralizante

- (i) Formiato de calcio.
- e, Pirofosfato de sodio.

AB - Agente nutricional (El análisis de los aceites utilizados se indica en el apéndice).

(i), Ac. pescado sulfatado

a , Ac. pescado sulfatado $\frac{2}{3}$ + Ac. pescado sulfitado $\frac{1}{3}$

b , Ac. pescado sulfatado $\frac{1}{3}$ + Ac. pescado sulfitado $\frac{2}{3}$

ab , Ac. pescado sulfitado

C - Concentración de materia grasa total

(i), 3 %

c , 5 %

D - Temperatura del baño de engrase

(i), 40°C

d , 60°C

F - Secado

(i), Pasting

f , Vacío

DESARROLLO DEL TRABAJO

Se utilizaron 8 mitades de cuero vacuno curtidas al cromo y rebajadas a 2,0 mm. Las operaciones y procesos se desarrollaron de la siguiente manera:

Lavado: común para todos los trozos de cuero, con 200 % de agua a 40°C.

Neutralización: las muestras se distribuyeron en dos grupos de acuerdo a lo indicado por el factor E, con 100 % de agua a 40°C durante 1 hora; se utilizó 1,8 % de formiato de calcio y 1,5 % de Pirofosfato de Sodio, alcanzándose en ambos casos pH final 4,8.

Recurtido: Se empleó una concentración del 6 %, utilizando una mezcla de extracto de quebracho sulfitado atomizado y tanino sintético auxiliar (relación 1:1). Se operó durante 40' a 40°C con un 100 % de baño.

Lavado: con 100 % de agua a 60°C durante 10'.

Engrase: se aplica según factores AB, C y D, con una relación baño/peso de cuero de 100 %, durante 40' a 60°C.

Los porcentajes de materia grasa indicados se refieren a la cantidad total de grasa suministrada, correspondiendo en cada caso un 20 % de esa cantidad a aceite de patas neutro.

Secado: realizado de acuerdo al factor F, en las instalaciones de una industria local.

Vacío: 3 minutos, a 70°C sin contrapresión del lado cuero.

Pasting: 5 horas, en condiciones variables de temperatura y humedad relativas.

Completado el secado de los cueros, y previo acondicionamiento de los mismos, se procedió a realizar sobre el material obtenido los siguientes ensayos y determinaciones:

- a) Variación de espesor y área (3)
- b) Penetración del agente nutriente (lados flor y carne), evaluada microscópicamente sobre microsecciones transversales del cuero, teñidas con SUDAN IV.
- c) Contenido de materia grasa (capa flor) (4)
- d) Rigidez y firmeza de flor (5)
- e) Distensión y carga a la rotura de la flor del cuero (antes y luego de desflorar). (6).
- f) Resistencia al desgarramiento (antes y luego de desflorar) (7).
- g) Absorción de agua (luego de desflorar) (8).

T A B L A IPENETRACION MATERIA GRASA

(Porcentaje relativo al espesor del cuero)

AB - Agente nutriente	Lado flor		Lado carne		
	3%	5% media	3%	5% media	
(i) ac. sulfatado	15,5	14,8	15,2	36	39
a, sulfa 2/3 sulfi 1/3	15,5	16,8	16,2	41	45
b, sulfa 1/3 sulfi 2/3	16,0	15,8	15,9	41	44
ab, ac. sulfitado	18,0	19,2	18,6	51	53
Media	16,2	16,6	16,5	42	45
	D.S.: 2,3		D.S.: 4,0		

DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS
PARA CADA PROPIEDAD EXAMINADA

Variación de espesor y área

No fueron encontradas diferencias significativas en los valores de estas determinaciones para los diferentes factores y sus niveles.

Penetración del agente nutriente

Se ha verificado que los aceites sulfitados penetran más que los sulfatados por ambos lados (flor y carne), lo que coincide con lo hallado por otros investigadores (9). (Tabla I).

Además, la tendencia a una mayor penetración con el aumento de concentración de nutriente, se ha puesto en evidencia, principalmente, del lado carne. (42 y 48 % para 3 y 5 % de materia grasa, respectivamente).

Rigidez

Esta propiedad se ha visto sensiblemente afectada por la casi totalidad de los factores empleados.

El aceite sulfitado ha brindado los cueros de menor rigidez, observándose que los valores obtenidos para dicha propiedad aumentan en relación inversa al porcentaje de aceite sulfitado en la mezcla. (Tabla II).

T A B L A II

<u>AB - Agente nutriente</u>	<u>Score</u>	
(i), Ac. sulfatado	2,1	
a , Sulfa 2/3 sulfi 1/3	1,9	
b , Sulfa 1/3 sulfi 2/3	1,7	D.S.: 0,4
ab , Ac. sulfitado	1,1	
Media	1,7	

Evidentemente, uno de los factores que podrían contri-

buir a dicha ordenación de valores, es la mayor penetración de los aceites sulfitados, sobre todo por el lado carne, teniendo en cuenta que la evaluación de la rigidez fue realizada doblando los cueros con la flor hacia adentro.

Por otra parte, la rigidez, de los cueros obtenidos se ha visto disminuída, al emplear altas concentraciones de nutriente (2,0 a 1,4), al neutralizar con pirofosfato (1,9 a 1,5), y al secar los cueros mediante el método pasting (1,9 a 1,5).

Firmeza de flor

La firmeza de flor de los cueros obtenidos se vio afectada por el empleo de aceites sulfitados. En efecto, el break disminuyó linealmente al aumentar el porcentaje de aceite sulfitado en las mezclas. (Tabla III).

T A B L A III

<u>AB - Agente nutriente</u>	<u>Score</u>	
(i) Ac. sulfatado	6,7	
a , Sulfa 2/3 sulfi 1/3	5,8	
b , Sulfa 1/3 sulfi 2/3	5,6	D.S. 1,1
ab , Ac. sulfitado	4,2	
Media	5,6	

En lo que hace al secado de los cueros el sistema vacuum brindó los valores más altos de firmeza de flor (6,1 vs 5,0 del sistema pasting).

Resistencia al desgarramiento (antes de desflorar)

Se ha verificado para esta propiedad una interesante interacción entre los factores nutriente y secado (Fig. 1).

La resistencia al desgarramiento se vio incrementada al aumentar el % de aceite sulfitado en la mezcla, cuando los cueros fueron secados por sistema pasting. No se hallaron diferencias significativas para esta propiedad al modificar la naturaleza del nutriente y secar los cueros por vacío. Esta interacción será motivo de estudios en futuros trabajos.

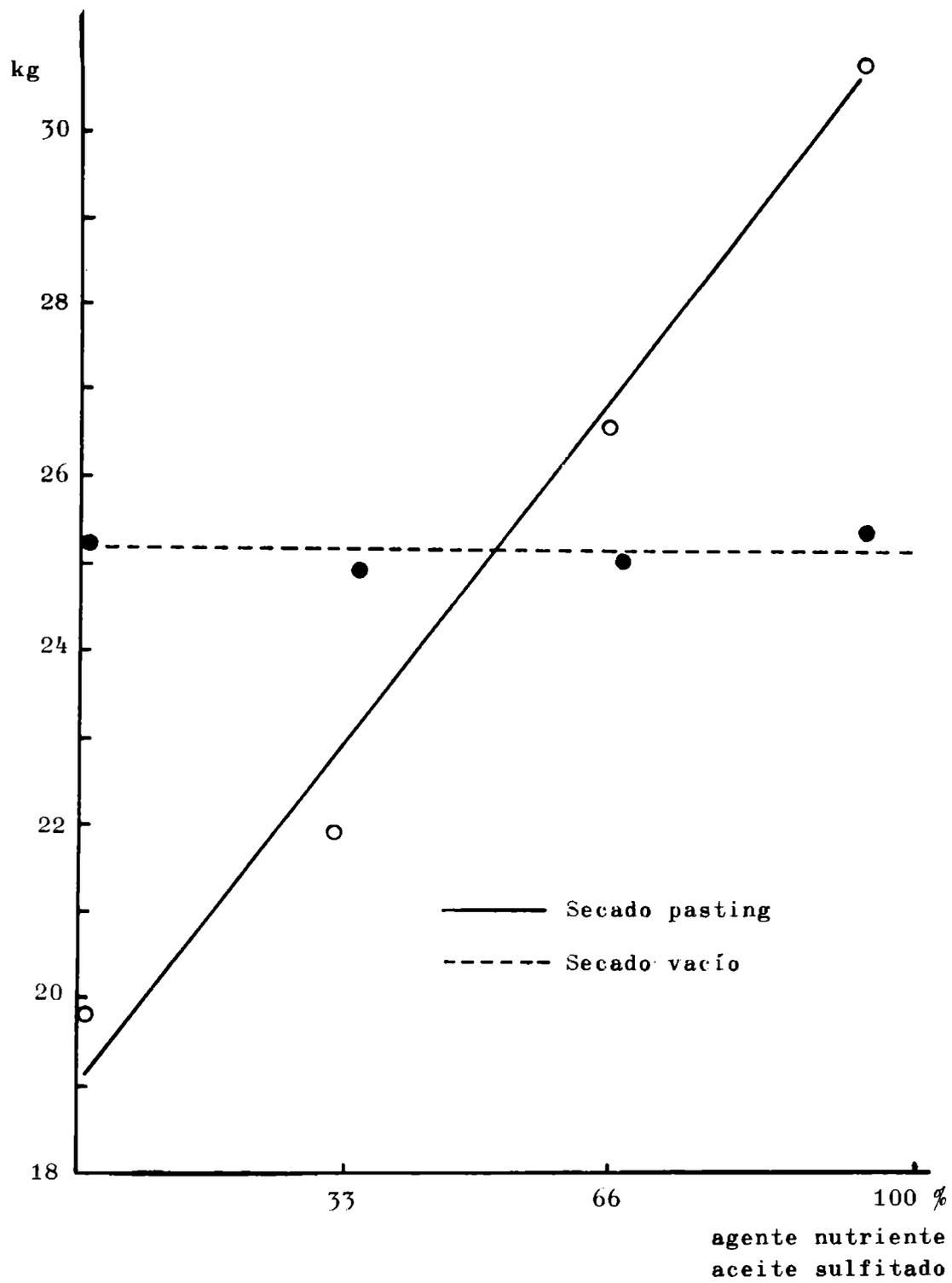


Fig. 1.- Resistencia al desgarramiento (antes de desflorar)

Por otra parte los mejores valores para este ensayo, se obtuvieron al neutralizar los cueros con pirofosfato de sodio, (26,5 kg vs 23,5 kg de los cueros neutralizados con formiato), y al nutrirlos con el 5 % de materia grasa (26,9 kg, y 23,3 para aquellos nutridos con el 3 %).

Resistencia al desgarramiento (luego de desflorar)

En cuanto a la resistencia al desgarramiento luego de desflorados los cueros, fueron obtenidos los mismos efectos e interacciones que antes de desflorar, a la vez que iguales valores promedio para el ensayo.

Distensión de la flor a la rotura (antes de desflorar)

Nuevamente, el factor agente nutriente ha interactuado con el factor secado. En efecto, el secado por pegado ha brindado los valores más altos de distensión en aquellos cueros nutridos con aceite sulfitado (Fig. 2).

A su vez, los valores más bajos en promedio para este ensayo fueron obtenidos para aquellos cueros nutridos con aceite sulfatado (Tabla IV).

T A B L A IV

DISTENSION A LA ROTURA DE FLOR (SIN DESFLORAR)

AB - Agente nutriente	mm
(i) Ac. sulfatado	8,1
a, Sulfa 2/3 sulfi 1/3	9,6
b, Sulfi 1/3 sulfa 2/3	9,6
ab, Ac. sulfitado	9,1
D.S. 0,7	

Por otra parte, los cueros nutridos al nivel más alto de concentración presentaron en promedio los mejores valores para distensión. (\bar{x} : 9,14 frente a \bar{x} : 8,7 para aquellos nutri-

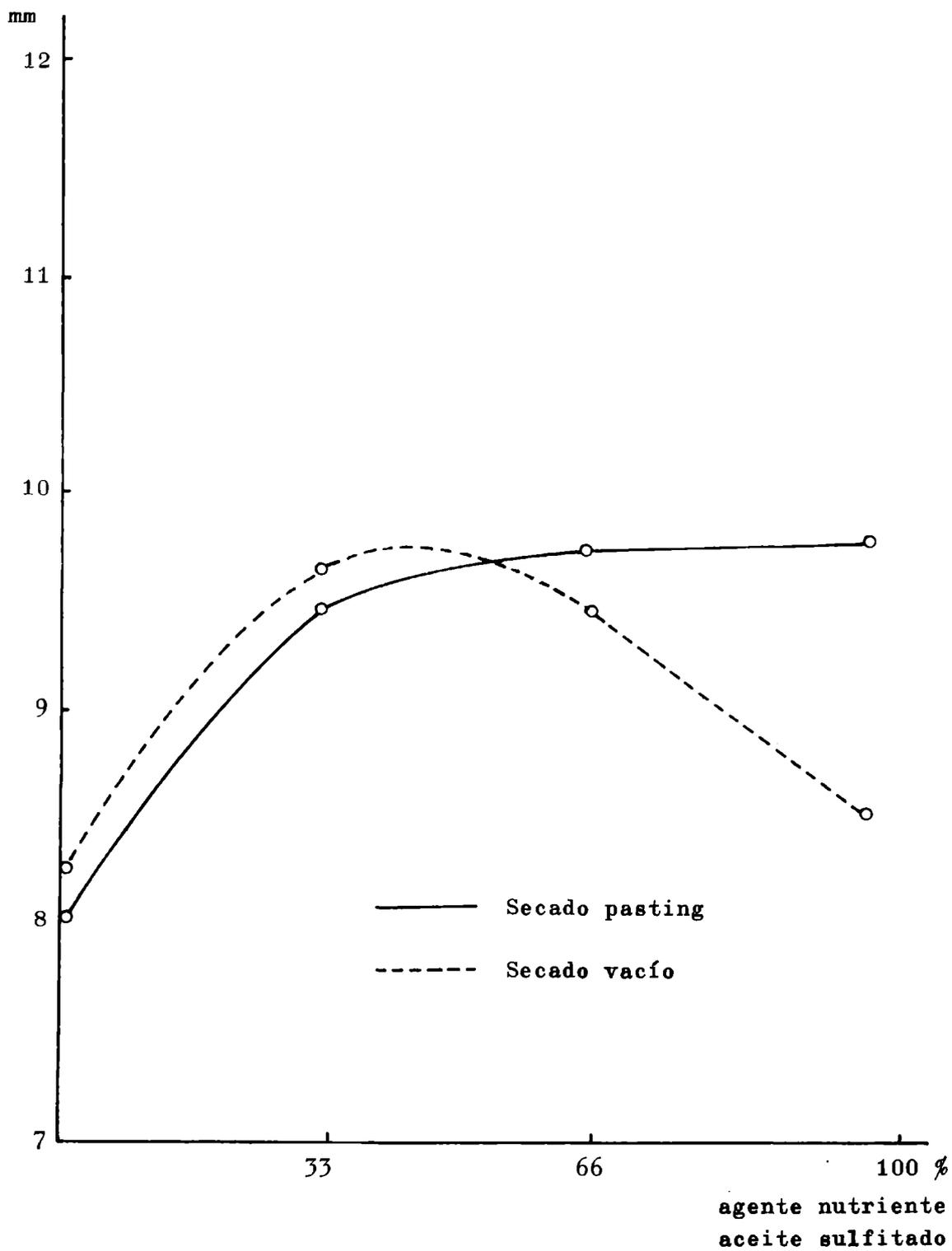


Fig. 2.- Distensión a la rotura de la flor (antes de desflovar)

T A B L A VDISTENSION A LA ROTURA DE FLOR (desflorado)

AB - Agente nutriente	E - Neutralizante		Media
	(i) formiato	e pirofosfato	
(i) Ac. sulfitado	9,4	9,4	9,4
a, sulfa 2/3 sulfi 1/3	9,9	11,5	10,7
b, sulfa 1/3 sulfi 2/3	11,5	10,9	11,2
ab, Ac. sulfitado	10,2	11,6	10,9
Media	10,3	10,8	10,6
	D.S. (8) : 1,3		
	D.S. (4) : 0,9		
	D.S. (2) : 0,5		

dos al 3 %).

Distensión de la flor a la rotura (luego de desflorar)

Los valores promedio para dicho ensayo luego de desflorados los cueros, han sido más altos que antes de desflorar los mismos ($\bar{x} = 10,6$ mm y $\bar{x} = 9,1$ mm respectivamente).

Nuevamente, los valores más bajos para distensión se han obtenido en los cueros nutridos con aceite sulfatado (Tabla V).

Se ha puesto de manifiesto una interacción agente nutriente y agente neutralizante, ya observada para los cueros antes de desflorar. Se obtuvieron valores más altos de distensión en los cueros neutralizados con polifosfato y nutridos con aceite sulfitado (Tabla V).

La concentración del agente nutriente no ha influido luego de desflorados los cueros, sobre la distensión, lo cual hace suponer que se ha atenuado el efecto de dicho factor al eliminarse la capa superficial de la flor donde se habría localizado el mayor porcentaje de nutriente.

Carga a la rotura de flor (antes de desflorar)

Los valores más bajos en promedio para este ensayo fueron obtenidos para aquellos cueros nutridos con aceite sulfatado (Tabla VI).

T A B L A VI

<u>AB - Agente nutriente</u>	<u>kg</u>	
(i) Ac. sulfatado	31,0	
a, Sulfa 2/3 Sulfi 1/3	42,7	
b, Sulfa 1/3 Sulfi 2/3	41,9	D.S. 8,0
ab, Ac. sulfitado	39,0	
Media	38,7	

Además, se ha manifestado una tendencia a brindar valores más altos de carga a la rotura en los cueros nutridos al

nivel más elevado.

Del mismo modo, los cueros neutralizados con pirofosfato tienden a ofrecer los valores más altos para la carga a la rotura de la flor.

Carga a la rotura de flor (luego de desflorar)

Fueron obtenidos los mismos efectos que antes de desflorar, aunque los valores promedio fueron considerablemente más elevados ($\bar{X} = 48$ kg).

Absorción de agua

Los valores más altos en promedio fueron obtenidos para los cueros secados por vacío: \bar{x} : 53 mg vs. 31 mg obtenidos para aquellos secados por sistema pasting.

EFFECTO DE LOS PRINCIPALES FACTORES SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO SEMITERMINADO

Agente nutriente

El agente nutriente ha influido sobre la mayoría de las propiedades examinadas.

El engrase de los cueros con aceite sulfitado ha tenido varios efectos importantes: mejoró notablemente la distensión a la rotura de la flor y la carga a la rotura de la misma; disminuyó la rigidez de los cueros y elevó sensiblemente la resistencia al desgarramiento.

El aceite sulfatado proporcionó los cueros con mejor firmeza de flor; en lo que respecta a otras propiedades debió en algunos casos relegar posiciones frente al aceite sulfitado y las diferentes mezclas empleadas.

Las mezclas de aceite sulfatado y sulfitado tuvieron buen comportamiento, ubicándose generalmente en posiciones in-

termedias entre los engrases con los aceites puros originales. Cabe destacar que el factor agente nutriente ha interactuado en diversas oportunidades con los factores agente neutralizante y secado.

Concentración del agente nutriente

De acuerdo a los resultados obtenidos, se ha constatado que un aumento en la concentración del nutriente incide positivamente en la mayoría de las propiedades examinadas.

En efecto, al incrementar la proporción del nutriente del 3 al 5 % se verifica un ascenso de la resistencia al desgarramiento, un aumento de la distensión y de la carga a la rotura de flor, y una disminución de la rigidez de los cueros.

Temperatura del baño de engrase

En las condiciones de trabajo utilizadas, la temperatura del baño de engrase puede considerarse que no ha influido sobre las propiedades del cuero semiterminado.

Agente neutralizante

Ha sido este factor uno de los que han brindado resultados más interesantes.

Los cueros neutralizados con pirofosfato mostraron en promedio los valores más altos de resistencia al desgarramiento, distensión a la rotura de flor y carga a la rotura de la misma. Asimismo brindaron cueros de menor rigidez.

En lo que hace a la firmeza de flor y la absorción de agua no se han manifestado diferencias significativas entre los cueros tratados con los diferentes neutralizantes.

A su vez, el agente neutralizante ha interactuado en diversas oportunidades con los restantes factores.

Secado

Reiterando los resultados obtenidos en un trabajo anterior realizado en el CITEC (3), el secado por vacío brindó los

cueros de mejor firmeza de flor, aunque de mayor rigidez.

Además, luego de esmerilada la flor, el sistema vacuum proporcionó los cueros con valores más altos de absorción de agua.

CONCLUSIONES

En las condiciones experimentales de este trabajo debe destacarse que:

- 1º) Modificando la relación aceite sulfatado-aceite sulfitado, puede regularse la blandura del cuero, pero alterando al mismo tiempo la firmeza de flor.
- 2º) Debe destacarse la conveniencia de emplear concentraciones del 5 % de materia grasa en la nutrición, en lugar de niveles más bajos.
- 3º) El pirofosfato de sodio ha mostrado ventajas con respecto al formiato de calcio en su empleo como neutralizante, y será estudiado más profundamente en futuros trabajos.
- 4º) Se han puesto de manifiesto interesantes interacciones entre los diferentes factores, lo cual lleva a afirmar que la elección de un determinado sistema de engrase, neutralización o secado no es siempre fácil, y puede ser guiada por los resultados obtenidos en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Garboné, Nyeste. "Bör-es Cipotechnika", 15 (1): 19-22 (1967).
2. Hayden, R. "Leder und Häutemarkt", 21, 128 (1962).
3. Angelinetti, A., Asoc. Arg. Quím. Técn. Industria del Cuero, 12, 3 (1971).

4. Norma IRAM 8 503.
5. Landmann, W. y Thomson, R. S. - Soc. Leather Trades Chem., 47, 429 (1963).
6. Norma S.L.P. 9 (I.U.P./9) Sociedad Británica de Químicos del Cuero (1967).
7. Norma S.L.P. 7 (I.U.P./8) Sociedad Británica de Químicos del Cuero (1966).
8. Landmann, W. y Sofía, A. - J. Soc. Leather Trades Chem. 54, 3, (1970).
9. Landmann, W. y Arnoldi, H. W. - J. Soc. Leather Trades Chem. 54, 316, (1970).

APENDICE

Análisis de los aceites utilizados

Pescado sulfatado

Materias grasas (%).....	80
Agua (%).....	20
SO ₃ Combinado (%).....	4

Pescado Sulfitado

Materia grasa (%).....	93
Agua (%).....	7
SO ₃ Combinado.....	2,5

Nota. Se agradece la colaboración prestada por el Prof. F. A. Luchesse, y por Tcos. L. Lasta, J. Urrizmendi y R. García.