

POROSIDAD DEL CUERO PARA CAPELLADA *

**ESTUDIO DE LOS METODOS DE
PREPARACION DE LA MUESTRA**

Lic. Víctor D. Vera

Dr. Alberto Sofía **

Lic. Jorge A. Vergara

Tco. Qco. Daniel Egüen

* Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC);
La Plata, Argentina. Promovido por INTI, LEMIT y CICA.
Centro Coordinador del Proyecto Multinacional Curtición
(OEA).

** Carrera del Investigador Científico del CONICET.

INTRODUCCION

Nuestras investigaciones sobre la impregnación del cuero con una emulsión acrílica, pusieron de manifiesto la necesidad de profundizar el conocimiento del mecanismo que gobierna la absorción del impregnante y la firmeza de flor o break del cuero (1, 2, 3, 4, 5, 6).

Con este objetivo, se determinará la porosidad del cuero, teniendo en cuenta que la velocidad de penetración de un líquido en un sólido poroso depende, entre otras variables, de su porosidad (7), y que el break del cuero depende a su vez del "vacío" existente entre sus capas flor y corium.

La literatura especializada registra dos trabajos sobre pieles y cueros (8, 9), en los que se empleó el método escogido en nuestro estudio, esto es, el de intrusión de mercurio.

Es objetable el método que se adoptó en dichos trabajos para la preparación de la muestra. En efecto, los ejemplares de ensayo se desengrasaron y luego secaron en estufa antes de determinar su porosidad.

Esto no nos parece aconsejable dado que en primer lugar, la extracción de materia grasa del cuero depende, primordialmente, de la naturaleza de la grasa; del proceso de curtimiento y del solvente seleccionado a esos efectos. En otras palabras, no se pueden comparar las porosidades de distintos tipos de cueros.

En segundo lugar, es lógico suponer que un ejemplar de cuero secado en estufa a temperaturas cercanas a 100°C, sufrirá modificaciones importantes en su estructura, que se reflejarán en su porosidad. En este caso tampoco sería correcto comparar los resultados de porosidad de diferentes cueros puesto que algunos de ellos son más sensibles a un tratamiento térmico como el señalado precedentemente.

En estos estudios tampoco se analizó la variabilidad de la porosidad entre muestras adyacentes, ni en el área del

cuero, información indispensable para establecer un criterio de muestreo. Solamente se indica que la porosidad en muestras adyacentes exhiben valores reproducibles, pero es difícil detectar diferencias entre duplicados en los gráficos volumen/presión suministrados (9).

Por todo lo expuesto, se consideró conveniente ejecutar un estudio que involucrara el examen de algunos métodos de preparación de las muestras hasta la incidencia de la porosidad en las propiedades ya mencionadas. Dada su extensión, el primer capítulo se dedicará a los métodos de preparación de la muestra de cuero.

DESARROLLO DEL TRABAJO

Se estudiaron 3 métodos de preparación de la muestra de cuero a ensayar:

- a) Secado en estufa: Se efectuó a 100^oC por espacio de 16 horas, con el objeto de verificar si las modificaciones previstas en la estructura del cuero se ven reflejadas en su porosidad.
- b) Secado por liofilizado: Se realizó a la temperatura del nitrógeno líquido y fue escogido por su reconocida capacidad para secar materiales orgánicos sin alterar sustancialmente su estructura.
- c) Sin secado previo: Desgasificado por vacío, directamente en el porosímetro a temperatura ambiente. Se adoptó este método como un control que no somete al cuero a altas o bajas temperaturas como en los métodos precedentes.

Además, no obstante las limitaciones ya señaladas, se estudió el efecto del desengrasado previo al secado, para observar su incidencia sobre la porosidad del cuero y sobre la precisión de cada uno de los métodos escogidos. En este caso, será posible comparar los resultados dado que se trabaja sobre un mismo cuero. La extracción de materia grasa se efectuó con éter de petróleo (60-80^oC) en un equipo

ESQUEMA A

DISTRIBUCION DE LAS MUESTRAS

DL	V	DE	L	DV	E
V	DE	DL	E	L	DV
DE	DL	V	DV	E	L
L	E	DV	V	DL	DE
DV	L	E	DL	DE	V
E	DV	L	DE	V	DL

V : Muestras no desengrasadas (vacío directo en el porosímetro).

DV: Muestras desengrasadas (vacío directo en el porosímetro).

L : Muestras liofilizadas.

DL : Muestras desengrasadas y liofilizadas.

E : Muestras secadas en estufa.

DE : Muestras desengrasadas y secadas en estufa.

Soxhlet durante tres horas.

Las muestras se extrajeron de la zona crupón de un cuero vacuno para capellada curtido al cromo, recurtido al vegetal, según un diseño cuadrado latino a los efectos de poder comparar los resultados de los 6 métodos de preparación de la muestra. Este diseño también permite establecer la posible influencia de la ubicación de la muestra sobre el dato de porosidad.

Las 36 muestras así generadas se extrajeron de la

zona crupón del cuero (área oficial de ensayos) y cada una de ellas pesaba 0,2 a 0,3 gramos.

En el Esquema A se consigna la distribución de las 36 muestras de cuero para un cuadrado latino 6 x 6.

Todas las muestras fueron pesadas luego de acondicionarlas a 22^oC de temperatura y 65 % de H.R.

Aquellos ejemplares secados en estufa o liofilizados se sometieron a vacío en el porosímetro como en el caso del cuero "control" (sin secado previo). Una vez alcanzada una presión de 20 micrones de mercurio se dio comienzo a la determinación de la porosidad del cuero (porosímetro marca AMINCO).

A cada presión elegida, se efectuó la lectura del volumen dejando previamente que transcurrieran 15 minutos.

Dado que en experiencias previas no se verificaron variaciones significativas de volumen para el rango de 10 000 a 60 000 libras por pulgada cuadrada de presión (psi), nuestras mediciones de volumen finalizaron a 10 000 psi.

Los cueros secados en estufa o por liofilización requieren sólo unos 45 minutos antes de estabilizarse la presión en el porosímetro por vacío, mientras que aquellos colocados directamente en el equipo necesitan de 3 a 4 horas antes de lograr dicha estabilización.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla I se consignan los datos obtenidos en el respectivo análisis de varianza de los resultados de porosidad.

Este análisis de varianza señala que la porosidad no se ha modificado por un desplazamiento de la muestra en filas o columnas, y que las diferencias de porosidad según el tratamiento adoptado son significativas.

La Tabla II exhibe los valores promedio de porosidad

T A B L A I

ANALISIS DE VARIANZA

Causas de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Varianza Estimada
Filas	0,00187	5	0,00037
Columnas	0,01731	5	0,00346
Tratamientos	0,20079	5	0,04016
Residual o error	0,06704	20	0,00335
Total	0,28701	35	0,04734

T A B L A II

Método de Preparación	Porosidad (cm ³ /g)	Coefficiente variación (%)
Sin desengrasar (V)	0,5470	9
Desengrasadas (DV)	0,6179	5
Liofilizadas (L)	0,5071	11
Desengrasadas y liofilizadas (DL)	0,5852	7
Secadas en estufa (E)	0,4166	20
Desengrasadas y estufa (DE)	0,4301	12

para cada método de preparación examinado, expresados en centímetros cúbicos por gramo de muestra original y sus correspondientes coeficientes de variación.

En la Tabla III se consigna el cuadro de significación para las diferencias entre los valores promedio de los coeficientes de cada método.

De las Tablas II y III se desprende que:

Para un mismo método de preparación de la muestra, el desengrasado previo tiende a disminuir su coeficiente de varia-

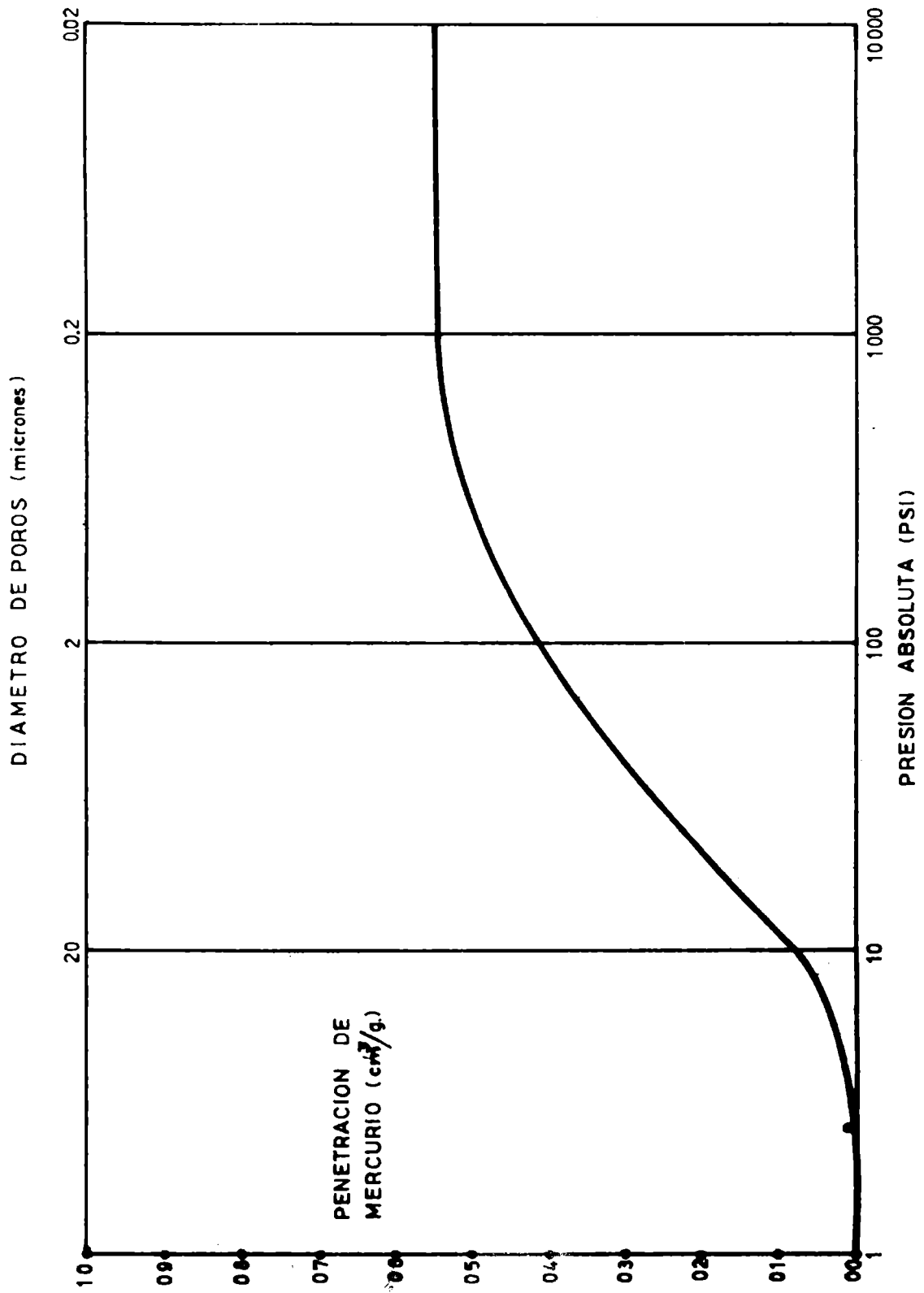
T A B L A III

CUADRO DE SIGNIFICACION

Método de preparación	Sin desen-grasar (V)	Desengrasa-das (DV)	Liofili-zadas (L)	Desengrasadas y liofilizadas (DL)	Secadas en estufa (E)	Desengrasadas y secadas en estufa (DE)
Sin desen-grasar (V)	+	-	-	-	+	+
D, sengra-sadas (DV)		+	-	-	+	+
Liofiliza-das (L)			+	+	+	+
Desengrasa-das y liofi-lizadas (DL)				+	+	+
Secadas en estufa (E)						-
Desengrasadas y secadas en estufa (DE)						

+ : Diferencias significativas

- : Diferencias no significativas



ción.

Si comparamos los métodos de secado, el mayor coeficiente de variación corresponde al método en estufa.

El desengrasado de la muestra aumenta su porosidad significativamente para los tratamientos liofilizados y vacío directo. Este aumento es del orden de $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$. Si tenemos en cuenta que el cuero utilizado en este estudio se le extrajo un 4 % p/p de materia grasa y que dicha grasa posee una densidad aproximada de $0,8 \text{ g/cm}^3$, es fácil de explicar el mencionado incremento de porosidad, salvo el caso de las muestras secadas en estufa.

Con el método de preparación por secado en estufa a 100°C , se obtienen siempre resultados de porosidad menores a los verificados por los restantes métodos. Esta menor porosidad puede atribuirse a la contracción que experimenta la estructura del cuero a dicha temperatura.

En efecto, para confirmar esta suposición hemos determinado la contracción de volumen de probetas del mismo cuero (4 cm diámetro) luego de someterlas a iguales condiciones de secado, constatando una disminución de volumen del orden del 21 % v/p. Esto es, una merma similar a la detectada por porosidad (20-30 %). También en otros cueros se midieron contracciones de volúmenes que oscilaron entre el 20-26 % v/p. Por otra parte, aún a los 60°C se registra contracción de volumen en el cuero. Las probetas que se desgasificaron por vacío no experimentaron disminución de volumen.

En la figura 1 se representa la curva volumen-diámetro de poros correspondiente a las muestras desgasificadas directamente en el porosímetro (control). De ella se deduce que el 80 % de los poros del cuero tienen diámetros que oscilan entre 1 y 20 micrones; y que sobrepasando la presión correspondiente a poros de 0,2 micrones de diámetro, sólo se operan ligeros incrementos de volumen.

CONCLUSIONES

El método de preparación de la muestra por secado

en estufa no es aconsejable en vista de la merma operada sobre la porosidad del cuero.

El método de secado por liofilización parece conveniente dado que no se necesita un largo período de desgaseificación en el porosímetro para estabilizar la presión a unos 20 micrones de mercurio.

El desengrasado de la muestra, si bien aumenta la precisión del ensayo, conduce a un aumento de la porosidad que depende del subsiguiente método de secado. Al respecto, se necesitan más estudios para así poder interpretar estas interdependencias y decidir sobre su inclusión o no en el método de preparación del ejemplar de ensayo.

En el área de ensayo adoptada en este estudio, no se verificaron cambios significativos de porosidad al desplazarse la toma de muestra desde la culata hacia el pescuezo o desde el espinazo hacia el flanco.

Los coeficientes de variación para este ensayo son del orden de los obtenidos para otros ensayos fisicomecánicos del cuero y sería conveniente aumentar el número de ejemplares de ensayo a utilizar.

BIBLIOGRAFIA

1. Sofía, A.; Vera, V. D. y Vergara, J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 12, 147, 1971.
2. Sofía, A.; Vera, V. D. y Vergara, J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 12, 164, 1971.
3. Sofía, A.; Vera, V. D. y Vergara, J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 13, 33, 1972.
4. Sofía, A.; Vera, V. D.; Matamala, L. A. y Vergara, J. A. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero - Porto Alegre, Brasil, diciembre 1972. LEMIT - ANALES, 1-1973, 1/25 (Serie II, nº 223).
5. Sofía, A., Vera, V. D., Scheffel, O. y Vergara, J. A. - LEMIT - ANALES, 1-1973, 63/82 (Serie II, nº 226).

6. Sofia A., Vera V. D. y Vergara J. A.- III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero. Porto Alegre, Brasil, diciembre 1972. LEMIT - ANALES, 1-1973, 83/98 .
7. Washburn, E. W.- Proc. Nat'l. Acad. Sc., 7, 115, 1921.
8. Stromberg, R. R. and Swerdlow, M.- J. Am. Leather Chem. Assoc., 50, 336, 1955.
9. Kanagy, J. R.- J. Am. Leather Chem. Assoc., 58, 524, 1963.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a los Dres. J. Ronco y E. Pereira, del Departamento de Tecnología Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, el acceso al equipo para determinación de porosidad y el asesoramiento brindado.