

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

EL ENCOGIMIENTO HIDROTÉRMICO EN LOS CUEROS PARA SUELA
Y SU RELACION CON LA COMPOSICION QUIMICA

Tesis presentada para op-
tar al título de Doctor en
Química por

VICENTE J. D. RASCIO

Padrino de Tesis: Dr. JERONIMO ANGLI

Octubre de 1947

ESTE TRABAJO FUE REALIZADO EN LA SECCION
CUEROS DEL LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA PROVINCIA
DE BUENOS AIRES.

AGRADEZCO AL JEFE DE DICHA SECCION, DR. HUM_
BERTO GIOVAMBATTISTA, Y A LOS ASESORES DEL LA-
BORATORIO, DRES. ERNESTO MEZEY Y CELESTINO RUIZ
LA COLABORACION BRINDADA DURANTE EL DESARROLLO
DEL MISMO.

A MIS PADRES

A MI NOVIA

En los últimos años se ha incorporado a los valores físicos y químicos ya conocidos, utilizados como índices para establecer la calidad de las suelas para calzado, un nuevo factor, la temperatura de encogimiento (T_e), conocido desde hace mucho tiempo, pero acerca del cual solo recientemente se ha especulado en el sentido de hacerlo aplicable prácticamente.

Este trabajo tiene por objeto determinar la relación entre esa temperatura de encogimiento y la calidad de las suelas, medida por el grado de curtido, y estudiar las variaciones que sufre dicha temperatura, durante el proceso de curtición, en función del grado de curtido.

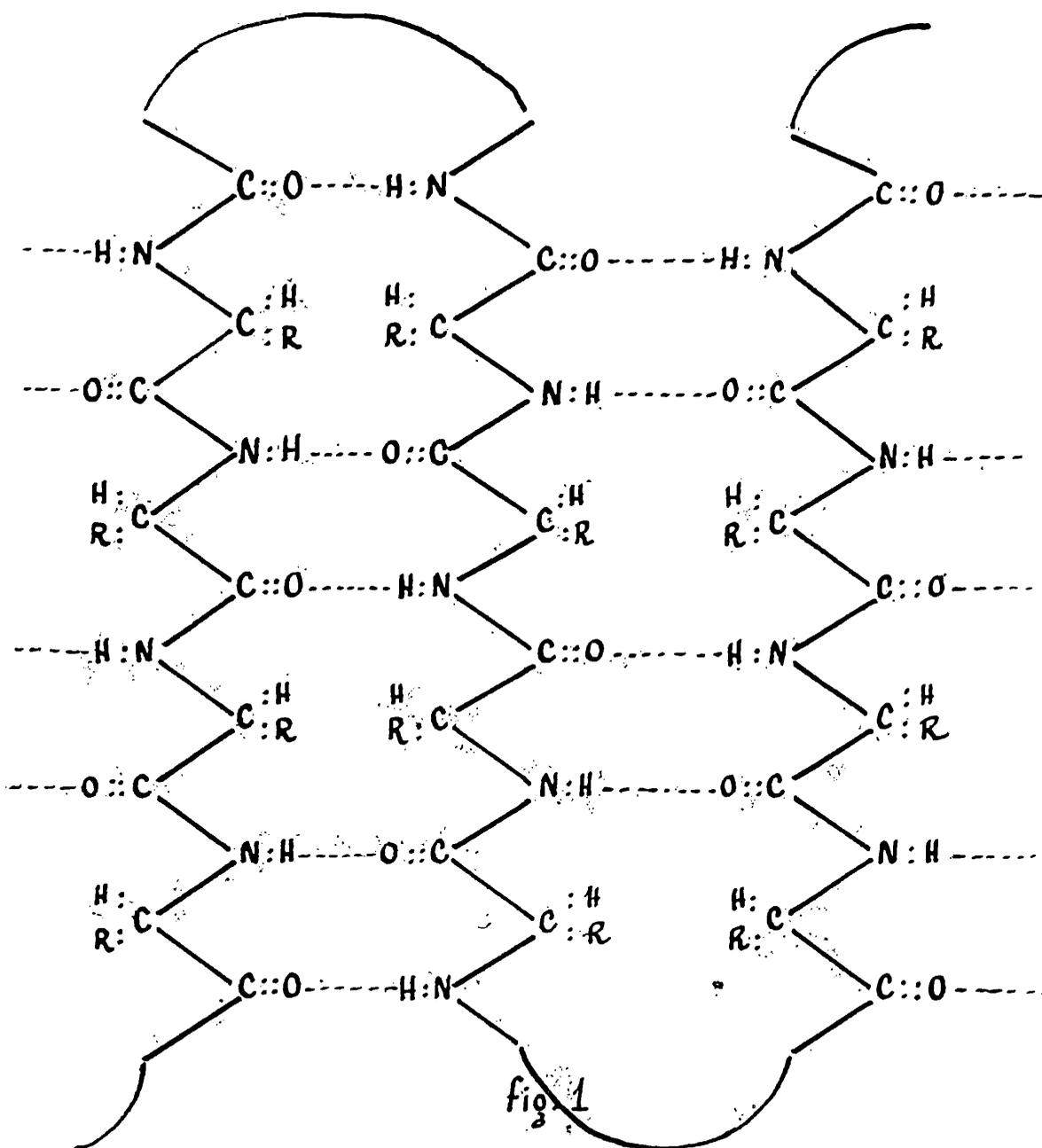
I) INTRODUCCION: ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.-

Las fibras de colágeno que constituyen la piel animal, presentan una temperatura de encogimiento característica. El calentamiento de las mismas en agua provoca su contracción brusca, a una temperatura que varía ligeramente con la concentración iónica del medio y con el tratamiento previo que dichas fibras hayan sufrido, pero que oscila generalmente entre 60 y 65° C para fibras extraídas de una piel fresca, que no ha sufrido tratamiento alguno. Por esta contracción, su longitud se reduce en un tercio con respecto a la original, y al mismo tiempo su espesor aumenta considerablemente, adquiriendo una elasticidad, en estado húmedo, semejante al caucho.

A pesar de que los conocimientos sobre la estructura del colágeno no han alcanzado los progresos logrados en otras queratinas, los estudios químicos y por medio de los rayos X han apoyado la teoría de una estructura proteica formada por cadenas polipeptídicas dispuestas paralelamente, y, según Astbury (1), Briscoe (2) y Speakman (3), unidas entre sí por dos tipos de uniones: a) encadenamiento electrovalente o iónico; y b) ligadura coordinada ó unión de hidrógeno. Estos enlaces serían los que confieren a la estructura proteica su estabilidad.

Pauling (4) estableció que un átomo de hidrógeno de un amino ó imino grupo puede actuar como una unión entre el átomo de nitrógeno de un grupo peptídico y el oxígeno del grupo carbonilo de otro grupo peptídico de una cadena adyacente.

Wilson (5) representa una cadena hipotética de residuos de aminoácidos, sostenidos como estructura estable por uniones de hidrógeno entre puntos vecinos de la cadena.

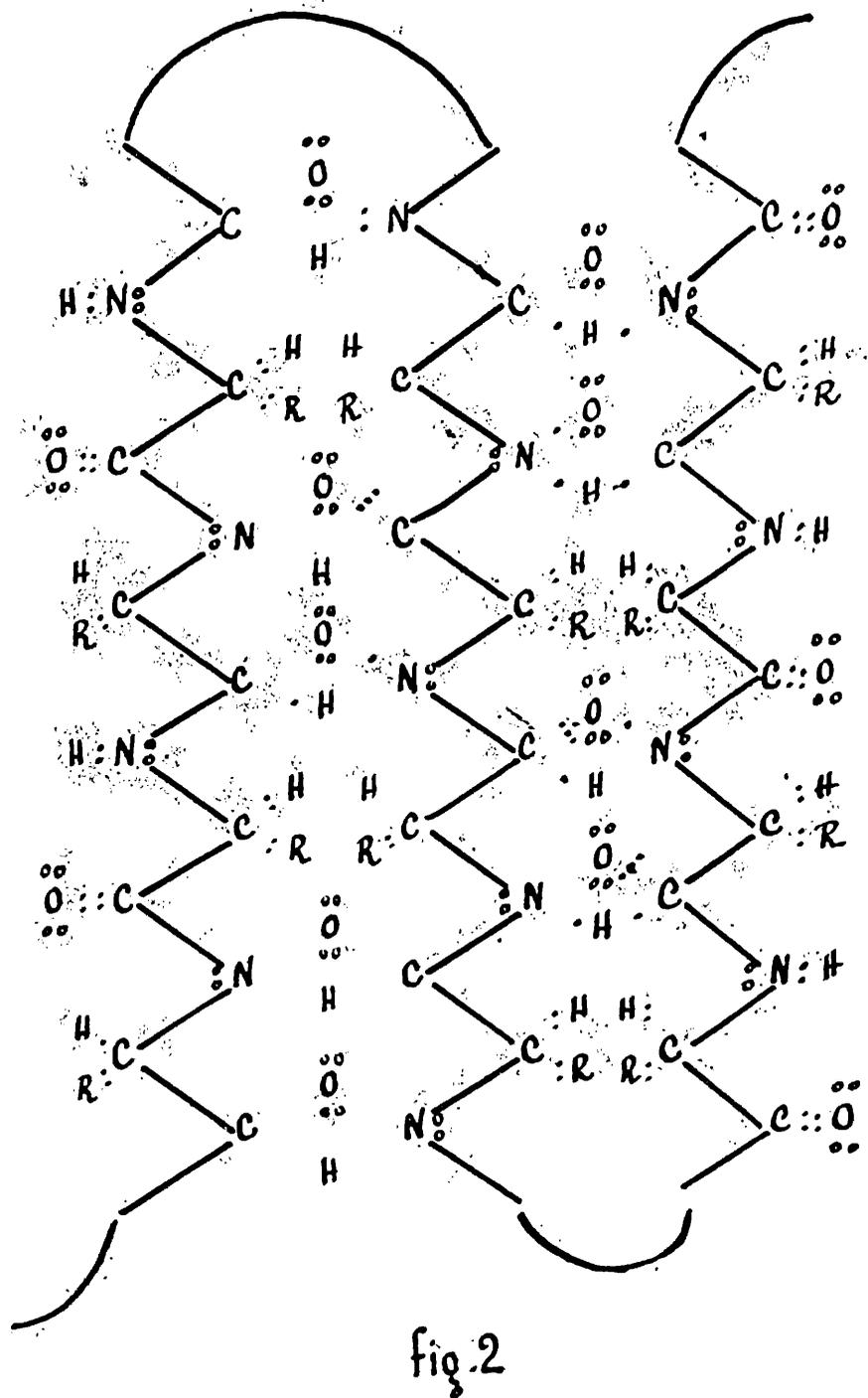


Como puede verse en la figura 1, representa la unión de hidrógeno:



aunque admite como posibles otros tipos. Representa por un línea punteada la unión entre el hidrógeno y el oxígeno, pero no intenta explicar su naturaleza o las configuraciones de electrones en volventes. Vale decir que esta unión de hidrógeno consistiría en la unión del átomo de oxígeno del grupo carbonilo con el átomo de hidrógeno de un grupo imino vecino, electricamente equilibrada con los respectivos átomos de carbono e hidrógeno.

El mismo Wilson, en un trabajo posterior (6), representa el esquema anterior de tal manera de mostrar el enlace imino-carbonilo en lugar de la unión de hidrógeno, como puede verse en la figura 2.



A las cadenas polipeptídicas se las supone en un estado de máxima extensión (ya que el colágeno no posee elasticidad), igual que la fibroína de la seda (beta queratina) y en oposición a la queratina de la lana (alfa queratina), que es susceptible de extenderse y encogerse, tal como lo demostró Astbury (1) en sus estudios por medio de diagramas a los rayos X.

coordinadas son susceptibles de ser empleadas en la fijación de agua y en la reacción entre las cadenas, en el segundo caso podría ocurrir una compensación como la indicada.

Wilson (5, 18) señala que la llamada unión de hidrógeno es extremadamente estable en condiciones ordinarias pero que cuando la proteína se hincha indebidamente por acción del agua caliente, ocurre una ruptura de las uniones de hidrógeno, y se pierde la estructura inicial estable. También señala que la inestabilidad de la proteína bruta débese a la debilidad de las uniones transversales.

Según Küntzel (8) durante el calentamiento se produce una gelatinización por destrucción de la estructura reticular de las cadenas polipeptídicas. La irreversibilidad del proceso reside en el hecho de que las cadenas no pueden ser nuevamente estiradas sin un fuerte desplazamiento de una con respecto a otras. Frecuentemente, junto a la gelatinización puramente mecánica, tiene lugar un proceso de degradación química.

Gustavson (9), en un trabajo reciente, llega a la conclusión de que las principales fuerzas de unión de las cadenas polipeptídicas del colágeno son las debidas a una coordinación entre uniones peptídicas, representadas por la "unión de hidrógeno". Esto concuerda con una afirmación de Meyer, quien basándose en la elevada energía molar de cohesión del grupo iminocarbonilo, $-CO-NH-$, (10,6 Kcal/mol), considera que la coordinación entre estas uniones es un factor de primera importancia en la cohesión de las proteínas.

Por otra parte, el mismo Gustavson comprueba que la piel contraída fija más tanino que la normal no contraída, y suponiendo que la fijación de tanino se produce por unión electrovalente sobre grupos básicos y por coordinación sobre grupos peptídicos $\begin{array}{c} -N-C- \\ | \quad || \\ H \quad O \end{array}$, el aumento de fijación de tanino provocado por la contracción se debería a una liberación de estos últimos grupos que estaban unidos entre sí por coordinación (unión de hidrógeno).

También, por analogía, se ha hecho extensible al colágeno, el concepto de enroscamiento y desenroscamiento de las cadenas polipeptídicas de la queratina de la lana. El arrollamiento de las cadenas

peptídicas del colágeno, que en estado natural se supone completamente extendidas, se basa en la eliminación de las fuerzas restrictivas por acción del calor o de agentes liotrópicos o de hinchamiento.

Mac Laughlin y Theis (10) definen la temperatura de encogimiento como el punto en el cual las tendencias de ruptura crecientes superan a las fuerzas de cohesión decrecientes, haciendo así que la temperatura de encogimiento sea una medida de la estabilidad estructural del colágeno, expresada en unidades de temperatura.

Esta definición de los citados autores, implica ya una interpretación del fenómeno, lo que sólo podría hacerse conociendo la naturaleza esencial de éste.

La temperatura de encogimiento sería entonces un índice de la estabilidad estructural del colágeno, ya que indica la magnitud necesaria del agente perturbador (la temperatura) que hace que dicha estructura pueda pasar a otra forma.

Los estudios de los diversos autores parecen indicar una relación entre la temperatura de encogimiento y la estabilidad del colágeno de la piel, estabilidad que aumenta durante el proceso de curtido.

McLaughlin y Theis, en la obra citada, indican que se ha llegado gradualmente al conocimiento de que la temperatura de encogimiento del cuero de curtido vegetal es de importancia, sirviendo como buena guía para determinar el grado en que ha tenido lugar un verdadero curtido, siendo una medida de la cantidad de material curtiente combinado.

Si se interpreta el mecanismo del curtido desde el punto de vista de las teorías químicas modernas (11), como una supresión de los centros activos de las cadenas laterales de la molécula de colágeno, junto con una deshidratación y protección de las uniones peptídicas del eje de la molécula, ello debe producir un aumento de la estabilidad hidrotérmica, medida por la temperatura de encogimiento.

Según Wilson (5, 6, 12, 13, 14, 15, 16, 16, 18), en el curtido vegetal se produciría un encadenamiento, por medio de las moléculas de tanino, entre las cadenas polipeptídicas adyacentes, en dos o más puntos. La fijación irreversible de taninos vegetales (19) se operaría so

bre los grupos proteicos básicos. Felzman (20), Otto (21), Grassmann (22), Küntzel (23) y Miekeley (24), están en favor de este mecanismo, sosteniendo además que la principal forma de unión de los taninos vegetales se realiza sobre los grupos peptídicos.

Como ya se indicó, Wilson (5), representa la estructura del colágeno por medio de una serie de capas de cadenas polipeptídicas "dobladas" una sobre otra. Esta estructura en la piel natural resulta estabilizada por los grupos amino-, imino-carbonilo y carboxilo que conectan los pliegues de la cadena polipeptídica en las tres dimensiones, produciendo una estructura en forma de red que es estable en agua a bajas temperaturas y en condiciones estériles. Cuando una piel se humedece completamente en agua y se eleva la temperatura del agua, en las proximidades de los 64° C., se produce una ruptura en estos grupos de conexión lo cual conmueve la estructura abierta de la proteína, y tiene lugar un encogimiento de volumen de la piel. Por acción del curtido, el agente curtiente mismo forma puentes entre dos o más pliegues de las cadenas, reemplazando o reforzando así los grupos de unión débiles. La medida de la temperatura de encogimiento de la piel en diversas etapas del curtido podría ser considerada como una medida de la estabilidad de la estructura de la proteína que la constituye.

Para aumentar esa estabilidad, según Wilson (18), es necesario que la molécula de curtiente conecte químicamente por lo menos dos pliegues de esas cadenas polipeptídicas vecinas que constituyen la proteína de la piel. Por ello, un verdadero agente curtiente debe ser polifuncional. El ácido ligno-sulfónico, (presente en el extracto de abeto), tiene solamente un grupo funcional y aunque es capaz de formar combinaciones estables con el colágeno, su fijación no produce elevación de la temperatura de encogimiento de la proteína, lo cual se debería a su imposibilidad de formar uniones entre dos o más pliegues de la cadena polipeptídica.

En cambio, la molécula de tanino de quebracho contiene muchos grupos difenólicos que la habilitan para combinarse químicamente con los grupos amino libres de la proteína, uniendo entre sí dos o más pliegues de la estructura proteica.

El extracto de abeto, como ya se ha expuesto, no eleva mayormente la temperatura de encogimiento del colágeno, mientras que el extracto de quebracho la aumenta considerablemente. Las propiedades de la piel tratadas con aquél son muy diferentes a las de la piel tratada con extracto de quebracho. La primera aunque fija una gran cantidad de extracto, se asemeja mucho a la piel natural, cosa que no ocurre con el extracto de quebracho. La diferencia se atribuye al hecho de que la molécula del tanino contenida en el extracto de abeto es solo monofuncional, mientras que la del quebracho es polifuncional, y de aquí que no haya relación entre la cantidad de ácido ligno-sulfónico fijado y la temperatura de encogimiento, puesto que una verdadera acción curtiente debe aumentar la estabilidad de la estructura proteica revelada por la Te.

Gustavson sugirió en 1941 (25) que el colágeno puede fijar tanino de dos maneras diferentes, por unión electrovalente o coordinada, atribuyendo la mayor importancia a la primera ya que, según dicho autor, es la que confiere estabilidad hidrotérmica. Sin embargo, en un trabajo posterior (26), llega a la conclusión de que las uniones coordinadas son las principales fuerzas cohesivas de la malla del colágeno.

Todo esto ha conducido a la idea de aplicar estos conocimientos en la practica del curtido.

Ya en los primeros tiempos del curtido al cromo, se acostumbraba a realizar con el cuero un ensayo rápido, consistente en sumergirlo en agua hirviente, y observar si se producía un encogimiento. Ello permitía decidir si el curtido era o no completo. McLaughlin (10) hace referencia a este ensayo, diciendo que parece tener grandes posibilidades para los estudios referentes a la estabilidad del colágeno de la piel.

Este mismo autor, refiriéndose a la medida de la temperatura de encogimiento del cuero de curtido vegetal (28), terminado o en elaboración, cree que puede ser de tanta o más importancia que cualquiera de los viejos factores utilizados, tales como el pH ó el tanino combinado. Por otra parte, abre el camino para futuros trabajos, insinuando que los datos de temperatura de encogimiento pueden ser hechos más concluyentes agregando el análisis de las muestras, e incluyendo los valores de tanino combinado e hidrosolubles.

Dos autores rusos, Lechitskii y Miretskii (55), hacen referencia al método de la temperatura de encogimiento como uno de los que más rápidamente permiten tener idea de la calidad del cuero con el que se realiza el ensayo.

Powarnin y Aggeew (29) y Powarnin (30) comprobaron que mientras que la piel de becerro mostraba una temperatura de encogimiento de 67°C , este valor aumentaba a 84°C después de un curtido de 32 días con extracto de quebracho.

Chater (31, 32, 33, 34), en una serie de trabajos sobre el efecto del calor sobre los cueros curtidos con extractos vegetales, determinó la Te de cueros curtidos en períodos de tiempo de distinta duración: dos días de curtido, medio curtidos y totalmente curtidos. Las Te encontradas fueron de 56 , 57 y 68°C , respectivamente. No proporciona cifras sobre la cantidad de tanino fijado por los cueros ensayados.

Hobbs (27) es el único autor que habla de la relación entre el grado de curtido y la temperatura de encogimiento, refiriéndose a cueros en proceso de elaboración. Representa las temperaturas encontradas en función del tiempo de duración del curtido. Determina la Te de piel de buey antes y durante el curtido con 5 curtientes diferentes, en períodos de curtido hasta de 35 días. Los resultados se pueden apreciar en la figura 4.

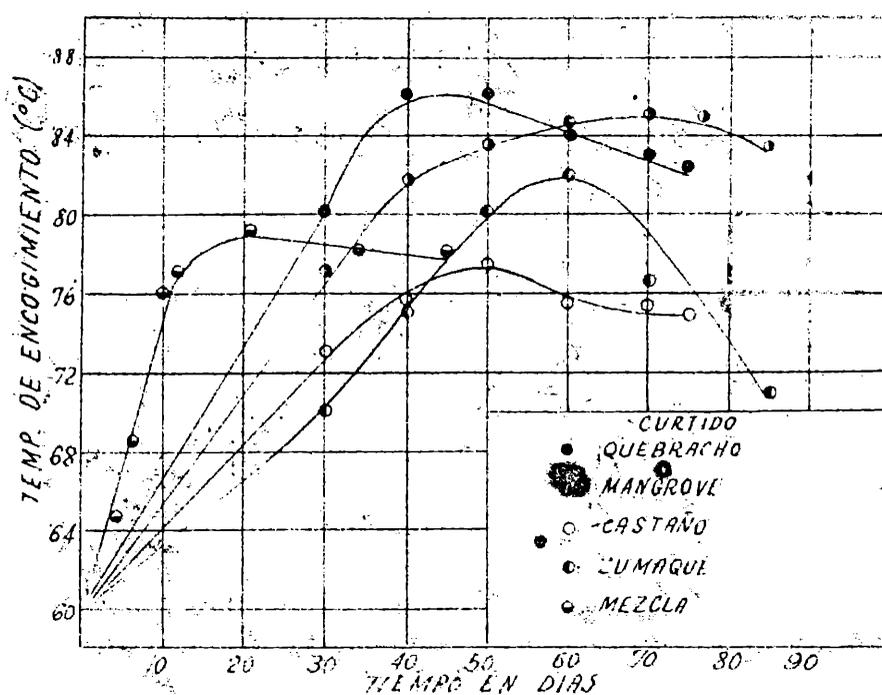


fig. 4

La temperatura de encogimiento de las pieles utilizadas por este autor, despues del encalado, era de 50° C, valor que aumentaba a alrededor de 58° C despues del lavado y llegaban a 60° C después de la'purga.

Esta temperatura aumenta durante el proceso de curtido, para llegar a un máximo cuyo valor y tiempo necesario para lograrlo depende del material curtiente utilizado.

Así tenemos:

Material curtiente	Te máx.	Tiempo de curtido
Extracto de quebracho.....	86° C	40 días
Mangrove.....	85° C	70 días
Castaño.....	77° C	50 días
Zumaque.....	82° C	60 días
Mezcla de partes iguales de castaño, mangrove y quebracho sulfitado.....	79° C	20 días

Si se prolonga el curtido, las Te máximas descienden, coincidiendo con las observaciones realizadas por Chater, de que las temperaturas de encogimiento de pieles parcialmente curtidas eran más altas que las de las totalmente curtidas. Esto coincide con la opinión de Theis y Blum (38), que sostienen que la máxima Te se logra con una fijación mínima de tanino.

Los máximos se recuperan si las muestras se lavan con agua, es decir si se eliminan las materias hidrosolubles. Como no presenta datos analíticos, no puede determinar, en conclusión, si el aumento de la Te se debe a la eliminación del material no combinado o del debilmente combinado.

Theis ha publicado una serie de trabajos acerca de las relaciones entre la Temperatura de encogimiento y el curtido (35, 36 y 37), de los cuales el más interesante es el ya citado realizado en colaboración con Blum (38). Curtieron piel de cabra durante 48 horas a 20° C con curtientes diversos y a pH variables entre 1 y 10. Los diferentes curtientes y pH traen variaciones considerables en la Te. Estos autores creen

que el mecanismo del curtido vegetal es la unión entre sí de, por lo menos, dos cadenas polipeptídicas por la molécula de tanino, y que la unión es similar a la de cualquier sustancia ácida:

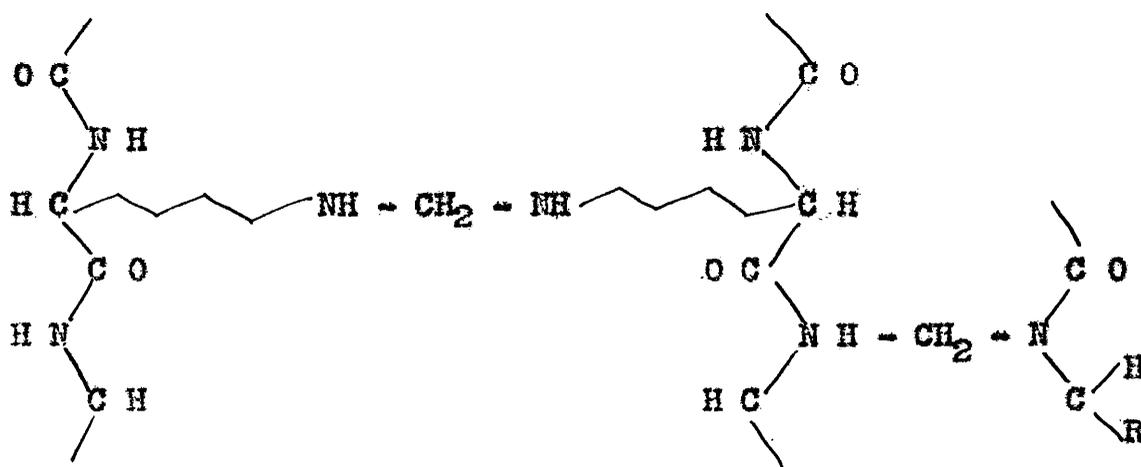


donde T es la molécula de tanino

Harris (39), ha mostrado efectos similares usando ácidos diferentes en sus estudios de la capacidad de unión con los ácidos de las proteínas de la lana.

Theis y Blum sugieren que el desarrollo de las fuerzas de cohesión estructural por medio del curtido vegetal, es más o menos independiente de la cantidad de tanino fijada, y muestran que la máxima Te se alcanza realmente cuando hay prácticamente una mínima fijación de tanino.

Utilizaron en sus experiencias cueros curtidos con quebracho sólo, con quebracho y recurtidos con formaldehído, y curtidos con una mezcla de los dos. El recurtido con formaldehído eleva considerablemente la temperatura de encogimiento. A la inversa, el curtido con formaldehído y recurtido con quebracho no produce una elevación tan grande de la Te. Los autores explican que el formaldehído sólo actúa como un curtiente independiente, formando uniones adicionales o puentes entre grupos imino o amino de cadenas polipeptídicas adyacentes y reforzando la estructura:



En cambio, si se usa el formaldehído previamente al curtido vegetal, reaccionará con algunos de los grupos necesarios para dicho curtido.

Resumiendo, podemos decir que:

El colágeno presenta una temperatura de encogimiento que le es característica.

Por el encogimiento hidrotérmico y desnaturalización de una proteína nativa se produce una alteración de la estructura de la malla del colágeno.

Las fuerzas de cohesión que mantienen las cadenas polipeptídicas extendidas serían vencidas por el efecto perturbador de la temperatura, permitiendo su encogimiento a una forma más estable.

El curtido modifica el valor de esa temperatura de encogimiento, produciendo una elevación de la misma. Esto conduce a la idea de que el curtido debe promover un refuerzo, por decirlo así, de las fuerzas de cohesión que mantienen las cadenas polipeptídicas extendidas y que se oponen a su enroscamiento. Esto lógicamente ha hecho que se cifraran muchas esperanzas sobre una posible utilidad práctica de este índice, en el proceso de curtido, por tratarse de una determinación simple y rápida. Además se ha especulado mucho sobre la T_e , tratando de explicar el mecanismo del curtido desde el punto de vista químico. En ese sentido se ha planeado el presente trabajo, considerando que podrían aportarse nuevos datos que contribuirían al conocimiento de este problema.

El trabajo comprende:

1ª) Análisis y ensayos sobre muestras de suela de fabricación nacional, para establecer si existe una correlación entre la temperatura de encogimiento y las características físicas y químicas. Este punto comprende:

a) Relación entre la temperatura de encogimiento de las suelas terminadas con la calidad de las mismas.

b) Temperatura de encogimiento y características químicas de las suelas previamente lavadas.

2ª) Estudio de las variaciones de la temperatura de encogimiento y de la composición química de los cueros para suela, durante el proceso de curtido.

Se han aplicado las normas de análisis de la American Leather Chemists Association (A.L.C.A.).

II) MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS Y ENSAYOS FÍSICOS EMPLEADOS.
MÉTODO A. L. C. A. PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE
ENCOGIMIENTO. (40).

1º) PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA EL ANÁLISIS.-

De cada unidad (costado) se cortan tres planchuelas rectangulares de 5.08 cm (2 pulgadas) de ancho por 10.16 a 15.24 cm (4 a 6 pulgadas) de largo, según sea necesario, en las zonas A, B y C cuya ubicación se indica en la figura 5.

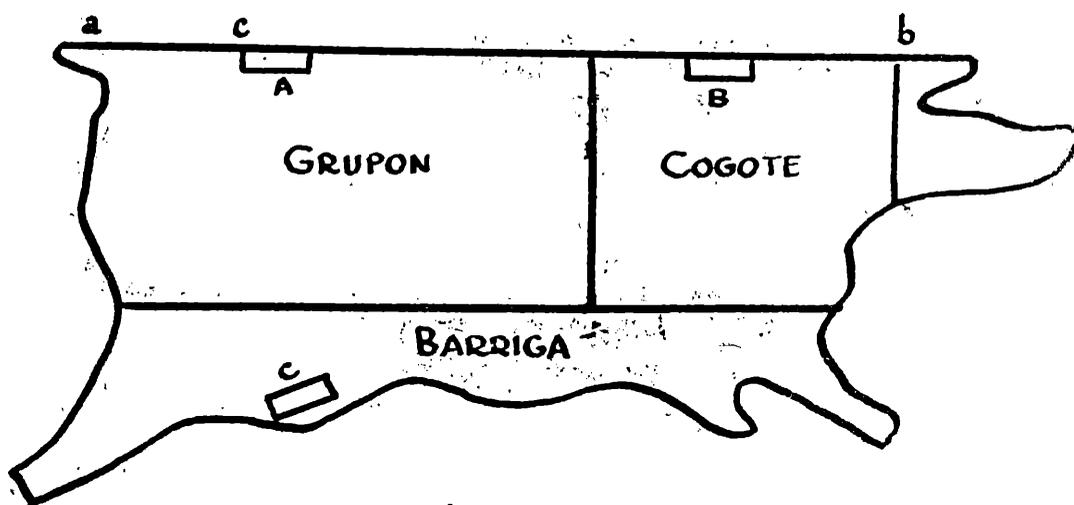


fig. 5

Las planchuelas A y B se cortan a 1.27 cm (0.5 pulgadas) de la línea dorsal.

Para preparar la muestra definitiva para el análisis todas las planchuelas deben ser previamente recortadas para que tengan la misma superficie.

2º) ANÁLISIS QUÍMICO.-

a) Humedad.-

Se colocan 5-10 gramos de la muestra en un pesafiltros tarado. Se deseca durante 16 horas a 95-100°C, se enfría en desecador y pesa.

b) Sustancia dérmica.-

El porcentaje de nitrógeno multiplicado por 5.62 da la sustancia dérmica.

Nitrógeno. Método de Kjeldahl.

Reactivos utilizados:

Acido sulfúrico 0.1 n.

Hidróxido de sodio 0.1 n.

Acido sulfúrico concentrado, D. 1.84, libre de nitratos y sulfato de amonio.

Solución de hidróxido de sodio 45 %, libre de nitratos.

Determinación.-

Se colocan 1.4 gramos de la muestra en un balón Kjeldahl, se agregan 10 g de sulfato de sodio anhidro pulverizado, 1 g de sulfato de cobre en cristales (6 0.1 g de selenio) y 25-35 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Se coloca el balón inclinado y se calienta hasta que el líquido se torna límpido, continuándose luego la ebullición durante 10 minutos. Una digestión normal dura generalmente 1 hora. Se deja enfriar. Se diluye con 200 ml de agua y se agrega suficiente hidróxido de sodio 45 % para hacer el medio fuertemente alcalino. Se destila sobre una cantidad medida de ácido sulfúrico 0.1 n, adicionado de rojo de metilo como indicador. Finalmente se titula el destilado con la solución de álcali 0.1 n y se calcula el porcentaje de nitrógeno.

c) Materias hidrosolubles.-

Se utiliza la norma A.L.C.A. pero reemplazando el extractor Reed-Churchill standard (41) por el Procter (figura 6), vale decir el dispositivo adoptado por la International Society of Leather Trades' Chemists (42).

Se extraen 15 gramos de muestra con agua destilada a

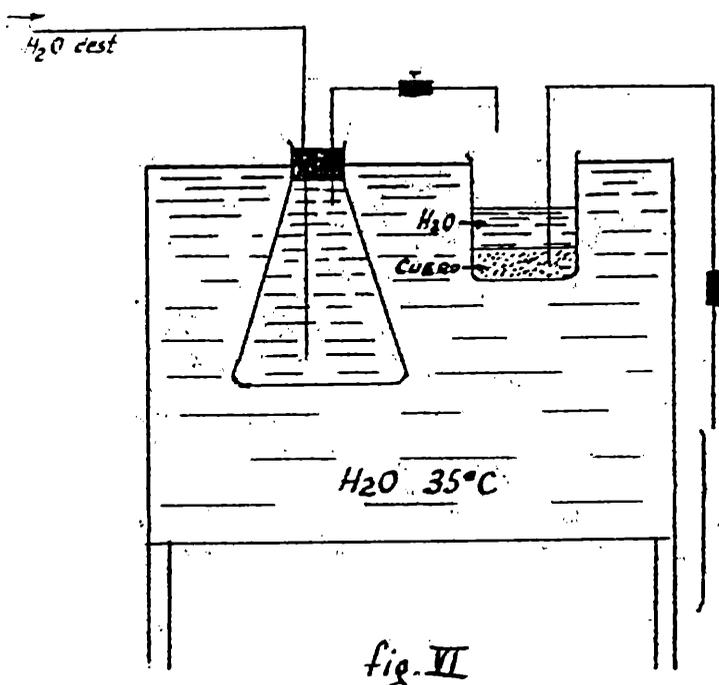


fig. VI

35°C, de modo de obtener 1 litro de extracto en tres horas.

Si el cuero contiene un porcentaje de material extraíble en éter de petróleo superior al 8 %, se debe extraer la muestra previamente por dicho solvente, y eliminar el éter a la temperatura ambiente antes de proceder a la extracción con agua. El extracto se enfría a 20°C y se lleva a volumen. Se evaporan 50 ml del extracto en cápsulas taradas (la determinación se hace por duplicado), se seca y pesa.

d) Materias grasas.- (Extraíbles en éter de petróleo).

Se toman 5-30 g de muestra y se extraen en un extractor tipo Soxhlet, con éter de petróleo E. 50-80°C, hasta dejarlo libre de materias extraíbles en éter de petróleo. Se evapora el solvente y el residuo se seca hasta peso constante.

e) Cenizas insolubles.-

Se toma cuantitativamente el cuero remanente de la extracción con agua (materias solubles), se seca y se incinera a $600 \pm 25^\circ\text{C}$. Si hay dificultad para quemar todo el carbón, se extrae el residuo con agua caliente, se filtra a través de papel exento de cenizas, se seca, quema papel y residuo y se agrega el filtrado, evaporando a sequedad y quemando nuevamente. Se enfría en desecador y pesa.

f) Tanino combinado.-

La diferencia entre 100 y la suma de los porcentajes de humedad, sustancia dérmica, materias hidrosolubles, materias grasas y cenizas insolubles, es el porcentaje de tanino combinado.

g) Grado de curtido.-

Es igual a:

$$\frac{\% \text{ de tanino combinado} \cdot 100}{\% \text{ de sustancia dérmica}}$$

h) Sustancia cuero.-

Es la suma de los porcentajes de tanino combinado y sustancia dérmica.

3º) ENSAYOS FISICOS.-

a) Toma de las muestras (figura 7).

Se corta una probeta, preferentemente cuadrada y de

las dimensiones necesarias, con el borde superior paralelo a la línea dorsal B'D', y a una distancia de 2.54 cm (1 pulgada) de la misma. El corte se inicia en un punto ubicado a una distancia de la raíz de la cola igual a 1/6 de la longitud B'D'.

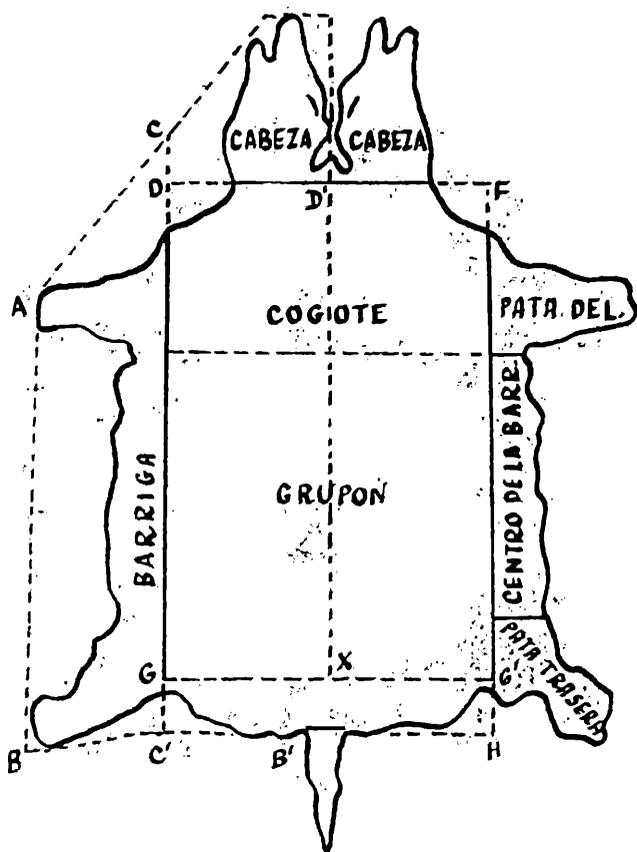


fig. 7

b) Acondicionamiento de las probetas.-

Se realiza de acuerdo con la norma A.L.C.A. adoptada como oficial (1942). Las muestras se acondicionan previamente al ensayo en una atmósfera de 65 ± 2 % de humedad relativa y temperatura de 21 ± 2.5 °C, hasta que se haya alcanzado el equilibrio, y deben ser ensayadas en la misma atmósfera. Se considera que las muestras han alcanzado el equilibrio cuando pesadas en intervalos de 1 hora no muestran cambios progresivos en el peso mayores de ± 0.1 %. En general se requieren 24 horas como mínimo para alcanzar el equilibrio.

Si no es posible disponer de una cámara de acondicionamiento, las muestras deben ser acondicionadas en un desecador, y sacadas de él en el instante del ensayo, el cual debe realizarse dentro de un período máximo de 10 minutos. El ambiente en el cual se trabaje deberá poseer una humedad relativa no menor de 50 % ni mayor de 65 %, y una temperatura entre 18.3 y 23.8°C (65 y 75°F).

La humedad relativa requerida en el desecador o cámara de acondicionamiento puede lograrse con una solución saturada de cloruro de cobalto o una solución de ácido sulfúrico 36 %, siendo preferible la primera.

c) Resistencia a la tracción.—

Método A_oL_oC_oA_o adoptado como oficial (1943).

Se utiliza un dinamómetro Amsler con velocidad constante de desplazamiento de mordazas de 23 ± 2.5 cm por minuto (9 ± 1 pulgadas por minuto).

Se efectuaron tres ensayos sobre probetas cortadas en dirección paralela a la línea dorsal, de un largo conveniente para permitir 10 cm de separación entre mordazas, y de 1 cm de ancho. Se determina el espesor en 5 lugares, estableciéndose la sección transversal en base al promedio de espesores y medidas del ancho.

Los resultados se expresan en kg/cm².

4º) DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO.—

Desde los primeros ensayos a que se sometía el cuero al cromo, sumergiéndolo en agua en ebullición, hasta el momento actual, en que se ha hecho extensivo a los cueros de curtido vegetal, la técnica ha variado fundamentalmente, encuadrándose la determinación de la temperatura de encogimiento dentro de normas estrictas de análisis.

Powarnin y Aggeev (29) fijaban una tira de cuero al bulbo de un termómetro y determinaban la temperatura a la que se producía un encogimiento, observable a simple vista. En 1925, Schiaparelli y Careggio (43) describieron un aparato semejante para determinar lo que ellos llamaban "temperatura de gelatinización" del cuero, aplicando el método a pieles curtidas con quinona y con curtientes vegetales y minerales.

Chambard y Michallet (44), en 1927, utilizaron un aparato similar al de Schiaparelli y Careggio.

Chater (54) perfeccionó el dispositivo. Fijaba el cuero a un tubo de vidrio por medio de dos pinzas, también de vidrio. La pinza inferior quedaba fija al fondo, y la superior

pasaba por una polea, contrabalanceada con una pesa. Como la polea se movía sobre una escala graduada, se podía medir el largo de la muestra en todo momento, y además determinar con precisión la temperatura de encogimiento.

Theis y Schaffer (45), en 1936, modificaron un aparato ideado por Stiasny (46) y llegaron al modelo aprobado por la American Leather Chemists Association, y cuyas características generales coinciden con el utilizado en este trabajo.

Con posterioridad a Theis, otros investigadores han utilizado en sus trabajos aparatos similares, entre ellos Braybrooks (47) y el mismo Theis, trabajando en colaboración con Kalb (48). Urdang (49) proporciona algunos detalles mecánicos nuevos, así como también algunas indicaciones acerca de la técnica operatoria. Pankow (50) agrega también algunos detalles de construcción ideados por él.

Harnly y Parker (51) introdujeron algunas características que no tiene el aparato standard adoptado por la A.L.C.A. En efecto, el aparato consiste en una modificación de aquél, presentando dos diales, uno indicador del porcentaje de hinchamiento y otro indicador del porcentaje de encogimiento. El instrumento registra el máximo de hinchamiento e indica cuando se alcanza la temperatura de encogimiento.

Método A.L.C.A. para la medida de la temperatura de encogimiento en cueros (52-53).

Provisional 1942. Revisión propuesta, febrero 1944.

Definición.-

Cuando se calienta gradualmente el cuero en un medio acuoso, se encuentra una temperatura a la que se produce un encogimiento visible.

Finalidad.-

El método puede ser usado para medir la temperatura de encogimiento de cueros de cualquier espesor y de cualquier tipo de curtido.

Tamaño de las probetas.-

Cada muestra debe tener 1.27 cm (0.5 pulgadas) de ancho por 7.62 cm (3 pulgadas) de longitud, por todo el espesor del cuero.

Líquido del baño.-

Para cueros de curtido vegetal, se usa agua conteniendo suficiente HCl para llevar el medio a pH 3.0-3.5. Si se ha medido el pH del cuero, se ajusta el del líquido al mismo (en nuestro trabajo, por tener todos los cueros ensayados pH oscilantes entre 5.0 y 5.5, se ha utilizado para el baño agua destilada). Para cueros al cromo se usa una mezcla de 25 % de agua y 75 % de glicerol. Curtidos combinados se consideran como curtidos al cromo.

Aparato.-

Un becker de 1 litro, conteniendo el líquido apropiado, dos mordazas para sujetar la muestra, un agitador, un termómetro y un calentador apropiado. Las mordazas están montadas verticalmente, con 6.35 cm (2.5 pulgadas) de separación, la estacionaria en el fondo. La superior o móvil está unida a un indicador apropiado, que debe mantener la muestra bajo una ligera tensión y debe indicar el hinchamiento preliminar de la misma y el punto en el que comienza el encogimiento. Debe magnificar el movimiento del cuero por lo menos 25 veces.

Acondicionamiento.-

Todas las muestras deben ser acondicionadas de acuerdo con las normas A.L.C.A.

Desarrollo del ensayo.-

La muestra a ensayar se fija entre las mordazas, completamente sumergida en el líquido a la temperatura ambiente, y se calienta con una velocidad de 3 a 5°C por minuto, agitando constantemente. Calentando de esta manera, el ensayo se realiza, aproximadamente en 15 minutos. A medida que la temperatura aumenta, tiene lugar un hinchamiento de la muestra y la aguja debe ser ajustada en el punto 0, de tal modo que el eventual encogimiento pueda ser medido.

En adición al peso necesario para contrabalancear el peso de la mordaza y para vencer la inercia o fricción del mecanismo indicador, es conveniente agregar un peso adicional de 80-100 gramos. En general se necesitan pesos menores para cueros de curtido vegetal que para cueros al cromo. En ningún

caso debe ser usado un peso que produzca una elongación, antes del encogimiento, de más del 10 %.

Informe.-

Se indica la temperatura del baño, en grados centígrados, a la cuál el cuero comienza a encoger después del hinchamiento preliminar.

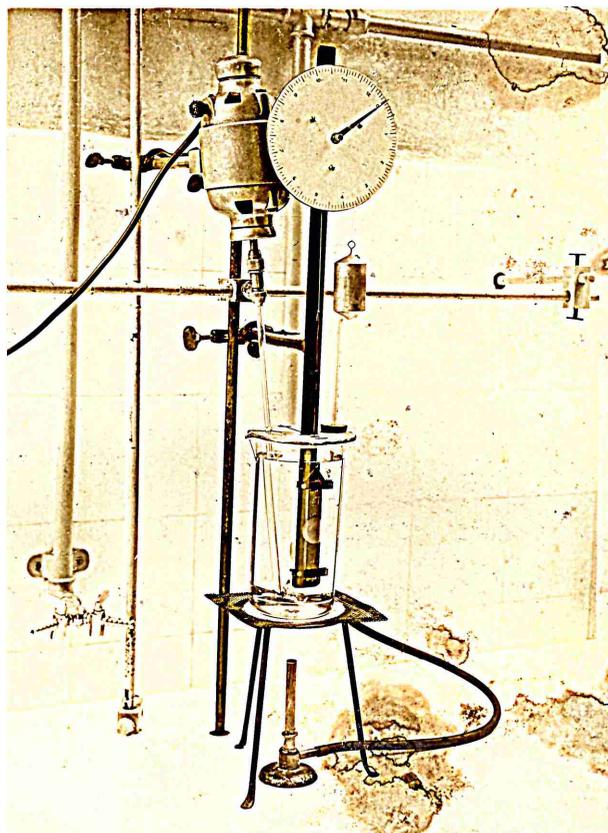


fig. 8

El aparato usado en este trabajo (figura 8) ha sido construido en los talleres del Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires, siguiendo las instrucciones de la norma de la American Leather Chemists Association. Está provisto de un agitador eléctrico, de 80-100 r.p.m., un termómetro graduado de 0 a 100°C un indicador que registra el desplazamiento del cuero de tal manera que 1 división corresponde a 0.1 mm. El calentamiento se efectúa por medio de un mechero de gas.

III) ANALISIS Y ENSAYOS SOBRE MUESTRAS DE SUELA DE FABRICACION NACIONAL PARA ESTABLECER SI EXISTE UNA CORRELACION ENTRE LA TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO Y LAS CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS.-

1º) RELACION ENTRE LA TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO DE LAS SUELAS TERMINADAS Y LA CALIDAD DE LAS MISMAS.-

Se han ensayado 12 muestras de suela, todas de fabricación nacional, seis de las cuáles fueron suministradas por curtidurías de la Capital Federal y las restantes por establecimientos de las provincias de Buenos Aires, Santa Fe y Córdoba. Se ha tratado, dentro de lo posible, de elegir las muestras procedentes de diferentes procedimientos de curtido, los que, a pesar de ser de nuestro conocimiento, no serán detallados aquí, porque el objeto de estas experiencias es buscar una relación entre la temperatura de encogimiento y la calidad, juzgada principalmente por el grado de curtido, prescindiendo de la historia de las muestras y con vistas siempre a una posible aplicación práctica de la temperatura de encogimiento.

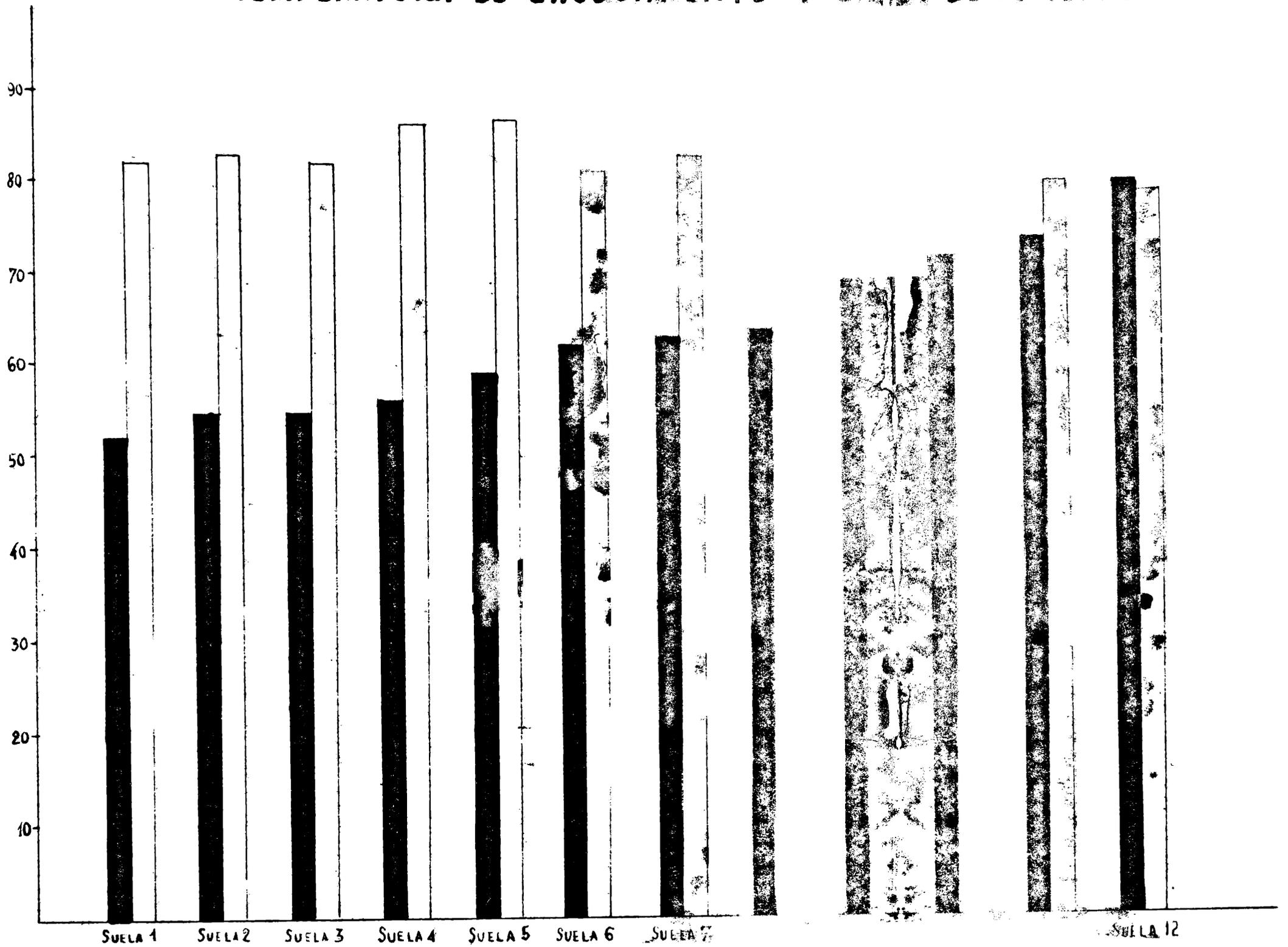
Se realizaron determinaciones de humedad, materias hidrosolubles, sustancia dérmica, materias grasas, cenizas insolubles, tanino combinado, sustancia cuero, tanino combinado/cuero, grado de curtido, resistencia a la tracción, espesor y temperatura de encogimiento.

Los datos analíticos obtenidos se presentan en dos tablas: la primera con los datos directos, vale decir referidos a las muestras con su humedad natural; la segunda consigna las cifras referidas a suelas con 14 % de humedad.-

HUMEDAD NATURAL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Humedad (%)	19.3	17.5	16.6	17.2	17.4	17.3	17.6	20.4	16.2	13.1	17.9	13.9
Mat. hidrosolubles (%)	26.9	27.1	13.9	23.7	26.1	16.9	20.5	24.4	13.0	14.0	15.9	15.3
Sust. dérmica (%)	29.1	33.7	41.7	32.6	34.2	39.9	33.9	32.5	39.4	33.1	37.1	36.1
Materias grasas (%)	3.6	2.7	3.1	3.7	1.9	1.2	3.1	1.5	2.5	2.3	1.5	0.7
Cenizas insolubles (%)	6.0	0.4	1.9	0.5	0.1	0.1	3.5	0.3	1.5	0.0	0.1	0.1
Tanino combinado (%)	15.2	13.5	22.9	13.3	20.3	24.7	21.4	20.8	27.4	27.4	27.4	29.0
Sustancia cuero (%)	44.2	52.2	64.5	50.9	54.5	64.5	55.2	53.3	66.8	65.5	64.5	65.1
Tan. comb/cuero	34.3	35.3	35.4	36.0	37.2	38.3	33.7	39.1	41.0	41.3	42.5	44.6
Grado de curtido	52.3	54.7	54.9	55.3	59.3	62.0	63.1	63.9	69.5	72.0	74.1	80.3
Temp. de encoig. (°C)	82.0	82.9	81.7	86.3	86.4	81.1	82.7	83.2	85.1	79.3	80.1	79.0
Espesor (mm)	4.6	3.7	4.3	4.2	4.7	5.1	5.2	4.9	4.7	4.6	4.1	5.6
Resistencia a la tracción (Kg/cm ²)	393	468	471	437	407	309	387	354	349	355	339	397

14 % DE HUMEDAD	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Humedad (%)	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
Mat.hidrosolubles (%)	28.7	28.2	14.3	29.8	27.2	17.6	21.4	26.4	13.3	14.7	16.6	16.2
Sust.dórmica (%)	31.0	35.1	43.0	33.8	35.6	41.5	35.4	35.1	40.4	40.0	38.9	38.3
Materias grasas (%)	3.8	2.8	3.2	2.8	2.0	1.2	3.2	1.6	2.6	2.4	1.6	0.7
Cenizas insolubles (%)	6.4	0.4	2.0	0.5	0.1	0.1	3.6	0.4	1.5	0.0	0.1	0.1
Tanino combinado (%)	16.1	19.5	23.5	19.1	21.1	25.6	22.4	22.5	28.2	28.9	28.8	30.7
Sustancia cuero (%)	47.1	54.6	66.5	52.9	56.7	67.1	57.8	57.6	68.6	68.9	67.7	69.0
Tan.comb/cuero	34.3	35.3	35.4	36.0	37.2	38.3	38.5	39.1	41.0	41.8	42.5	44.5
Grado de curtido	52.3	54.7	54.9	56.3	59.3	62.0	63.1	63.9	69.5	72.0	74.1	80.3
Temp. de encog.(°C)	82.0	82.9	81.7	86.3	86.4	81.1	82.7	83.2	85.1	79.3	80.1	79.0
Espesor (mm)	4.6	3.7	4.3	4.2	4.7	5.1	5.2	4.9	4.7	4.5	4.1	5.6
Resistencia a la tracción (Kg/cm ²)	393	468	471	437	407	309	387	354	349	355	389	397

TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO Y GRADO DE CURTIDO



■ GRADO DE CURTIDO
□ Te

2º) TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO Y CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE SUELAS PREVIAMENTE LAVADAS.

La idea de realizar una nueva serie de determinaciones, operando con material desprovisto de sustancias lavables, es decir conteniendo casi exclusivamente materias sólidamente unidas o combinadas con la piel, obedece al propósito de averiguar qué influencia tiene sobre la temperatura de encogimiento la eliminación de las sustancias lavables o hidrolizables.

Esto por otra parte elimina la influencia de una variable puesta ya de manifiesto por Hobbs (27) al comprobar en sus experiencias que la T_e se elevaba a un máximo después del lavado.

Las determinaciones se realizaron sobre muestras tomadas del grupón, del cuál se cortó una plancha de 40 x 30 cm, obtenida a partir de un punto c (figura 5) tal que $ac = 1/6 ab$, hacia el cogote, y a 20 cm de la línea dorsal. Se la dividió estadísticamente en 20 planchuelas de 10 x 6 cm, numeras de acuerdo al siguiente esquema:

1	4	3	2
2	1	4	3
3	2	1	4
4	3	2	1
1	4	3	2

fig. 9

Esto tiene por objeto compensar la falta de uniformidad que presenta el cuero en las distintas regiones.

Sobre las distintas planchuelas se efectuaron las siguientes determinaciones:

Nos. 1.- De cada una de ellas se cortó una probeta para determinar la T_e , calculándose el promedio de las 5 determinaciones. Con el material restante se preparó una muestra única para análisis químico.

Nos. 2, 3 y 4.- Se lavaron con agua destilada, durante

24, 48 y 96 horas, respectivamente, para eliminar las materias hidrosolubles. En cada una se determinó la temperatura de encogimiento después de lavado y se analizaron químicamente.

El lavado se efectuó en la siguiente forma: en un becker de 1 litro se colocaron las tiras destinadas a temperatura de encogimiento y análisis químico, y se hizo circular agua destilada durante el tiempo necesario (24, 48 y 96 horas), con una velocidad de circulación de 1 litro por hora.

Terminado el lavado, las muestras se secaron a la temperatura ambiente y acondicionaron.

Se estudiaron en esta forma 10 suelas. A continuación se presentan las tablas con los resultados de análisis, en las que constan los datos químicos (referidos a humedad natural y recalculados para 14 % de humedad) y los resultados de los ensayos físicos.

SUELA Nº 1I) Análisis Químico1ª) Humedad natural

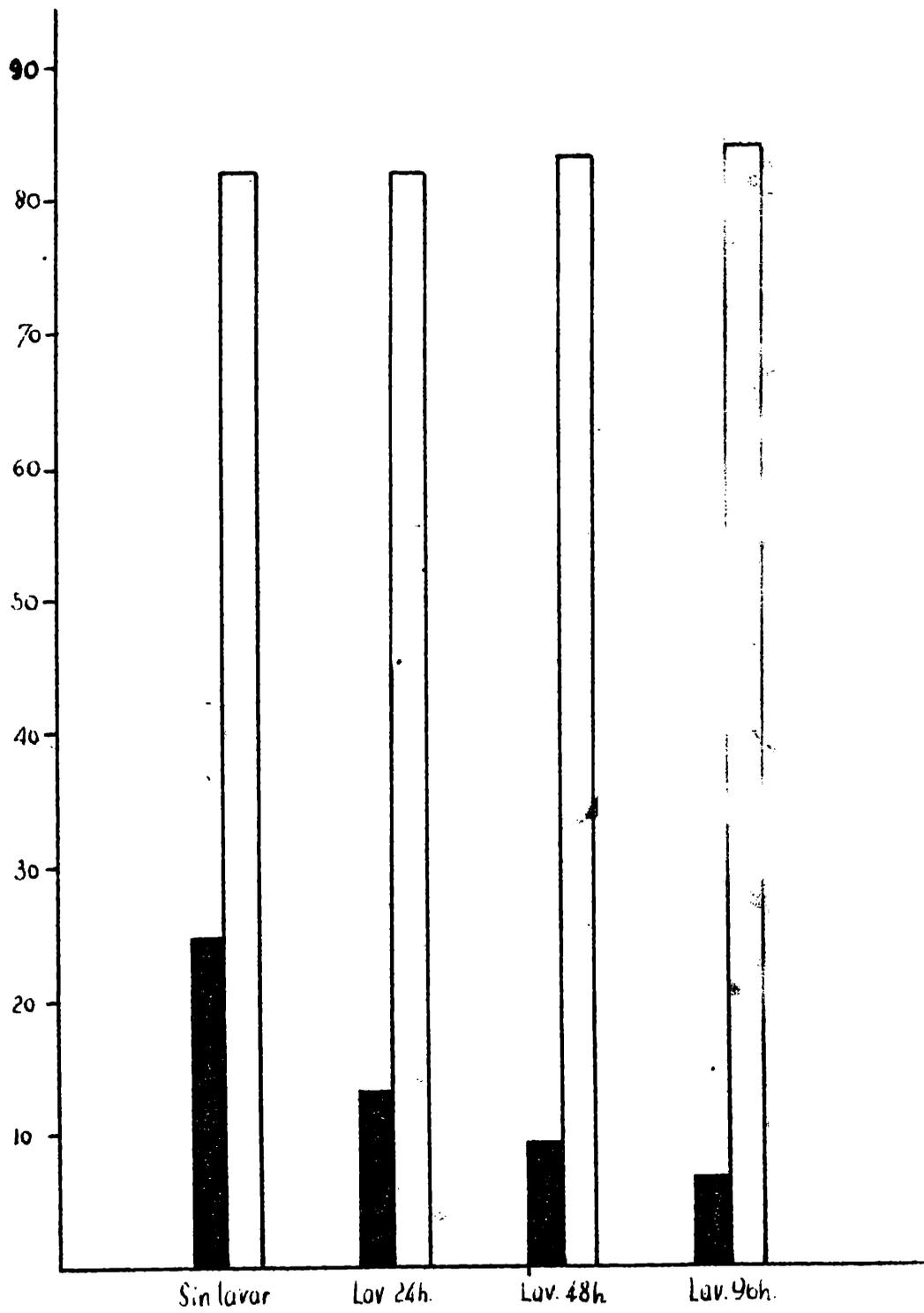
	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	17.5	16.7	17.1	17.9
Materias hidrosolubles.	23.7	12.6	8.9	6.3
Sustancia dérmica	34.5	40.7	42.1	44.0
Materias grasas	1.7	2.1	2.4	2.7
Cenizas insolubles	4.7	5.3	5.7	5.9
Tanino combinado	17.7	22.5	23.8	23.2
Sustancia cuero	52.2	63.1	65.9	67.2
Tan.comb/cuero	34.0	35.5	36.2	34.5
Grado de curtido	51.5	55.2	56.7	52.7

2ª) 14 % de humedad

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0
Materias hidrosolubles.	24.7	13.0	9.2	6.6
Sustancia dérmica	36.0	42.0	43.7	46.1
Materias grasas	1.8	2.2	2.5	2.8
Cenizas insolubles	4.9	5.5	5.9	6.2
Tanino combinado	18.6	23.3	24.7	24.3
Sustancia cuero	54.6	65.3	68.4	70.4
Tan.comb/cuero	34.1	35.7	36.1	34.5
Grado de curtido	51.5	55.2	56.7	52.7

II) Ensayos Físicos

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Espesor	6.3	6.4	6.6	6.6
Temperatura de encogimiento	82.2	82.2	83.6	84.3

SUELA n°1

■ Muterrus hidrosolubies

□ Te

SUELA Nº 2I) Análisis Químico1º) Humedad natural

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	17.8	18.9	17.2	18.7
Materias hidrosolubles.	23.7	9.7	7.5	5.1
Sustancia dérmica	36.5	44.9	46.5	48.3
Materias grasas	1.9	1.5	2.0	2.6
Cenizas insolubles	0.4	0.4	0.3	0.3
Tanino combinado	19.8	24.5	26.4	25.1
Sustancia cuero	56.3	69.4	72.9	73.3
Tan.comb/cuero	35.2	35.2	36.3	34.1
Grado de curtido	54.3	54.4	56.7	51.9

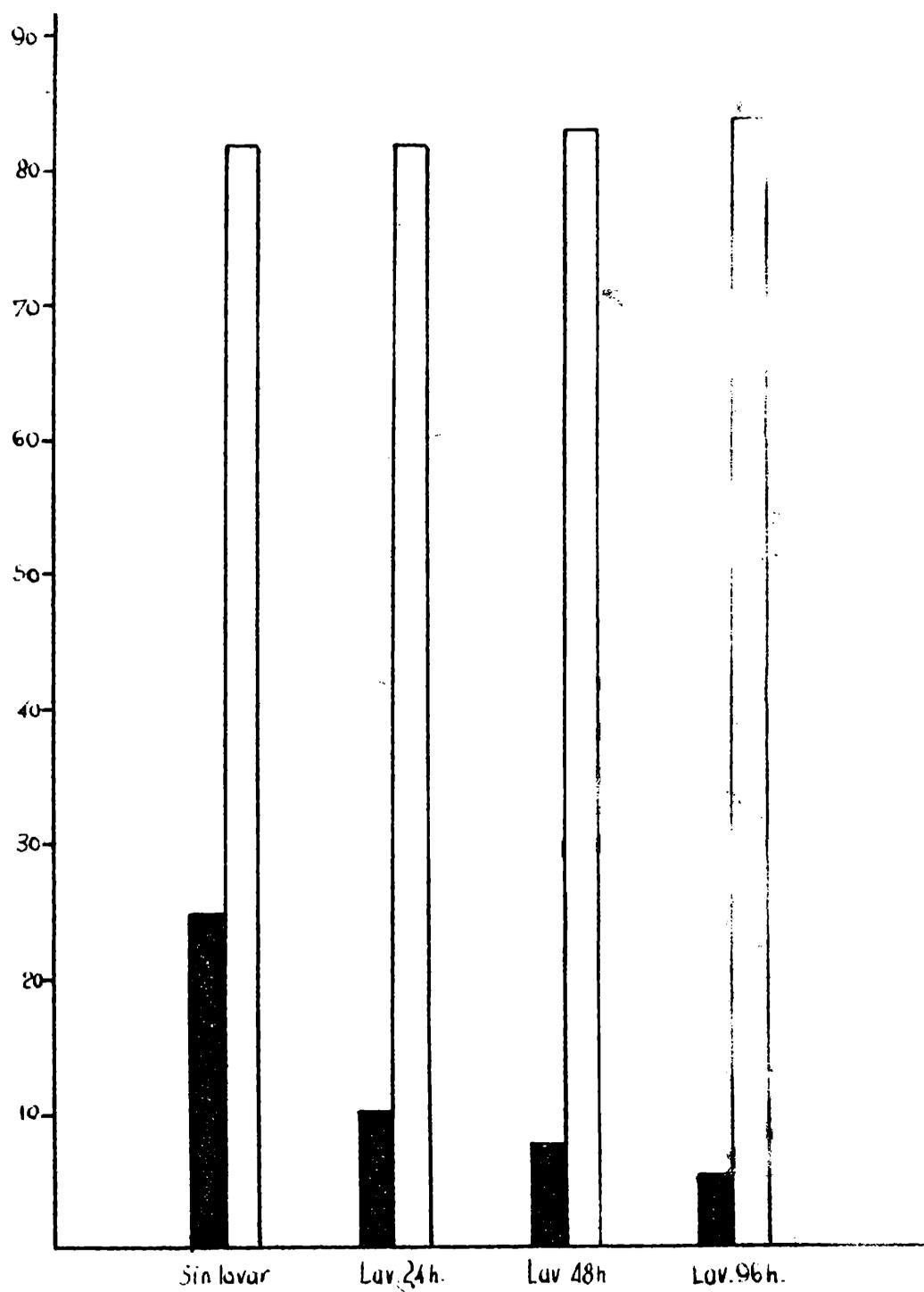
2º) 14 % de humedad

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0
Materias hidrosolubles.	24.8	10.3	7.8	5.4
Sustancia dérmica	38.2	47.6	48.3	53.4
Materias grasas	2.0	1.6	2.1	2.7
Cenizas insolubles	0.4	0.4	0.3	0.3
Tanino combinado	20.6	26.1	27.5	26.5
Sustancia cuero	58.8	73.7	75.8	77.5
Tan.comb/cuero	35.0	35.4	36.3	31.2
Grado de curtido	54.3	54.4	56.7	51.9

II) Ensayos Físicos

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Espesor	4.5	4.7	4.5	4.6
Temperatura de encogimiento	81.8	81.7	83.0	84.2

SUELA n°2



■ Materias solubles totales
□ Te

SUELA Nº 3I) Análisis Químico1º Humedad natural

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.43 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	17.3	20.9	19.2	21.5
Materias hidrosolubles.	13.9	7.3	6.1	4.9
Sustancia dérmica	43.1	44.7	46.7	46.3
Materias grasas	1.2	1.0	1.1	1.0
Cenizas insolubles	1.0	1.0	1.0	1.0
Tanino combinado	23.5	25.1	25.9	25.3
Sustancia cuero	66.5	69.8	72.6	71.5
Tan.comb/cuero	35.3	36.0	35.7	35.4
Grado de curtido	54.4	56.3	55.5	54.7

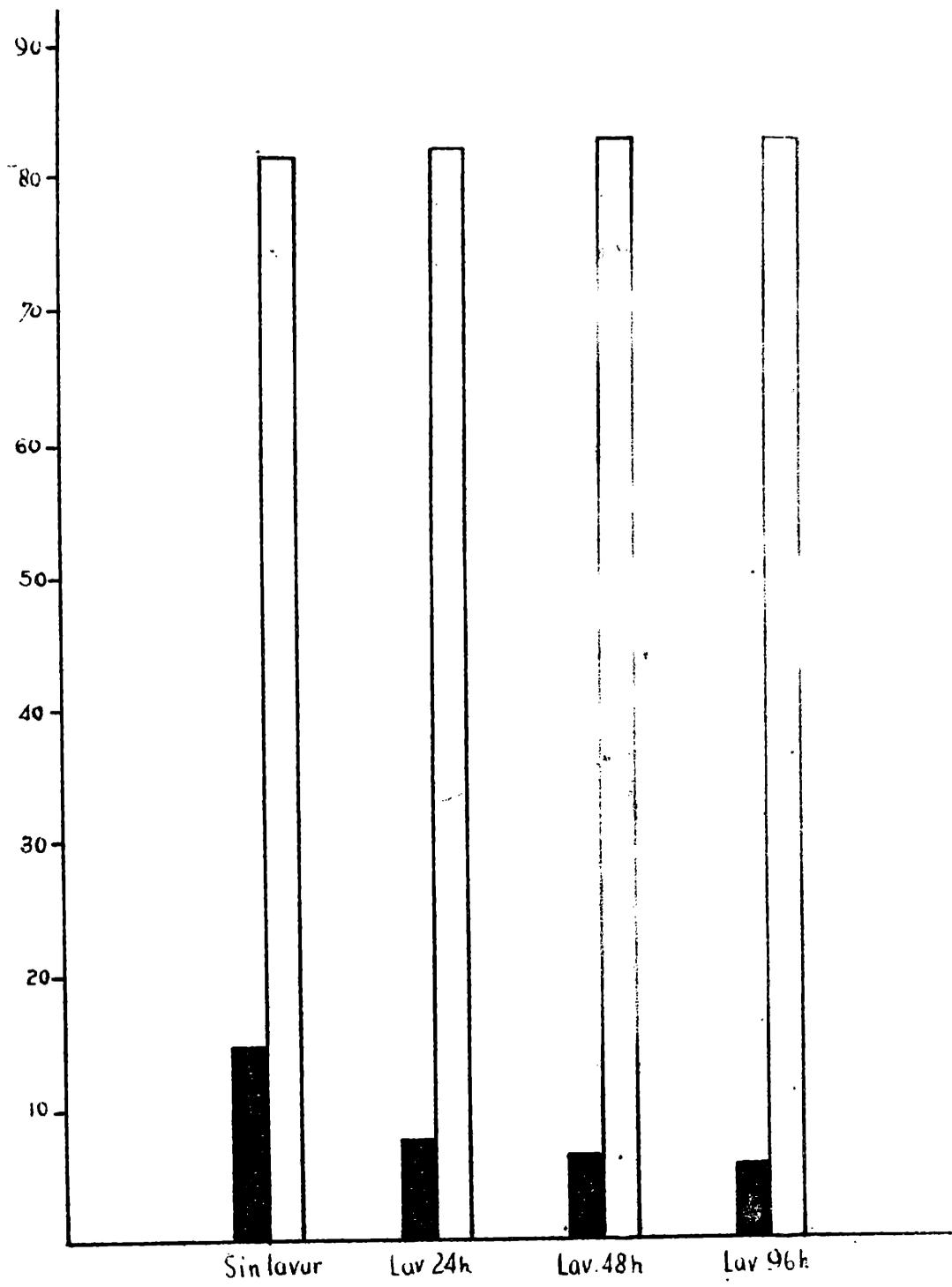
2º) 14 % de humedad

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.43 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0
Materias hidrosolubles.	14.4	7.9	6.5	5.4
Sustancia dérmica	44.8	43.6	49.7	50.7
Materias grasas	1.2	1.1	1.2	1.1
Cenizas insolubles	1.0	1.1	1.1	1.1
Tanino combinado	24.6	27.3	27.6	27.7
Sustancia cuero	69.4	75.9	77.3	78.3
Tan.comb/cuero	35.4	35.9	35.7	35.4
Grado de curtido	54.4	56.3	55.5	54.7

II) Ensayos Físicos

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.43 hs.	Lav.96 hs.
Espesor	4.7	5.3	5.5	5.7
Temperatura de encogimiento	31.4	32.2	32.9	33.0

SUELA n°3



■ Materias hidrosolubles
□ Te

SUELA Nº 4I) Análisis Químico1º) Humedad natural

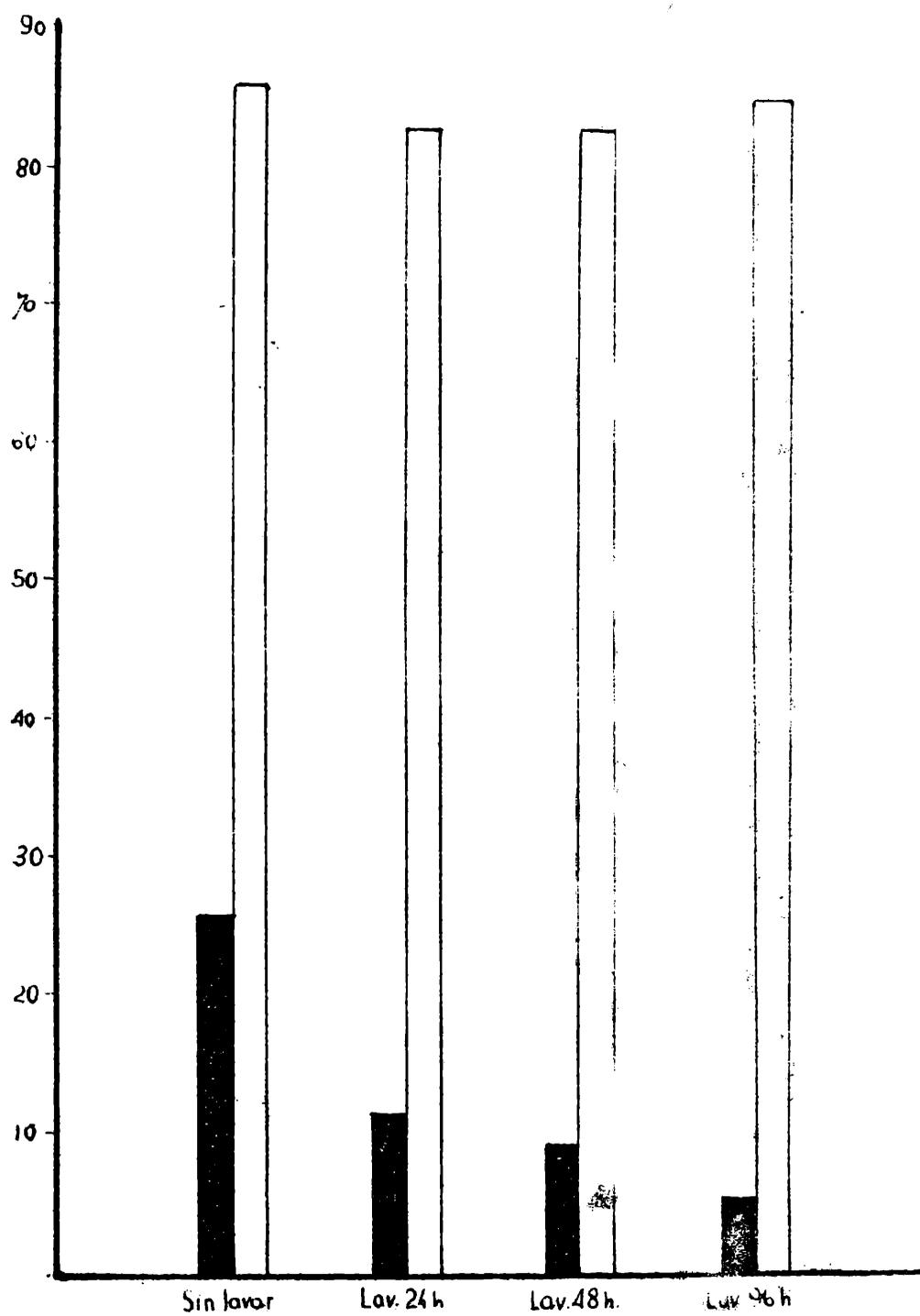
	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	17.7	17.1	17.6	19.1
Materias hidrosolubles.	24.7	11.1	8.9	5.1
Sustancia dérmica	36.7	45.8	47.1	48.6
Materias grasas	2.5	2.3	2.1	2.2
Cenizas insolubles	0.3	0.3	0.3	0.3
Tanino combinado	18.1	23.3	23.9	24.7
Sustancia cuero	54.3	69.1	71.1	73.3
Tan.comb/cuero	33.0	33.7	33.6	33.7
Grado de curtido	49.3	50.9	50.8	50.8

2º) 14 % de humedad

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0
Materias hidrosolubles.	25.8	11.5	9.3	5.4
Sustancia dérmica	33.3	47.5	49.2	51.7
Materias grasas	2.6	2.4	2.2	2.3
Cenizas insolubles	0.3	0.3	0.3	0.3
Tanino combinado	19.0	24.3	25.0	26.3
Sustancia cuero	57.3	71.8	74.2	74.9
Tan.comb/cuero	33.1	33.8	33.7	35.1
Grado de curtido	49.3	50.9	50.8	50.8

II) Ensayos Físicos

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Espesor	5.0	5.5	5.6	5.6
Temperatura de encogimiento	36.1	32.8	32.9	35.1

SUELA n° 4

■ Materias hidrosolubles

□ Te

SUELA Nº 5I) Análisis Químico1º) Humedad natural

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	17.9	19.4	20.4	20.8
Materias hidrosolubles.	22.9	11.9	9.1	6.4
Sustancia dérmica	37.1	41.8	43.4	45.4
Materias grasas	1.4	1.6	1.4	1.4
Cenizas insolubles	0.2	0.2	0.1	0.2
Tanino combinado	20.5	25.0	25.6	25.8
Sustancia cuero	57.5	66.8	69.0	71.2
Tan.comb/cuero	35.5	37.4	37.1	36.2
Grado de curtido	55.0	59.8	59.0	56.8

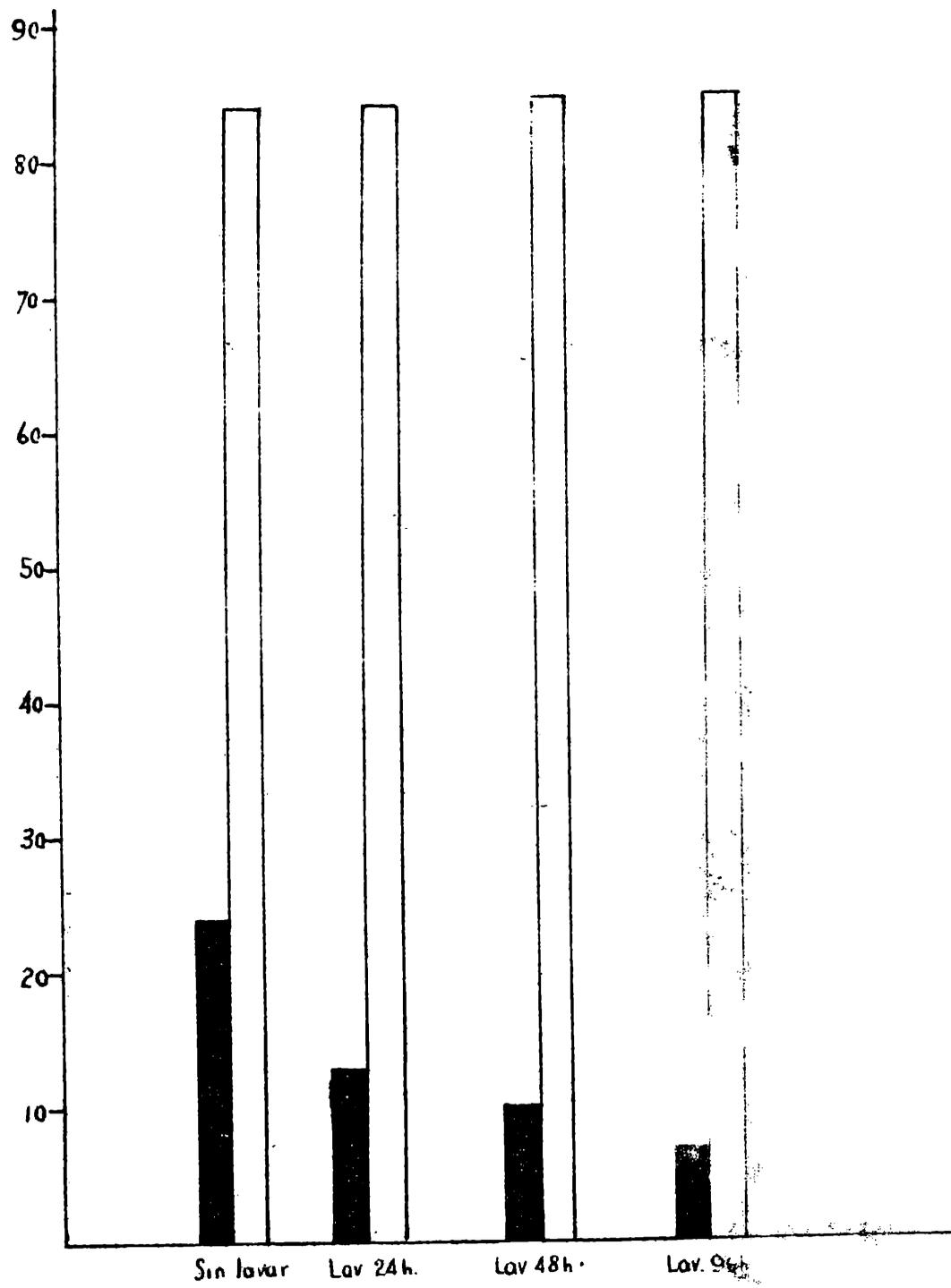
2º) 14 % de humedad

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0
Materias hidrosolubles.	24.0	12.7	9.8	6.9
Sustancia dérmica	33.9	44.6	46.9	49.3
Materias grasas	1.5	1.7	1.5	1.5
Cenizas insolubles	0.2	0.2	0.1	0.2
Tanino combinado	21.4	26.8	27.7	28.1
Sustancia cuero	60.3	71.4	74.6	77.4
Tan.comb/cuero	35.5	37.5	37.1	36.3
Grado de curtido	55.0	59.8	59.0	56.8

II) Ensayos Físicos

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Espesor	6.3	6.4	6.6	6.7
Temperatura de encogimiento	84.2	84.4	84.8	85.1

SUELA 5



■ Materias hidrosolubles
□ Te

SUELA Nº 6I) Análisis Químico1º) Humedad natural

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	17.5	18.2	18.9	21.5
Materias hidrosolubles.	15.5	5.8	4.0	2.7
Sustancia dérmica	41.3	46.5	47.9	46.9
Materias grasas	0.7	0.5	0.5	0.7
Cenizas insolubles	0.1	0.1	0.1	0.1
Tanino combinado	24.9	29.1	28.6	28.0
Sustancia cuero	66.2	75.4	76.5	74.9
Tan.comb/cuero	37.6	38.6	37.3	37.4
Grado de curtido	60.3	62.9	59.6	59.6

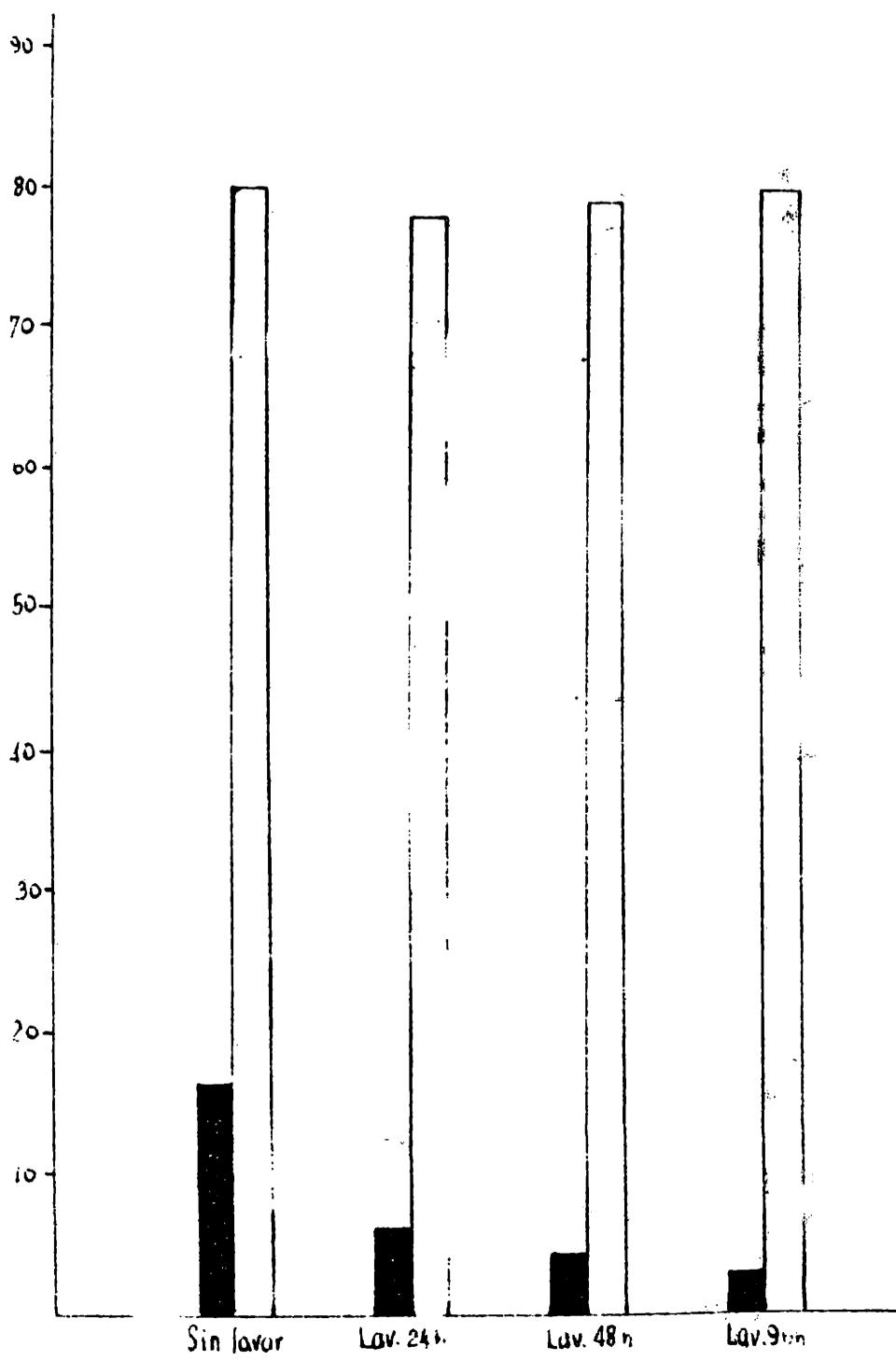
2º) 14 % de humedad

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0
Materias hidrosolubles.	16.1	6.1	4.2	2.9
Sustancia dérmica	43.0	43.7	50.8	51.4
Materias grasas	0.7	0.5	0.5	0.8
Cenizas insolubles	0.1	0.1	0.1	0.1
Tanino combinado	26.1	30.6	30.3	30.
Sustancia cuero	69.1	79.3	81.1	82.0
Tan.comb/cuero	37.8	38.6	37.4	37.4
Grado de curtido	60.3	62.9	59.6	59.6

II) Ensayos Físicos

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Espesor	5.2	5.6	5.6	5.5
Temperatura de encogimiento	80.0	77.9	78.9	79.6

SUELA n° 6



■ Materias hidrosolubles
□ Te

SUELA Nº 7I) Análisis Químico1ª) Humedad natural

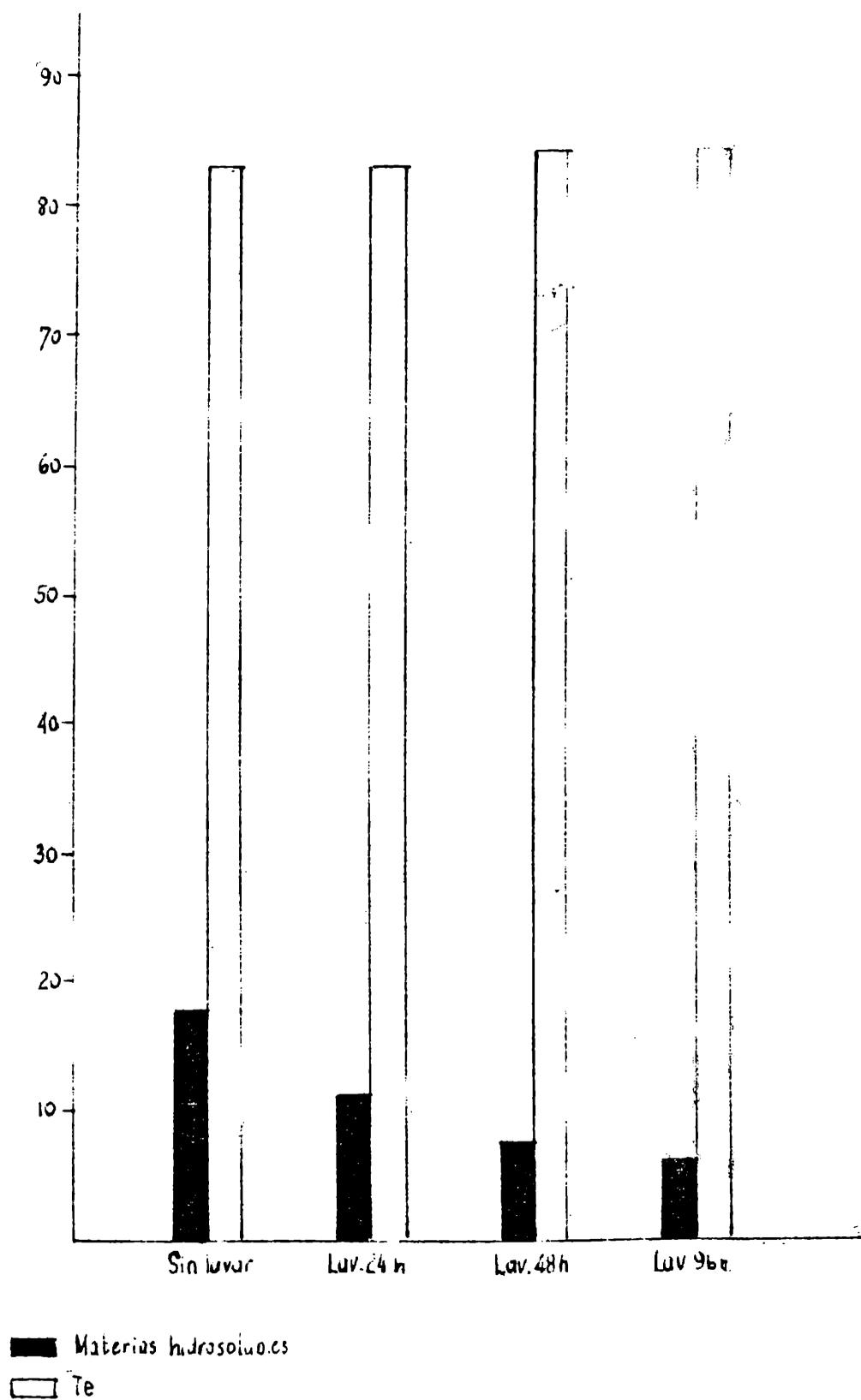
	Sin lavar	Lav. 24 hs.	Lav. 48 hs.	Lav. 96 hs.
Humedad	18.7	19.2	19.7	20.3
Materias hidrosolubles.	16.7	10.5	7.1	6.9
Sustancia dérmica	36.3	40.1	41.6	42.7
Materias grasas	2.2	2.7	2.8	2.8
Cenizas insolubles	2.8	2.9	3.1	3.1
Tanino combinado	23.3	24.5	25.7	25.3
Sustancia cuero	59.5	64.7	67.3	68.0
Tan. comb/cuero	39.0	37.9	33.2	37.2
Grado de curtido	64.1	61.1	61.9	59.4

2ª) 14 % de humedad

	Sin lavar	Lav. 24 hs.	Lav. 48 hs.	Lav. 96 hs.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0
Materias hidrosolubles.	17.7	11.2	7.6	6.4
Sustancia dérmica	33.4	42.7	44.5	46.0
Materias grasas	2.3	2.9	3.0	3.0
Cenizas insolubles	3.0	3.1	3.3	3.3
Tanino combinado	24.6	26.1	27.5	27.3
Sustancia cuero	62.9	63.9	72.1	73.3
Tan. comb/cuero	39.0	37.9	33.2	37.2
Grado de curtido	64.1	61.1	61.9	59.4

II) Ensayos Físicos

	Sin lavar	Lav. 24 hs.	Lav. 48 hs.	Lav. 96 hs.
Espesor	5.7	6.4	6.1	6.4
Temperatura de encogimiento	83.4	83.4	84.4	84.7

SUELA n.º 7

SUEIA Nº 8I) Análisis Químico1º) Humedad natural

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	20.6	19.1	19.4	19.3
Materias hidrosolubles.	17.7	11.5	8.9	7.5
Sustancia dérmica	33.0	40.9	42.1	44.2
Materias grasas	0.9	0.9	0.9	1.0
Cenizas insolubles	0.4	0.3	0.3	0.3
Tanino combinado	22.4	27.3	28.5	27.7
Sustancia cuero	60.4	68.3	70.7	71.8
Tan.comb/cuero	37.1	40.1	40.5	38.5
Grado de curtido	58.9	66.8	68.1	62.5

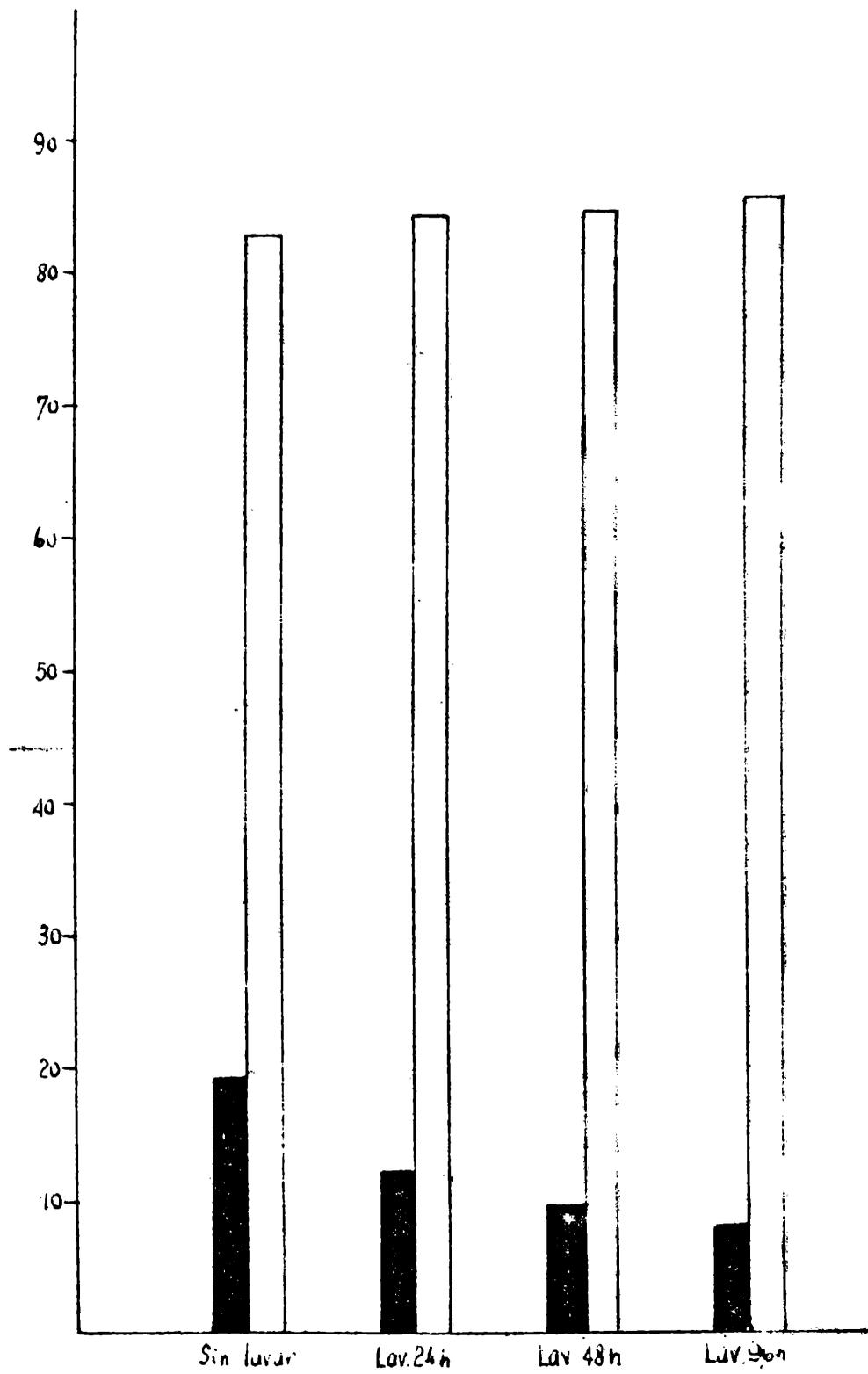
2º) 14 % de humedad

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0
Materias hidrosolubles.	19.2	12.2	9.5	8.0
Sustancia dérmica	41.2	43.5	44.9	47.1
Materias grasas	1.0	1.1	0.9	1.1
Cenizas insolubles	0.4	0.3	0.3	0.3
Tanino combinado	24.2	29.0	30.4	29.5
Sustancia cuero	65.4	72.6	75.4	76.6
Tan.comb/cuero	37.1	40.1	40.5	38.5
Grado de curtido	58.9	66.8	68.1	62.5

II) Ensayos Físicos

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Espesor	5.8	5.9	6.0	6.1
Temperatura de encogimiento	83.0	84.6	84.7	85.8

SUELA n° 8



■ Materias hidrosolubles
□ Fe

SUELA Nº 9I) Análisis Químico1ª) Humedad natural

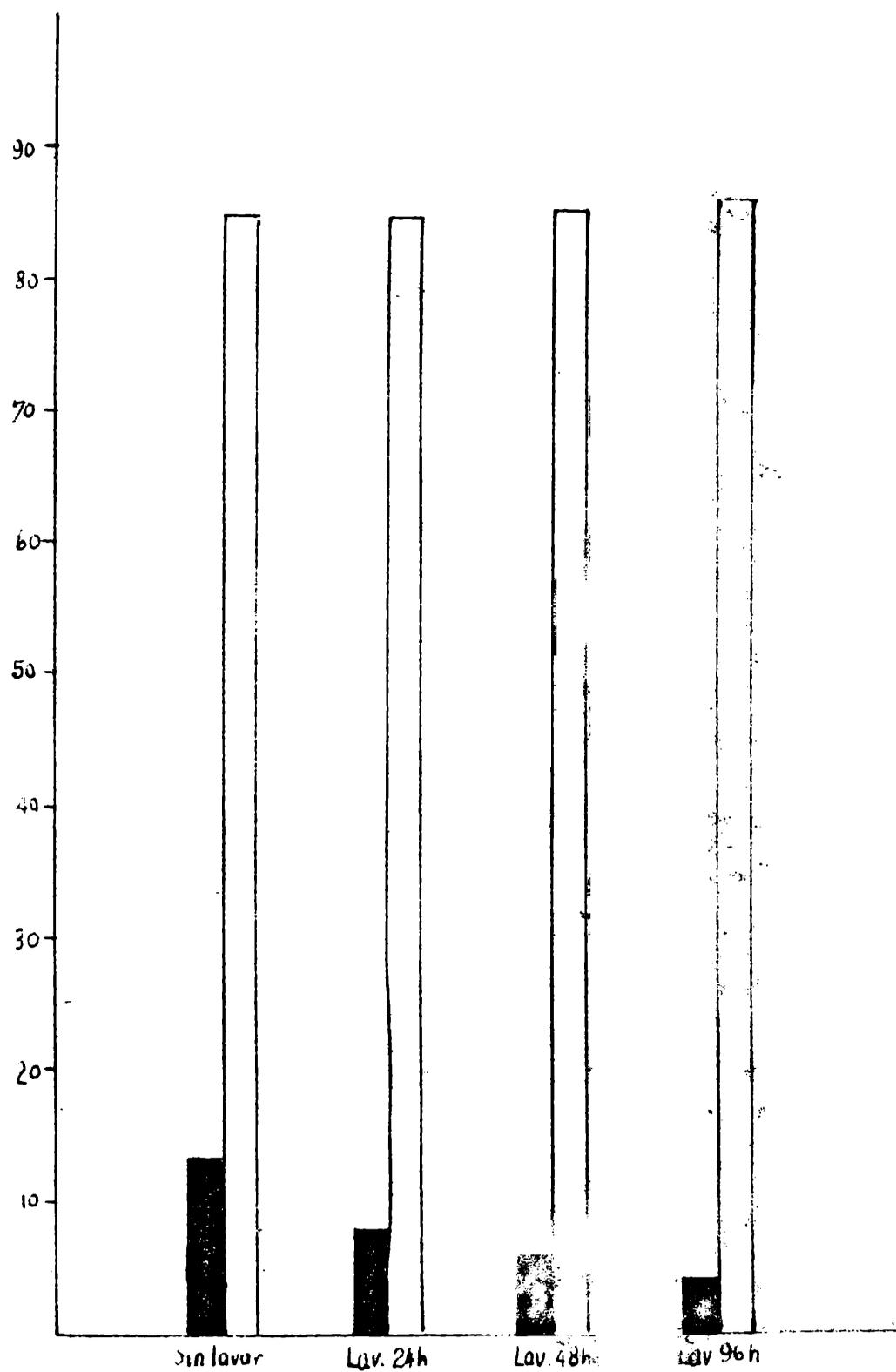
	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	18.0	18.9	18.9	18.1
Materias hidrosolubles.	12.4	6.9	5.6	3.9
Sustancia dérmica	42.6	45.1	44.3	44.0
Materias grasas	0.7	0.6	0.7	0.8
Cenizas insolubles	0.7	0.7	0.7	0.7
Tanino combinado	25.7	27.8	29.8	32.4
Sustancia cuero	68.2	72.9	74.1	76.4
Tan.comb/cuero	37.6	38.1	40.2	42.4
Grado de curtido	60.2	61.6	67.3	73.6

2ª) 14 % de humedad

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0
Materias hidrosolubles.	13.0	7.6	5.9	4.1
Sustancia dérmica	44.7	47.8	47.0	46.2
Materias grasas	0.7	0.6	0.7	0.8
Cenizas insolubles	0.7	0.7	0.7	0.8
Tanino combinado	26.9	29.6	31.7	34.0
Sustancia cuero	71.6	77.4	78.7	80.2
Tan.comb/cuero	37.6	38.1	40.2	42.4
Grado de curtido	60.2	61.6	67.3	73.6

II) Ensayos Físicos

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Espesor	5.4	6.1	6.5	6.1
Temperatura de encogimiento	84.5	84.7	85.2	86.2

SUELA n° 9

■ Materias hidrosolubles
□ Te

SUELA Nº 10I) Análisis Químico1º) Humedad natural

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	19.1	19.7	18.3	18.1
Materias hidrosolubles.	9.0	4.6	3.6	2.5
Sustancia dérmica	41.9	44.1	45.9	47.0
Materias grasas	1.2	1.1	1.2	1.2
Cenizas insolubles	0.0	0.0	0.0	0.0
Tanino combinado	28.8	30.4	31.1	31.1
Sustancia cuero	70.7	74.5	76.9	78.1
Tan.comb/cuero	40.7	40.8	40.4	39.8
Grado de curtido	68.7	68.9	67.7	66.2

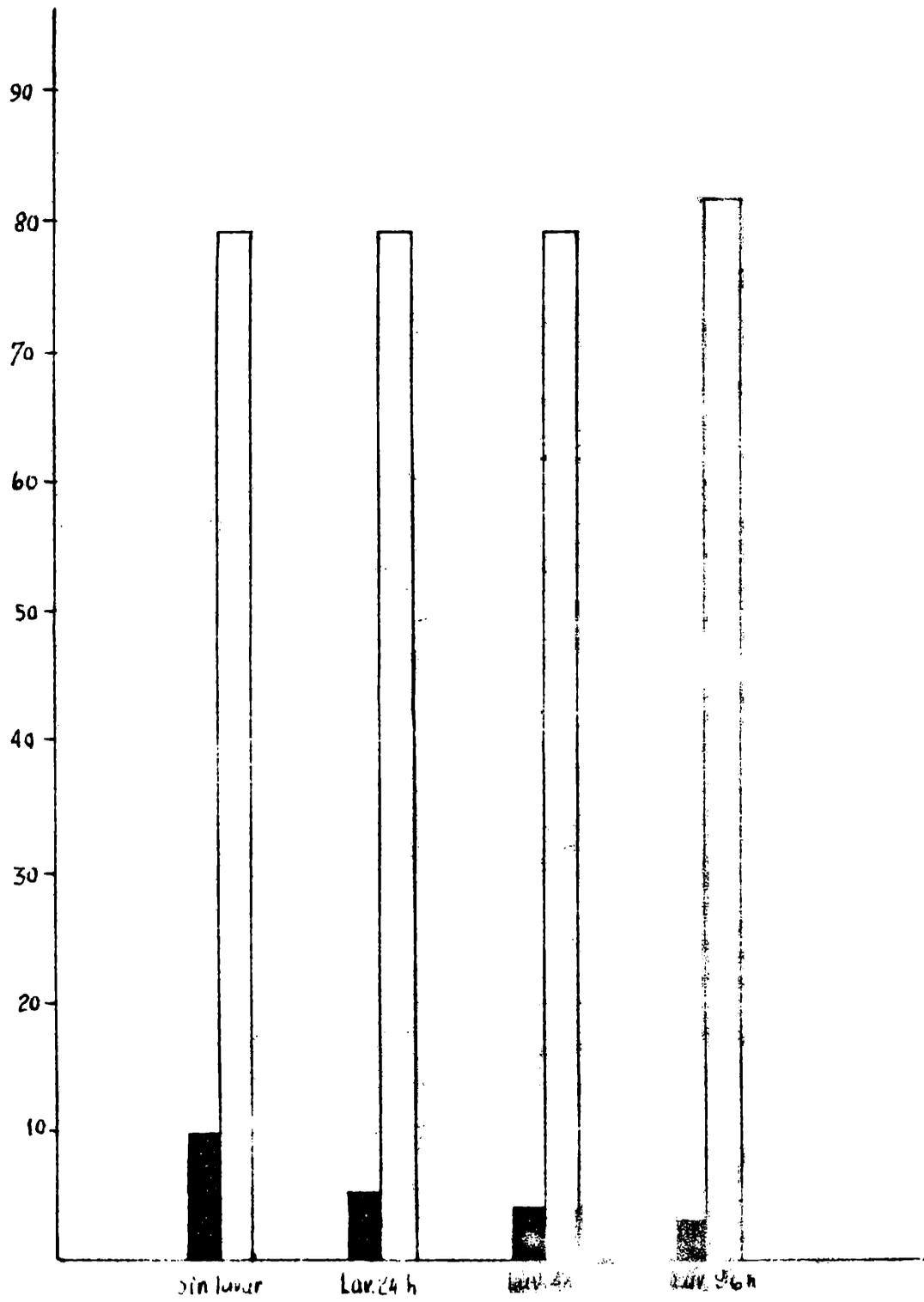
2º) 14 % de humedad

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0
Materias hidrosolubles.	9.6	4.9	3.8	2.6
Sustancia dérmica	44.5	47.2	48.3	49.3
Materias grasas	1.3	1.2	1.3	1.3
Cenizas insolubles	0.0	0.0	0.0	0.0
Tanino combinado	30.6	32.7	32.6	32.8
Sustancia cuero	75.1	79.9	80.9	82.1
Tan.comb/cuero	40.7	40.8	40.4	39.9
Grado de curtido	60.7	62.9	67.7	66.5

II) Ensayos Físicos

	Sin lavar	Lav.24 hs.	Lav.48 hs.	Lav.96 hs.
Espesor	5.2	5.9	5.7	5.9
Temperatura de encogimiento	79.2	79.2	79.2	81.7

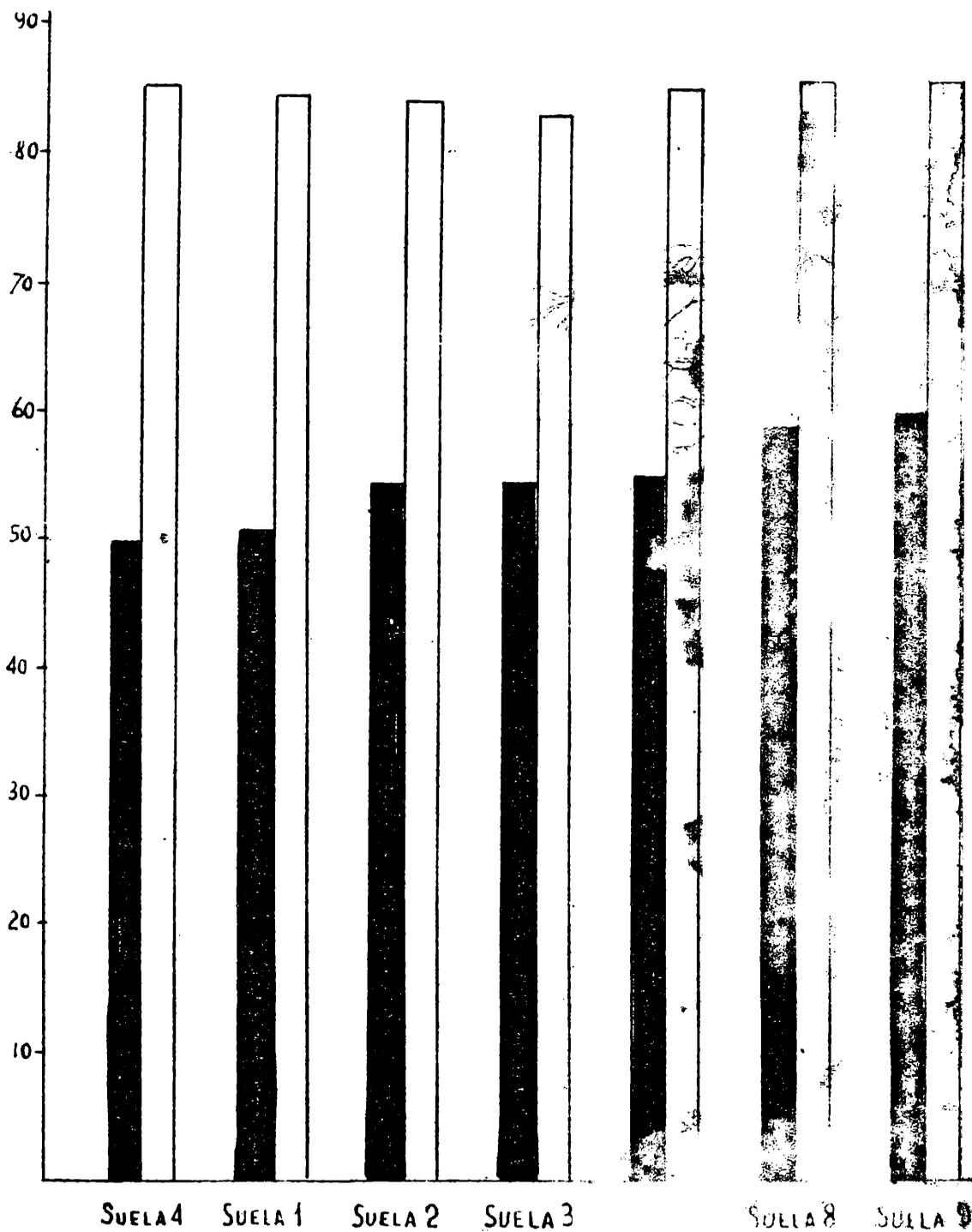
SUELA n° 10



■ Mutinus hidrosolub es

□ Tè

TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO Y GRADO DE CURTIDO



■ GRADO DE CURTIDO
□ Te

IV) ESTUDIO DE LAS VARIACIONES DE LA TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO Y DE LA COMPOSICION QUIMICA DE LOS CUEROS PARA SUELA DURANTE EL PROCESO DE CURTIDO

A fin de estudiar las variaciones de la temperatura de encogimiento durante el curtido, y simultáneamente la influencia del tipo de procedimiento, se procedió a efectuar la curtición de las pieles en el laboratorio por un procedimiento que denominamos "rápido" (15 días de duración), y otro "lento" (35 días de duración).

Para estas operaciones se utilizaron grupones cuya localización en la piel se hizo de acuerdo al siguiente esquema:

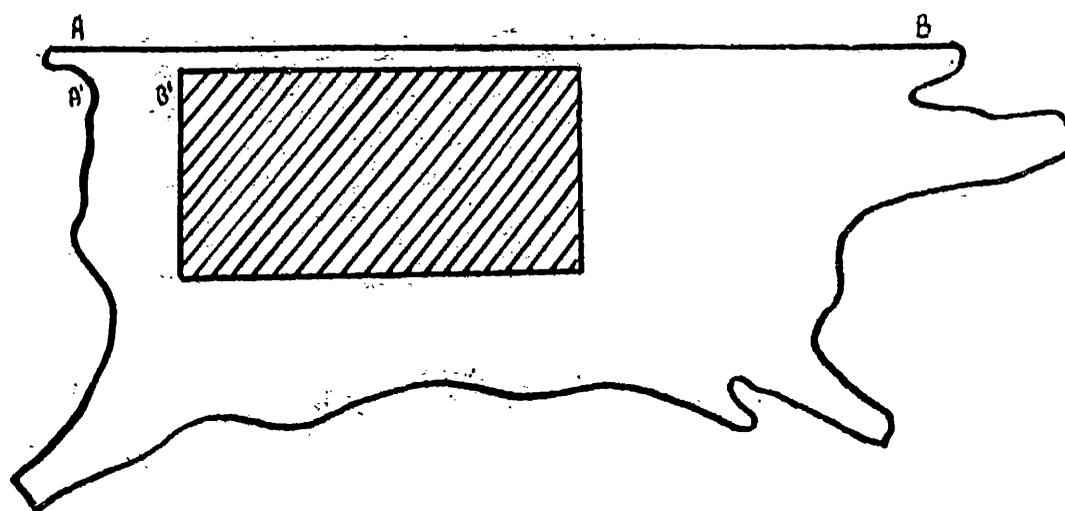


Fig.11

Fueron cortados a partir de un punto B' hacia el cogote, de modo tal que $A'B' = 1/6 AB$, y a 2.5 cm de la línea del espinaza. Dimensiones: largo: 90 cm; ancho 54 cm.

Para compensar la falta de uniformidad en la composición química de la piel, procedimos a una subdivisión estadística del grupón, en la forma que se indica en la figura 12, y a numerarlo, de acuerdo a las operaciones a efectuar. Por otra parte, para simplificar en lo posible la operación de extracción de las muestras, las planchuelas fueron cogidas antes de entrar a los baños de curtición. Como en estas condiciones también se produce penetración de tanino por los bordes de las migas, se despreció, a los fines del análisis químico y de la determinación de Te, 1 cm del perímetro de cada planchuela.

1	9	8	7	6	5	4	3	2
2	1	9	8	7	6	5	4	3
3	2	1	9	8	7	6	5	4
4	3	2	1	9	8	7	6	5
5	4	3	2	1	9	8	7	6
6	5	4	3	2	1	9	8	7
7	6	5	4	3	2	1	9	8
8	7	6	5	4	3	2	1	9
9	8	7	6	5	4	3	2	9

Fig. 12

OPERACIONES DE RIBERA.-

Estas operaciones fueron realizadas en un establecimiento industrial, y se empleó un procedimiento que es el común en las fábricas de nuestro país, y cuyos detalles fueron fijados previamente.

1) REMOJADO.-

Esta operación tiene por objeto devolver a las pieles el agua que se elimina de las mismas en las operaciones destinadas a asegurar su conservación durante el transporte y posterior almacenamiento. Se utilizaron pieles de novillo saladas, seleccionadas, de la Provincia de Córdoba.

Las pieles fueron colocadas en pilletas de remojo, durante 36 horas, cambiándose el agua en varias oportunidades, para separar la sal con mayor rapidéz y facilitar el hinchamiento del tejido que había sido deshidratado en el salado. Luego fueron llevadas a fulón, donde se lavaron durante 30 minutos con agua fría corriente. Se descargaron y se aplaron, dejándolas escurrir durante 24 horas.

2) DEPILADO.-

El depilado tiene por objeto separar la dermis de la epidermis y formaciones epidérmicas. Las operaciones se realizaron en fulón, utilizando un líquido de 30 Bé, con 2 % de sulfuro de sodio y 2 % de cal viva. Se fulonó durante 5 a 8 minutos para aumentar el contacto de la piel con el líquido de encalado; se dejó en reposo 2 horas y se volvió

a fulonar durante 5 minutos. Se colocó en el fulón la puerta de rejas y se escurrió durante 30 minutos. Se procedió luego al lavado, haciendo marchar el fulón con circulación de agua corriente fría, durante 1 hora. Las pieles fueron dejadas en reposo 12 horas en el interior del fulón con agua, y luego se lavaron nuevamente durante 10 minutos con agua corriente.

Se las llevó a la máquina descarnadora, con el objeto de separar los residuos de carne, grasas, membranas y tendones que aún quedaban adheridos, y se completó dicha operación a mano.

Finalmente se sumergieron en pileta, conteniendo agua adicionada de 2.5 % de cal viva y 0.3 % de sulfuro de sodio, durante 2 días. Se lavaron 1 hora en fulón con agua corriente fría. Se escurrieron y se pasó al:

3) DESENCALADO.-

Se usó una solución de 3 - 3.5 % de bisulfito desecado. Las pieles permanecieron 30 minutos en la solución, en el interior de un fulón, y al cabo de ese tiempo se lo puso en movimiento, haciendo circular agua corriente fría durante 60-70 minutos, para el lavado.

Terminado el desencalado, los cueros quedaron listos para entrar en los baños de curtición.

CURTIDO RÁPIDO

1) PRECURTIDO.-

Se realizó un precurtido rápido, utilizando soluciones de extracto de quebracho sulfitado del comercio, de concentraciones crecientes, durante 12 días. Los aumentos de concentración se realizaron diariamente, hasta el quinto día, en que se alcanzó a 30Bé, y se mantuvo luego esa concentración hasta el final del precurtido. Para proceder al cambio de concentración se reforzaron los baños por agregado de extracto de quebracho de una solución madre (20-25Bé), que se preparó a tal efecto.

Se curtieron 4 grupones, a la temperatura ambiente. En la tabla se consigna el promedio de las tres lecturas de temperatura realizadas por día.

El pH de la tripa al entrar al primer baño de curtido era de 8.

El pH de los baños no fué modificado, permaneciendo los mismos con el normal de la solución de extracto de quebracho sulfitado y modificado sólo por la alcalinidad de las pieles. Se hicieron dos lecturas del pH, del baño: antes de entrar las pieles en el mismo y al salir de él. Hasta el cuarto día esta última determinación arrojaba una cifra superior a la primera.

En la tabla siguiente se consignan las lecturas y determinaciones efectuadas:

Día	pH tripa	pH baño		t°C	densidad ° Bé
		i	f		
1	8	5.70	7.20	15.0	1
2	-	6.50	6.70	16.5	2
3	-	6.10	6.12	16.0	4
4	-	5.85	6.00	16.0	6
5	-	5.50	5.50	17.0	8
6	-	5.50	5.50	19.0	8
7	-	5.50	5.50	17.0	8
8	-	5.50	5.50	16.0	8
9	-	5.50	5.50	16.0	8
10	-	5.50	5.50	16.0	8
11	-	5.50	5.50	16.0	8
12	-	5.50	5.50	16.0	8

Se efectuaron análisis de muestras a los 6, 9 y 12 días de pre curtido.

2) RECURTIDO.

Se realizó con solución de extracto de quebracho sulfitado de 10° Bé, durante 48 horas, y a una temperatura de 35° C. Se utilizó un termostato a fin de mantener constante la temperatura, y asimismo se mantuvo la concentración de 10° Bé. El pH de la solución era 5.5.

Se analizó la muestra tal como salió del baño, y otra parte luego de un lavado con agua corriente fría.

3) CARGA CON SOLUCION DE EXTRACTO DE QUEBRACHO SULFITADO.-

Se utilizó una solución de 15% a 38°C, y en ella se mantuvieron las muestras durante 24 horas. El pH fué 5.5.

Al finalizar esta operación se realizaron determinaciones analíticas sobre muestras sometidas a lavado durante 30 minutos y 6 horas con agua corriente.

4) CARGA MINERAL Y NUTRICION.-

La carga mineral se realizó impregnando las muestras con una pasta, cuya composición porcentual respecto del peso del cuero era la siguiente:

$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	2 %
$BaCl_2 \cdot 2 H_2O$	2 %
$(COOH)_2 \cdot 2 H_2O$	0.2 %

Se utilizó para la nutrición un aceite sulfonado comercial, en el que se determinaron las siguientes características:

Peso específico (a 20°C).....	0.970
pH (emulsión 25 % en agua).....	6.8
Humedad (%).....	10.5
Cenizas (%).....	3.7
Anhidrido sulfúrico orgánicamente combinado(%)	2.0
Anhidrido sulfúrico prg. comb. expresado como	
ácido sulforricinoleico (%).....	9.5
Índice de acidez (mh KOH/g).....	50.5
Materia grasa total (%).....	87.5

Fuó utilizado en una emulsión al 25 % en agua.

5) SECADO.-

El secado de las muestras, tanto de las que llegaron al final del proceso, como de las que se tomaron durante el mismo, se realizó en un cuarto oscuro, a la temperatura ambiente durante 2 días y luego se hizo circular aire a 28°C.

6) PLANCHADO.-

7) DETERMINACIONES REALIZADAS.-

Se realizó el análisis químico y se determinó la temperatura de ennegimiento. En las tablas que siguen se presentan los datos obtenidos directamente y los calculados para 14 % de humedad.

CUERTIDO RAPIDO - CHUFON 1

(Humedad natural)

	RECURTIDO (12 días; temp. amb.)			RECURTIDO (48 hs.; 35°C)		CARGADO CON EXTRACTO (24 hs.; 38°C)		CARGA MINERAL Y NUTRICION	
	6 días	9 días	12 días	sin lavar	lav. 6 hs.	lav. 30 m.	lav. 6 hs.	sin planchar	Planchado
Humedad	19.1	18.0	18.2	18.0	18.5	18.1	18.1	17.8	17.0
Kat. hidrosolubles	11.5	14.1	16.4	17.3	12.5	13.9	14.2	15.9	13.1
Sust. dérmica	51.1	47.3	44.3	41.4	45.5	39.8	44.1	41.5	40.7
Materias grasas	0.9	0.8	0.8	1.0	0.8	0.6	0.8	1.5	1.5
Cen. insolubles	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5
Tenino combinado	16.8	19.2	19.9	21.9	22.3	22.3	22.3	22.7	22.1
Sust. cuero	67.9	66.5	64.2	63.3	67.8	62.1	66.5	64.3	62.9
Ten. comb/cuero	24.7	23.8	31.0	34.6	32.8	35.8	33.6	35.4	35.2
Grado de curtido	32.8	40.5	44.9	53.0	48.8	55.9	50.6	54.8	54.4
Te	64.3	75.9	80.3	81.4	83.3	82.2	82.4	83.0	83.3
Espesor	6.6	7.5	7.4	7.3	7.3	7.6	7.8	8.0	8.7

CURTIDO RAPIDO - GRUFON 1

(14 % de humedad)

	PRECURTIDO			RECURTIDO			CARGADO CON EXTRACTO			CARGA FEDERAL Y NUTRICION
	(12 días; temp. amb.)			(48 hs.; 35°C)			(24 hs.; 38°C)			
	6 días	9 días	12 días	Sin lavar	Lav. 6 hs.	Lav. 30 m.	Lav. 6 hs.	Sin planchar	Planchar.	
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
Mat. hidrosolubles	12.3	14.8	17.2	18.1	18.2	19.8	14.9	14.9	16.7	18.8
Sust. dérmica	54.4	49.7	46.6	43.4	48.1	40.9	46.4	46.4	43.4	42.2
Materias grasas	0.9	0.8	0.8	1.0	0.8	0.6	0.8	0.8	1.6	1.5
Cenizas insolubles	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5
Tanino combinado	17.8	20.1	20.9	23.0	23.5	23.4	25.4	25.4	23.8	22.9
Sustancia cuero	72.2	69.8	67.5	66.4	71.5	65.1	69.8	69.8	67.2	65.1
Tan. comb/cuero	24.7	23.8	31.0	34.6	32.8	35.8	33.6	33.6	35.4	35.2
Grado de curtido	32.8	40.5	44.9	53.0	48.8	55.9	50.6	50.6	54.8	54.4
To	64.3	77.8	80.3	81.4	83.3	82.2	82.4	82.4	83.0	83.3
Esposor	6.6	7.5	7.4	7.3	7.3	7.6	7.8	7.8	8.0	5.7

CUERNO RAPIDO - GRUPO 2

(Humedad natural)

	FRECURTIDO				RECURTIDO		CARGADO CON EXTRACTO		CARGA MINERAL Y NUTRICION	
	(12 días; temp. amb.)				(48 hs.; 35°C)		(24 hs.; 33°C)		Sin planchar	Planch.
	6 días	9 días	12 días	18 días	Sin lavar	Lav. 6 hs.	Lav. 30 m.	Lav. 6 hs.		
Humedad	19.0	18.2	18.3	17.6	18.4	17.6	17.7	17.6	17.6	15.9
Mat. hidrosolubles	13.2	14.7	15.6	17.5	13.9	20.4	14.3	17.0	18.1	
Sust. dérmica	51.5	47.3	45.4	43.1	45.3	39.2	43.3	40.3	41.4	
Materias grasas	0.7	0.6	0.6	0.7	0.7	0.9	0.8	1.7	1.3	
Cenizas insolubles	0.6	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	
Tanino combinado	15.1	18.7	19.7	20.8	21.3	21.5	23.6	22.9	22.9	
Sustancia cuero	66.5	65.9	65.1	63.8	66.6	60.7	66.9	63.2	64.3	
Tan. comb/cuero	23.6	23.2	30.3	32.6	31.9	35.4	35.3	36.2	35.5	
Grado de curtido	29.2	39.4	43.4	43.3	47.0	54.8	54.6	56.8	55.2	
Te	66.8	77.6	80.3	81.8	81.7	81.9	82.3	82.5	83.0	
Espeesor	5.7	6.7	7.4	7.4	7.2	7.7	7.2	7.5	5.5	

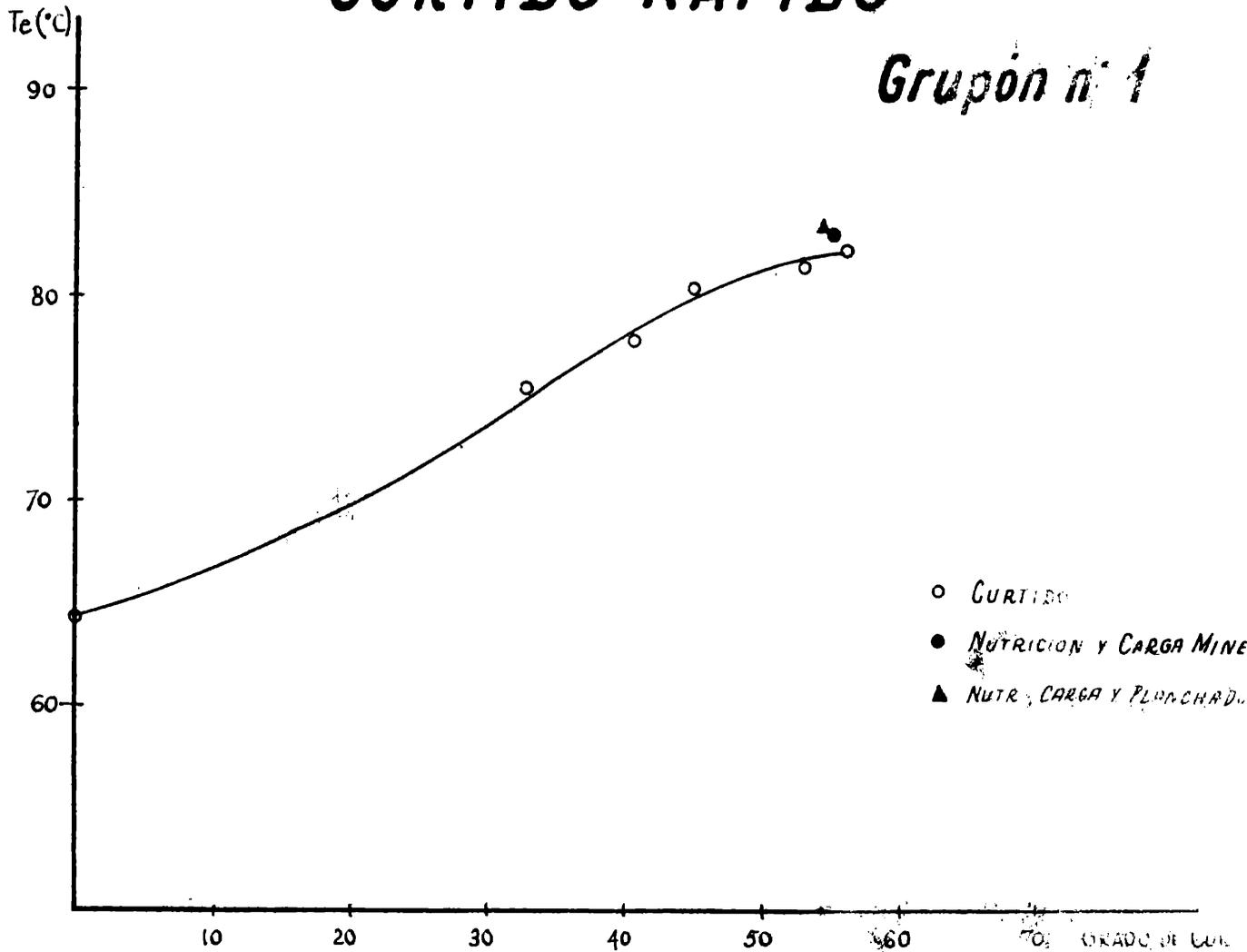
CURTIDO RAPIDO - GRUPO N 2

(14 % de humedad)

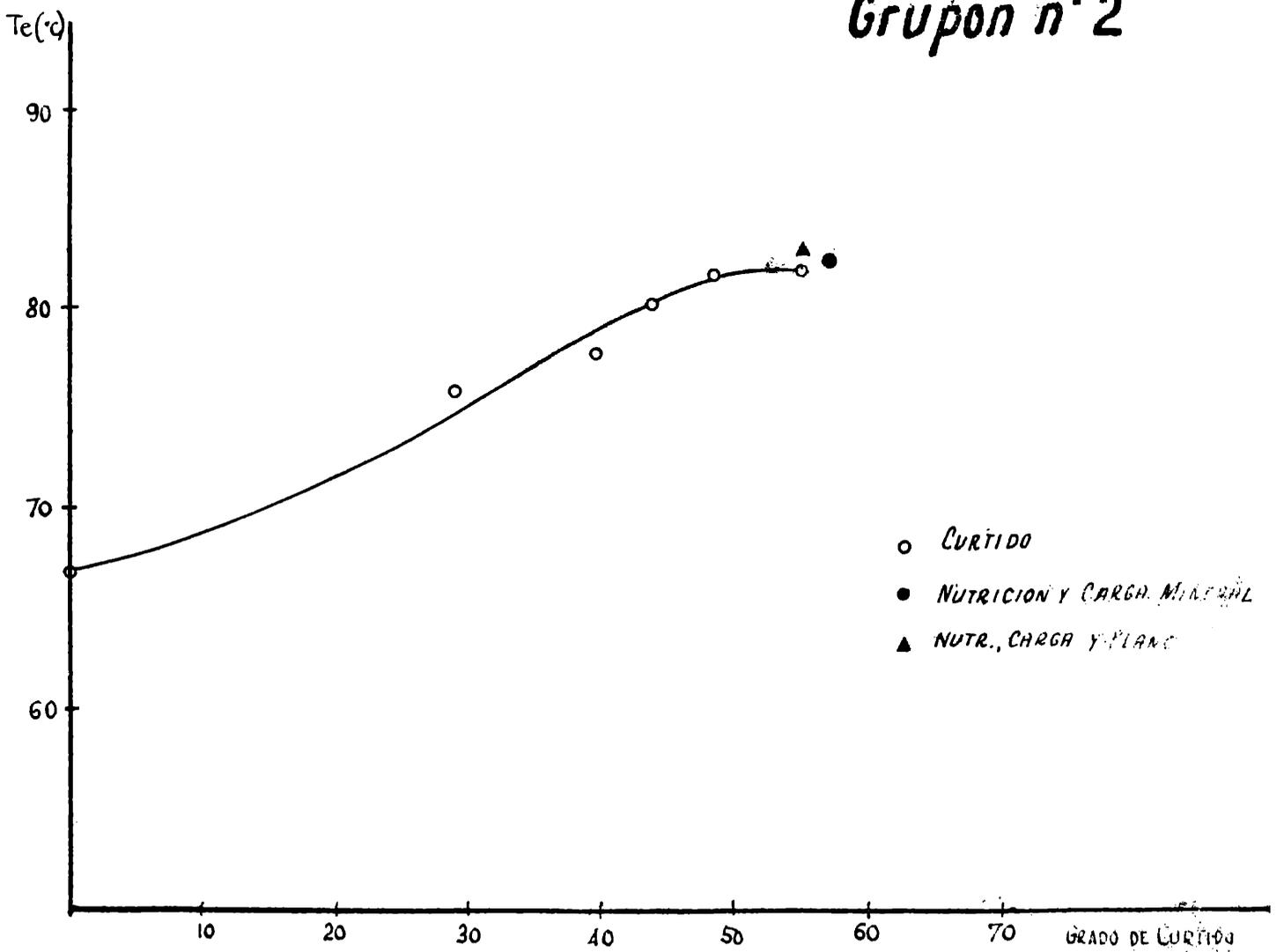
	PRECURTIDO				RECURTIDO		CARGADO CON EXTRACTO		CARGA MINERAL Y NUTRICION	
	(12 días; temp. amb.)		(48 hs.; 35°C)		(21 hs.; 38°C)		Sin lavar Lav. 6 hs.		Sin planchar Planch.	
	6 días	9 días	12 días	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
Mat. hidrosolubles	14.0	15.5	16.4	18.2	14.6	21.3	14.9	17.7	17.7	18.5
Sustancia dérmica	51.6	49.7	47.8	44.9	47.8	40.9	45.2	42.1	42.1	42.3
Materias grasas	0.7	0.6	0.6	0.7	0.7	0.9	0.8	1.8	1.8	1.8
Cenizas insolubles	0.7	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5
Tanino combinado	16.0	19.6	20.7	21.7	22.4	22.4	24.7	23.9	23.9	23.4
Sustancia cuero	70.6	69.3	68.5	66.6	70.2	63.3	69.9	65.9	65.9	65.7
Tanino comb/cuero	22.6	23.2	30.3	32.6	31.9	35.4	35.3	36.2	36.2	35.5
Grado de curtido	29.2	39.4	43.4	48.3	47.0	54.8	54.6	56.8	56.8	55.2
Te	66.8	77.6	80.3	81.8	81.7	81.9	82.3	82.5	82.5	83.0
Espeesor	5.7	6.7	7.4	7.4	7.2	7.7	7.2	7.5	7.5	5.5

CURTIDO RAPIDO

Grupón n° 1



Grupón n° 2



CURTIDO RAPIDO - GRUPO 3

(Humedad natural)

	PRECURTIDO (12 días; temp. amb.)			RECURTIDO (48 hs.; 35°C)		CARGADO CON EXTRACTO (24 hs.; 33°C)		CARGA MINERAL Y NUTRICION	
	6 días	9 días	12 días	Sin lavar	Lav. 6 hs.	Lav. 30 m.	Lav. 6 hs.	Sin planchar	Planch.
Humedad	17.9	17.1	17.3	16.9	17.2	16.7	16.6	16.5	16.4
Mat. hidrosolubles	14.1	17.4	17.6	18.7	14.4	22.5	16.0	18.7	20.1
Sustancia dérmica	48.1	44.5	42.3	41.0	44.2	38.7	42.6	39.1	38.9
Materias grasas	0.7	0.8	0.6	0.4	0.5	0.4	0.5	1.7	1.5
Cenizas insolubles	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4	0.6	0.6
Tanino combinado	18.7	19.6	21.6	22.6	23.2	21.3	23.9	23.4	22.5
Sustancia cuero	66.8	64.1	63.9	63.9	67.4	60.1	66.5	63.5	61.3
Tan. comb/cuero	27.9	30.6	33.8	35.5	34.4	35.5	35.9	37.4	36.7
Grado de curtido	38.9	44.0	51.1	55.1	52.5	55.2	56.1	59.9	57.9
Te	74.8	78.8	81.7	81.6	82.6	81.8	82.5	82.6	82.8
Espesor	6.6	6.8	6.6	6.6	6.7	7.0	6.9	7.1	4.9

CURTIDO RAPIDO - GRUPO N 2

(14 % de humedad)

	FRACURTIDO (12 días; temp, amb.)			RECURTIDO (48 hs.; 35°C)		CARGADO CON EXTRACTO (24 hs.; 38°C)		CARGA MINERAL Y NUTRICION	
	6 días	9 días	12 días	Sin lavar	Lav. 6 hs.	Lav. 30 m.	Lav. 6 hs.	Sin planchar	Planchar
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
Mat. hidrosolubles	14.7	18.0	18.3	19.3	15.0	23.2	16.5	19.3	20.7
Sustancia córnea	50.4	46.2	44.0	42.4	45.9	39.9	43.9	40.3	40.0
Materias grasas	0.7	0.9	0.6	0.4	0.5	0.4	0.5	1.7	1.5
Cenizas insolubles	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4	0.6	0.6
Tanino combinado	19.6	20.3	22.5	23.4	24.1	22.0	24.6	24.1	23.1
Sustancia cuero	70.0	69.5	66.4	65.8	70.0	62.0	68.6	64.4	63.1
Tan. comb/cuero	27.9	30.6	33.8	35.5	34.4	35.5	35.9	37.4	36.7
Grado de curtido	38.9	44.0	51.1	55.1	52.5	55.2	56.1	59.9	57.9
Tº	74.8	78.8	81.7	81.6	82.6	81.8	82.5	82.6	82.8
Espesor	4.8	6.8	6.6	6.6	6.7	7.0	6.9	7.1	4.9

CURTIDO RAPIDO - GRUPO 4

(Humedad natural)

	PRECURTIDO			RECURTIDO		CARGADO CON EXTRACTO		CARGA MINERAL Y NUTRICION	
	(12 días; temp. amb.)			(48 hs.; 35°C)		(24 hs.; 33°C)		Sin planchar	Planchar
	6 días	9 días	12 días	Sin lavar	Lav. 6 hs.	Lav. 30 m.	Lav. 6 hs.		
Humedad	17.8	17.0	17.3	16.6	17.2	16.7	17.0	17.0	17.0
Mat. hidrosolubles	15.7	16.9	18.9	19.6	15.4	20.5	15.5	19.3	19.4
Sustancia dérmica	46.5	44.9	43.5	40.3	43.5	38.7	41.8	39.3	39.3
Materias grasas	0.7	0.6	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	1.3	1.5
Cenizas insolubles	0.6	0.5	0.3	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.8
Tanino combinado	18.7	20.1	19.6	22.5	22.9	23.1	24.9	22.7	22.0
Sustancia cuero	65.2	64.9	62.9	62.8	66.4	61.7	66.7	61.9	61.3
Tan. comb/cuero	23.7	30.9	31.2	35.4	34.4	37.4	37.3	36.6	35.9
Grado de curtido	40.4	44.8	45.3	55.6	52.5	59.3	59.4	57.3	56.0
Te	77.6	81.0	61.3	83.9	80.0	81.8	83.7	83.1	82.4
Espesor	6.5	6.7	6.8	6.9	6.8	6.8	6.9	6.8	4.8

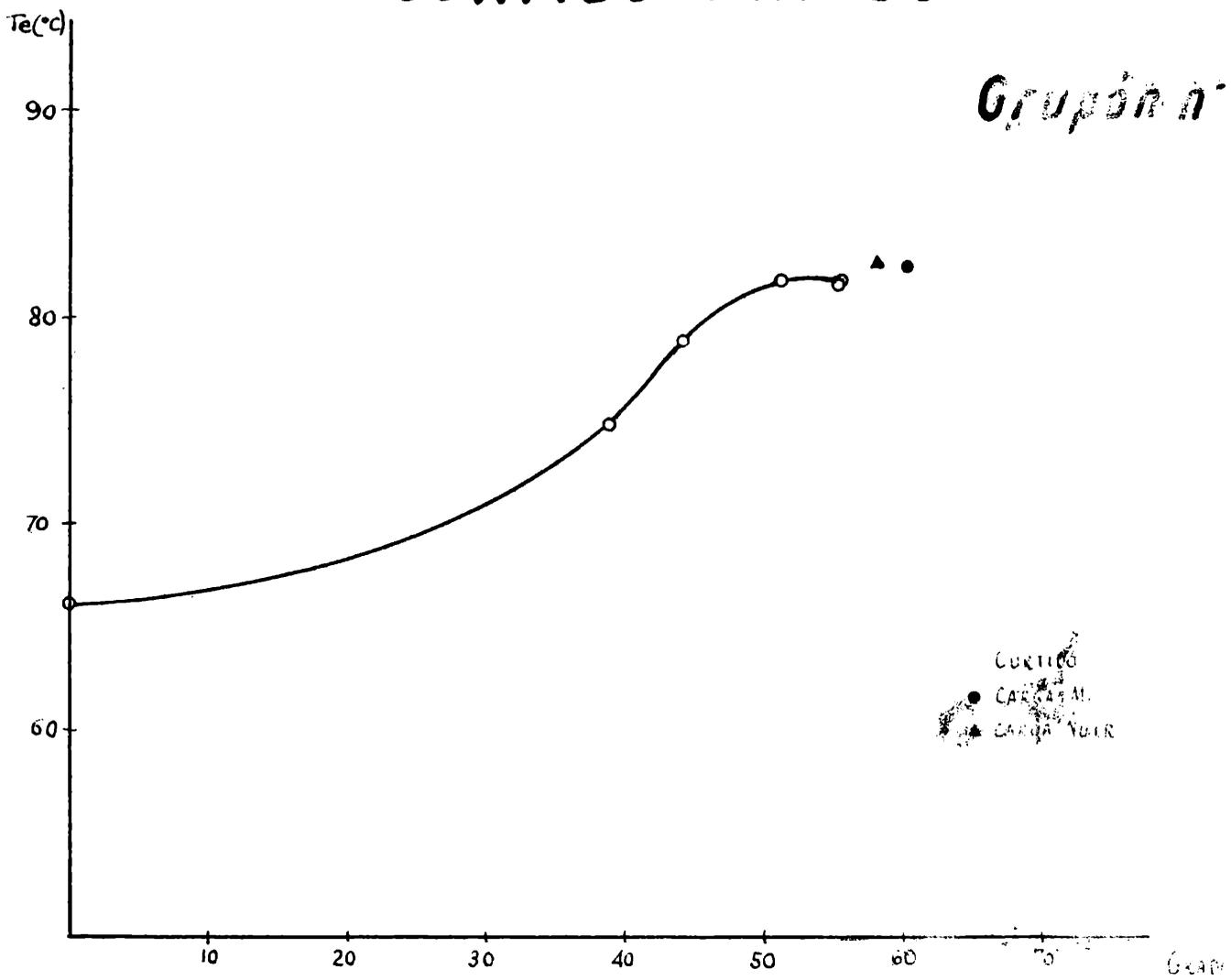
CURTIDO RAPIDO - GRUPO 4

(14 % de humedad)

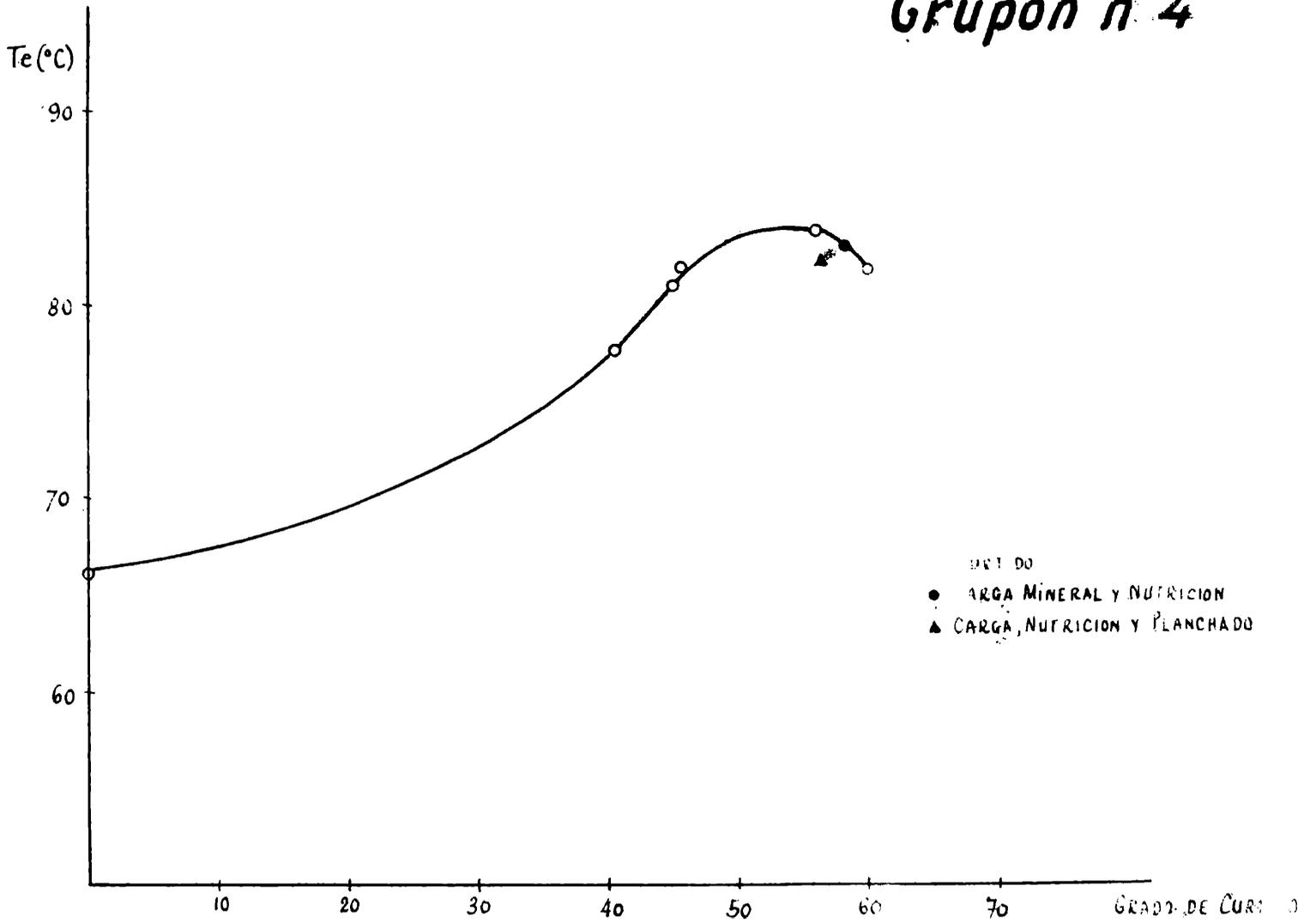
	PRECURTIDO			RECURTIDO		CARGADO CON EXTRACTO (24 hs.; 38°C)		CARGA MINERAL Y NUTRICION	
	6 días	9 días	12 días	Sin lavar	Lav. 6 hs.	Lav. 30 m.	Lav. 6 hs.	Sin planchar	Planch.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
Mat. hidrosolubles	16.4	17.6	19.7	20.2	16.0	21.2	16.0	19.9	20.1
Sustancia dérmica	48.6	46.5	45.0	41.6	45.2	39.9	48.3	40.7	40.7
Materias grasas	0.7	0.6	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	1.3	1.5
Cenizas insolubles	0.6	0.5	0.3	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.8
Tanino combinado	19.6	20.8	20.4	23.1	23.7	23.8	25.7	23.5	22.8
Sustancia cuero	68.2	67.3	65.4	64.8	69.0	63.7	69.1	64.2	63.5
Tan.comb/cuero	28.7	30.9	31.1	35.4	34.4	37.4	37.3	36.6	35.9
Grado de curtido	40.4	44.8	45.3	55.6	52.5	59.8	59.4	57.8	56.0
Te	66.2	81.0	81.8	83.9	96.0	81.8	83.7	83.1	82.4
Espesor	4.9	6.5	6.8	6.9	6.8	6.8	6.9	6.8	4.8

CURTIDO RAPIDO

Grupón n° 3



Grupón n° 4



CURTIDO LENTO1º) PRECURTIDO LENTO.-

Se realizó con extracto de quebracho sulfitado durante 32 días, en soluciones de concentración creciente, comenzando con una de 0.5ºBé y finalizando con 6 ºBé. Se curtieron dos grupones, operándose a temperatura ambiente durante todo el precurtido.

Inicialmente se había proyectado trabajar a valores de pH propios de las soluciones de extracto de quebracho sulfitado, como en los ensayos precedentes de curtido rápido. Sin embargo, se comprobó en los primeros baños, de concentración débil (0.5ºBé), un valor pH 7.3, el que a las 48 horas de inmersión de las pieles se elevó a 7.8. Por ello, el quinto día se ajustó el pH del baño a 5.5 por el agregado de ácido láctico comercial.

En la tabla siguiente se consignan las lecturas de pH, temperatura (promedio de dos lecturas diarias) y concentración realizadas.

Día	pH tripa	pH baño		t°C	Concentración (º Bé)
		1	f		
1	8.00	7.30	-	16.25	0.5
2	-	-	7.8	16.25	0.5
3	-	7.8	-	16.1	0.6
4	-	-	7.9	16.4	0.6
5	-	7.2	5.5	17.9	0.7
6	-	-	5.6	18.6	0.7
7	-	5.5	-	17.1	0.8
8	-	-	5.6	16.25	0.8
9	-	5.6	5.8	16.25	0.9
10	-	-	5.9	16.1	0.9
11	-	5.8	-	16.2	1.0
12	-	-	5.9	16.6	1.0
13	-	5.5	-	16.9	1.5
14	-	-	5.5	17.1	1.5
15	-	5.65	-	17.2	2.0
16	-	-	5.65	17.2	2.0
17	-	5.7	-	17.2	2.5
18	-	-	5.8	17.0	2.5
19	-	5.8	-	17.0	3.0

Día	pH tripa	pH baño		t°C	Conc. (°Bé.)
		i	f		
20	-	-	5.85	17.0	3.0
21	-	5.8	-	18.0	3.5
22	-	-	5.8	18.0	3.5
23	-	5.8	-	18.0	4.0
24	-	-	5.8	18.0	4.0
25	-	5.7	-	18.5	4.5
26	-	-	5.7	18.5	4.5
27	-	5.7	-	18.8	5.0
28	-	-	5.7	19.0	5.0
29	-	5.6	-	19.5	5.5
30	-	-	5.6	19.5	5.5
31	-	5.6	-	19.5	6.0
32	-	-	5.6	19.5	6.0

Las muestras fueron analizadas luego de 14, 20, 26 y 32 días de precurtido.

2º) RECURTIDO.-

Se empleó una solución de extracto de quebracho sulfitado de 10.0°Bé, de pH 5.5, durante 48 horas, a 35°C. Al finalizar el recurtido se tomaron dos muestras. Una se analizó directamente y la otra fué sometida a lavado con agua corriente durante 6 horas, y luego analizada.

3º) CARGA.-

Se utilizó un baño con extracto de quebracho sulfitado en las siguientes condiciones:

Concentración: 15°Bé.

Temperatura: 38°C.

Tiempo de duración de la carga: 24 horas.

pH del baño: 5.5.

Se tomaron dos muestras, analizándolas después de 30 minutos y 6 horas de lavado, respectivamente.

4º) SECADO.-

Se procedió e la misma forma que como se indica para el curtido rápido.

5º) DETERMINACIONES REALIZADAS.-

Las muestras fueron sometidas a análisis químico, para

calcular el grado de curtido, y se determinó además la temperatura de encogimiento.

Los resultados obtenidos se presentan en tablas en las que figuran los datos correspondientes a humedad natural y los calculados para 14 % de humedad.

CUERIDO LENTO - GRUPO 5

(Humedad natural)

	PRECURTIDO			RECURTIDO			CARGADO CON EXTRACTO		
	(12 días; temp. amb.)			(48 hs. 35°C)			(24 hc.; 38°C)		
	14 días	20 días	26 días	32 días	38 días	Sin lavar	Lav. 6 hs.	Lav. 30 m.	Lav. 6 hs.
Humedad	19.4	18.1	18.4	17.3	18.2	17.9	17.8	18.2	18.2
Mat. hidrosolubles	3.4	7.1	10.7	13.3	16.5	13.4	18.8	14.5	14.5
Sustancia dérmica	62.7	55.2	47.7	45.7	42.3	44.3	40.7	42.8	42.8
Materias grasas	1.4	1.9	2.3	1.1	1.2	1.0	0.7	1.1	1.1
Cenizas insolubles	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tanino combinado	12.9	17.5	20.7	22.5	21.7	23.1	21.8	23.1	23.1
Sustancia cuero	75.7	72.7	63.3	63.1	63.9	67.5	62.5	65.9	65.9
Tan. comb/cuero	17.1	24.1	30.2	32.9	33.8	34.3	34.9	35.1	35.1
Grado de curtido	20.6	31.8	43.3	49.1	51.2	52.2	53.6	51.1	51.1
To	66.5	80.2	81.4	84.2	83.7	83.6	82.7	83.6	83.6
Reposor	5.6	6.3	7.1	7.1	6.9	7.0	7.3	7.4	7.4

CURTIDO LENTO - GRUPO 5

(14 % de humedad)

	PRECURTIDO				RECURTIDO		CARGADO CON EXTRACTO	
	14 días	20 días	26 días	32 días	Sin lavar	Lav. 6 hs.	Lav. 30 m.	Lav. 6 hs.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
Mat. hidrosolubles	3.6	7.4	11.3	13.8	17.3	14.0	19.7	15.3
Sustancia dérmica	66.9	53.0	50.2	47.5	44.7	46.5	42.6	45.0
Materias grasas	1.5	2.0	2.4	1.1	1.3	1.1	0.7	1.2
Cenizas insolubles	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tanino combinado	13.8	18.4	21.8	23.3	22.8	24.2	22.8	24.3
Sustancia cuero	80.8	76.4	72.0	70.9	72.3	70.7	65.4	69.3
Tan. comb/cuero	17.1	24.1	30.2	32.9	33.8	34.3	34.9	35.1
Grado de curtido	20.6	31.8	43.3	49.1	51.2	52.2	53.6	54.1
Te	66.5	80.2	81.4	84.2	83.7	83.6	82.7	83.6
Espesor	5.5	6.3	7.1	7.1	6.9	7.0	7.3	7.4

CURTIDO LAMPO - GRUFON 6

(Humedad natural)

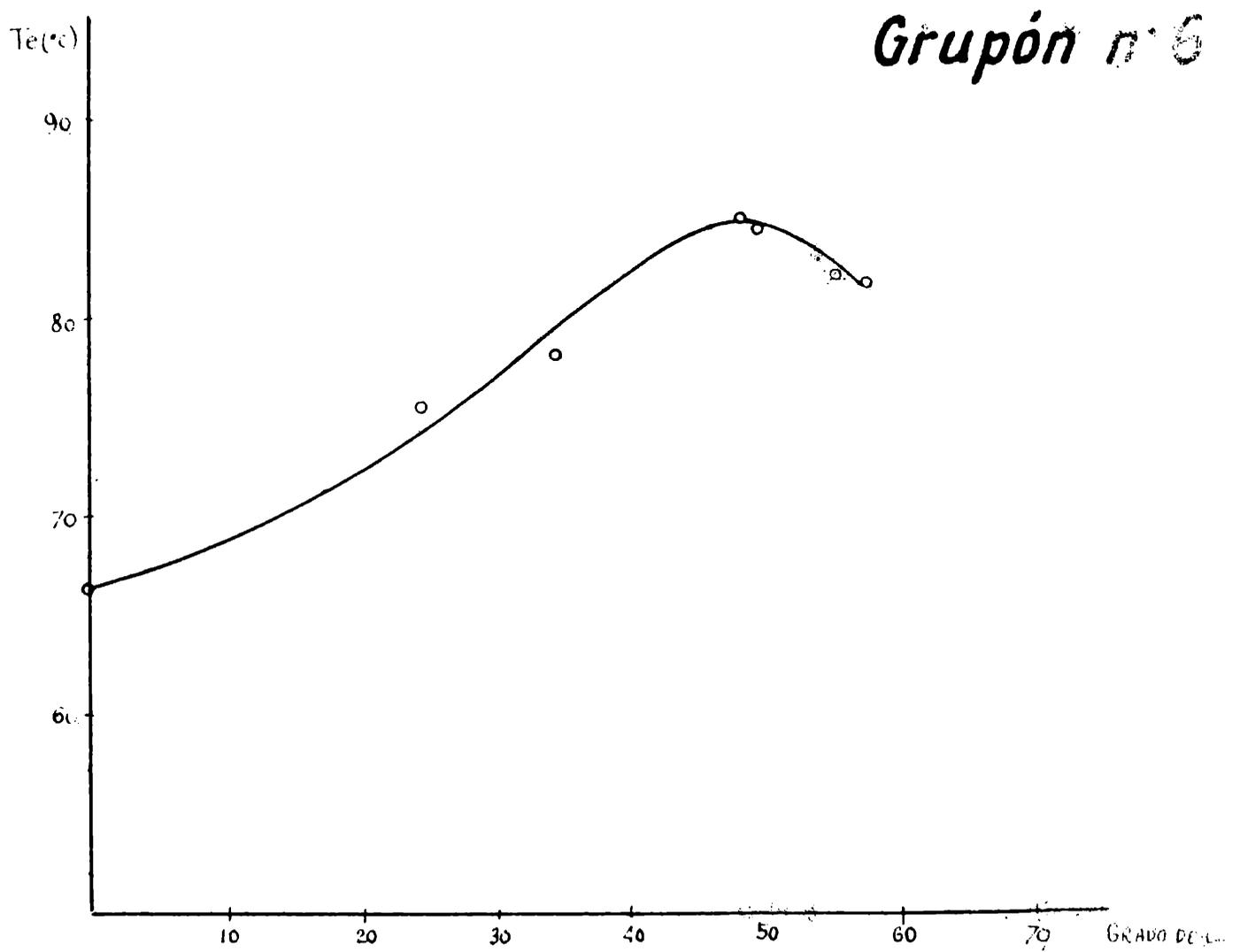
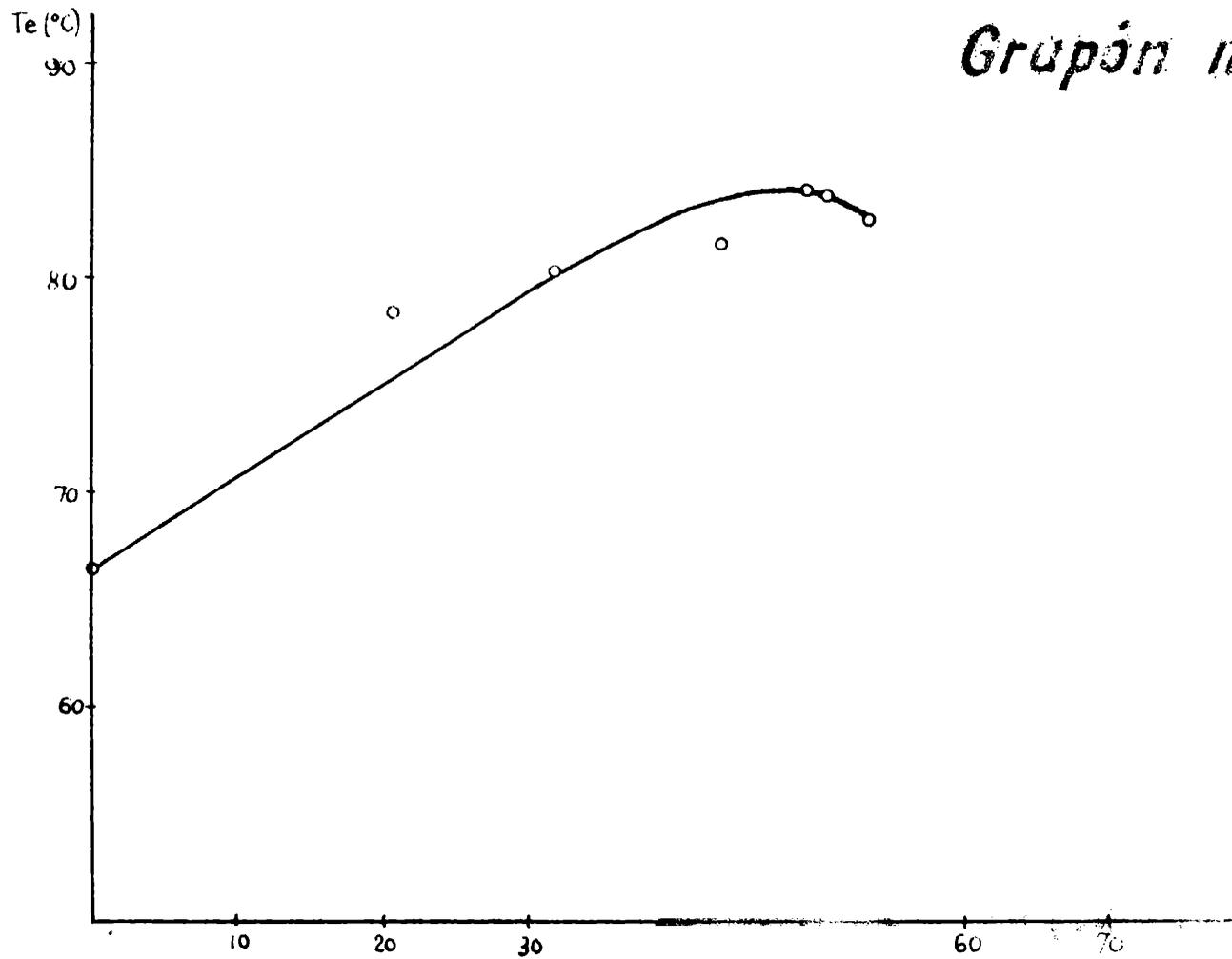
	PRECURTIDO				RECURTIDO		CARGADO CON EXTRACTO	
	14 días	20 días	26 días	32 días	Sin lavar	Lav. 6 hs.	Lav. 30 m.	Lav. 6 hs.
	(12 días; temp. amb.)				(48 hs. 35°C)		(24 hs. 38°C)	
Humedad	19.0	17.7	17.2	17.3	17.6	17.5	17.5	18.1
Mat. hidrosolubles	3.6	3.1	11.4	14.2	16.5	12.7	19.7	14.5
Sustancia dérmica	60.5	53.1	46.7	44.9	41.5	44.8	39.0	42.8
Materias grasas	1.9	2.3	2.1	1.4	1.5	1.4	1.2	1.5
Cenizas insolubles	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2
Tanino combinado	14.9	18.2	22.5	22.1	22.9	23.3	22.5	22.9
Sustancia cuero	75.4	71.3	69.1	66.9	64.3	63.1	61.5	65.7
Tan. comb/cuero	19.7	25.5	32.5	33.0	35.5	34.2	36.5	34.8
Grado de curtido	24.5	34.3	48.1	49.2	55.1	52.0	57.6	53.4
Te	66.3	73.1	85.4	84.4	82.1	83.9	81.9	83.4
Espesor	5.0	5.1	6.2	6.2	6.2	6.1	6.3	6.2

CURTIDO LENTO - GRUPO 6

(14 % de humedad)

	PRECURTIDO				RECURTIDO		CARGADO CON EXTRACIO	
	(12 días; temp. amb.)		(32 días)		(48 hs. 35°C)		(24 hs. 38°C)	
	14 días	20 días	26 días	32 días	Sin lavar	Lav. 6 hs.	Lav. 30 m.	Lav. 6 hs.
Humedad	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
Mat. hidrosolubles	3.8	8.4	11.8	14.8	17.2	13.2	20.5	15.3
Sustancia cármica	63.5	55.4	48.4	46.6	43.3	46.7	40.6	44.9
Materias grasas	2.0	2.9	2.2	1.5	1.6	1.5	1.2	1.6
Cenizas insolubles	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2
Tanino combinado	15.6	19.0	23.3	22.9	23.8	24.3	23.4	24.0
Sustancia cuero	79.1	74.5	71.7	69.6	67.1	71.0	64.1	63.9
Tan. comb/cuero	19.7	25.5	32.5	33.0	35.5	34.2	36.5	34.8
Grado de curtido	24.5	34.3	48.1	49.2	55.1	52.0	57.6	53.4
Te	66.3	73.1	85.4	84.4	82.1	83.9	81.9	83.4
Resosor	5.1	6.0	6.2	6.2	6.2	6.1	6.3	6.2

CURTIDO LENTO



V) DISCUSION DE LOS RESULTADOS.-

1º) RELACION ENTRE LA TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO DE LAS SUELAS TERMINADAS Y LA CALIDAD DE LAS MISMAS.-

Se ha tratado de establecer si la temperatura de encogimiento de las suelas terminadas guarda alguna relación con las características químicas y físicas de las mismas, lo que permitiría aplicar este ensayo rápido con el objeto de poder formarse una idea concreta acerca de la calidad de las mismas.

Los valores hallados para las temperaturas de encogimiento varían entre límites estrechos: 79 y 86.4 °C. El grado de curtido, en las mismas muestras, oscila entre 52.3 y 80.8, no observándose correlación alguna entre ambas determinaciones.

El único dato químico que parecería guardar alguna relación con la temperatura de encogimiento, es el que se refiere al contenido de materias hidrosolubles. Sin embargo, como no en todas las muestras analizadas se pone de manifiesto esa relación, no puede generalizarse al respecto.

Los valores hallados para tanino combinado y sustancia cuero no revelan paralelismo con la temperatura de encogimiento, ni tampoco esta última con la resistencia a la tracción.

En el gráfico de la página 25, donde se representan las muestras en orden creciente de valores del grado de curtido, pueden observarse los valores variables de la temperatura de encogimiento.

Puede decirse entonces, de acuerdo con los resultados obtenidos, que la temperatura de encogimiento no puede ser adoptada como índice para establecer la calidad de las suelas para calzado, en lugar de los valores clásicos utilizados.

Ahora bien; como durante el proceso de curtido se observa una relación entre la temperatura de encogimiento y el grado de curtido, aumentando aquella en función de éste, es difícil comprender la causa por la cual dicha correlación no puede hacerse extensiva al producto terminado. Es posible que la caída que sufre la temperatura de encogimiento de las suelas luego de alcanzarse un cierto grado de curtido, como así también las modificaciones estructurales que se producen como consecuencia de la nutrición, carga y planchado, se traduzcan en una pérdida de

la correlación entre la temperatura de encogimiento y los datos del análisis químico.

Otra circunstancia que debe ser tenida en cuenta es el hecho de que la relación entre ambas variables ha sido observada en un proceso determinado, mientras que en los ensayos realizados sobre suelas terminadas, se trataba de muestras que provenían de distintos establecimientos y elaboradas en condiciones diferentes.

29) TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO Y CARACTERISTICAS QUIMICAS DE LAS SUELAS PREVIAMENTE LAVADAS.-

Como ya se ha visto, Hobbs encontró que las temperaturas de encogimiento de los cueros al final del curtido eran menores que las aquellos que no estaban totalmente curtidos, y estableció que el máximo en la Te se recuperaba por lavado, es decir, por eliminación de las materias hidrosolubles.

Se trató entonces de buscar una relación entre la temperatura de encogimiento máxima de las suelas, alcanzada durante el proceso de curtido (recuperada por lavado de las muestras) y el grado de curtido de las mismas.

Los datos analíticos obtenidos sobre las 10 muestras estudiadas nos muestran que, con sólo dos excepciones, en todos los demás casos la eliminación de los hidrosolubles por lavado provoca un aumento de la temperatura de encogimiento, aunque no parece haber una relación numérica entre ambos valores. El hecho de haberse analizado las muestras sin lavar y luego de períodos de lavado determinados (24, 48 y 96 horas), utilizando en todos los casos igual velocidad de lavado e igual volumen de agua destilada, ha permitido apreciar que, en general, dentro de las primeras 24 horas se produce una eliminación de hidrosolubles que alcanza, aproximadamente, al 50 %. Sin embargo, dentro del mismo lapso de tiempo, no se observan diferencias apreciables en la temperatura de encogimiento.

En cambio, si el lavado se continúa durante más tiempo, (48 y 96 hs), la subsiguiente eliminación de hidrosolubles provoca un mayor incremento en la Te.

La tabla siguiente muestra las variaciones de la temperatura de encogimiento de cada suela, durante los diferentes períodos de lavado, referidas a porcentajes de materias hidrosolubles eliminadas por lavado.

Suela nº	Lavado 24 h		Lavado 48 h		Lavado 96 h	
	% hidr. elimin.	Δ Te	% hidr. elimin.	Δ Te	% hidr. elimin.	Δ Te
1	47.4	0	62.8	+1.4	73.3	+ 2.1
2	58.5	- 0.1	68.6	+1.2	78.3	+ 2.4
3	45.2	+0.8	54.9	+1.5	62.5	+ 1.6
4	55.5	-3.3	64.0	-3.2	79.1	- 1.0
5	47.1	+0.2	59.2	+0.6	71.3	+ 0.9
6	62.2	-2.1	74.0	-1.1	82.0	- 0.4
7	36.8	0	57.1	+1.0	63.9	+ 1.3
8	36.5	+1.6	50.5	+1.7	58.4	+ 2.8
9	41.6	+0.2	54.7	+0.7	68.5	+ 1.7
10	49.0	0	60.4	0	73.0	+ 2.5

Como puede observarse, las variaciones de la temperatura de encogimiento para cueros curtidos con extracto de quebracho sulfitado no son tan drásticas como lo indica Hobbs para otros curtientes tales como quebracho, mangrove, zumaque, etc. La proporción en que se elimina el material hidrosoluble es elevada (entre 62.5 como mínimo y 82.0 % como máximo). Los aumentos de temperatura de encogimiento oscilan entre 0.9 y 2.8 $^{\circ}$ C aunque en dos de las muestras se observa una disminución en lugar de aumento.

En cuanto a la relación que podría haber entre las temperaturas de encogimiento máximas alcanzadas por lavado y el grado de curtido, la comparación de las cifras (gráfico de la página 48) la descarta.

Los valores de tanino combinado aumentan, con el lavado, a una cifra que ya es estable al cabo de 24 horas, y que tampoco puede representarse en función de la Te. Lo mismo ocurre con los resultados obtenidos para sustancia cuero. En cuanto al grado de curtido no sufre modificaciones apreciables por lavado.

Resumiendo, puede decirse que no ha sido posible obtener por lavado de las suelas, valores de temperatura de encogimiento comparables satisfactoriamente con los datos obtenidos por análisis químico de las mismas muestras. Dicho lavado produce un aumento de la temperatura de encogimiento aunque el mismo no parece seguir una regla fija, como se deduce de los resultados obtenidos.

3º) TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO Y COMPOSICION QUIMICA DE LAS SUELAS DURANTE EL DESARROLLO DEL PROCESO DE CURTIDO.

En esta parte del trabajo se eligieron dos procedimientos de curtido diferentes en cuanto a la duración y a las concentraciones de los baños, con el objeto de observar si la reacción entre el colágeno de la piel y el tanino es de la misma naturaleza en ambos casos. Esto permite, además, comparar las suelas obtenidas por uno y otro tipo de curtido.

En ambos casos se comenzó con baños de extracto de quebracho sulfitado de poca concentración y en lo posible de baja astringencia. Esto evita el sobrecurtido de la superficie de la piel, que impediría la posterior difusión del curtiente en el interior de la misma.

El curtido rápido fué el de menor duración y aquél en el que se aumentaron las concentraciones más rápidamente a medida que progresaba la reacción entre el tanino y el colágeno de la piel. En el procedimiento lento se utilizaron soluciones más diluidas, y se llegó gradualmente a 6 ° Bé al final del precurtido, luego de 30 días. En ambos casos se realizó el recurtido con una solución de 10 ° Bé y una carga con otra de 15 ° Bé, a temperaturas de 35 y 38°C respectivamente.

En ambas experiencias se obtuvieron suelas de composición química muy semejante. Esto corrobora el hecho ya conocido de que el pequeño tamaño de las micelas y la gran difusibilidad que posee el extracto de quebracho sulfitado, en comparación con los demás curtientes, permite su uso en operaciones de curtido acelerado.

La progresión de los curtidos puede observarse princi-

palmente por los datos del análisis químico y por las determinaciones de la temperatura de encogimiento.

Materias hidrosolubles.-

Aumentan con el tiempo de curtido y con la concentración de los baños. En general, en el proceso de curtido rápido se obtienen, ya en las primeras etapas, valores elevados de hidrosolubles. En cambio en el lento, en iguales condiciones, los valores correspondientes son inferiores, por la mayor estabilidad de la combinación, derivada del mayor tiempo de contacto con licres de concentraciones menores. Así vemos que al final del "precurtido rápido" se alcanza, término medio, un valor de 18 % para las sustancias hidrosolubles. En el lento ese valor es de 14 % aproximadamente. Como estas cifras corresponden a valores similares de tanino combinado, debe concluirse de allí que la combinación entre el curtiente y la proteína de la piel se ha realizado en una forma más estable.

Los valores de tanino combinado, que son similares a la terminación del precurtido, tanto lento como rápido, no aumentan prácticamente durante el recurtido y la carga, creciendo en cambio el contenido de hidrosolubles, vale decir que se trata de tanino que ha penetrado por acción de masa, pero sin fijarse en forma estable sobre la proteína de la piel.

Sustancia dérmica.-

El porcentaje de sustancia dérmica, elevado en las primeras muestras, disminuye posteriormente, índice de la progresión del curtido, alcanzándose al final del proceso valores que están algo por encima de las cifras corrientes que se observan en las suelas de fabricación nacional.

Grado de curtido y temperatura de encogimiento.-

En la etapa del precurtido, tanto en los grupones sometidos a curtido rápido (1, 2, 3 y 4) como en los procedentes del curtido lento (5 y 6), ha podido observarse, como resultado de la gran reactividad de la proteína de la piel con el material curtiente, un rápido incremento en los valores correspondientes a la temperatura de encogimiento. Ese valor, que para la piel en tripa oscilaba alrededor de 65°C, aumentó a 75.9, 75.9, 74.8 y 77.5 luego de 6 días de precurtido rápido, y a 74.8 y 75.4 ° C, respec-

tivamente, alcabo de 14 días de precurtido lento. Estas dos últimas cifras (grupos 5 y 6), si bien son comparables con las primeras (grupos 1, 2, 3 y 4), hay que hacer notar que corresponden a valores de grado de curtido inferiores. Los datos posteriores obtenidos durante el proceso de precurtido, muestran que la temperatura sigue ascendiendo, hasta llegar a un punto cercano al máximo, a la terminación del mismo, obteniéndose en esas condiciones valores de grado de curtido cercanos a 50.

Los baños subsiguientes, de concentraciones elevadas (recurtido y carga), producen, en todos los casos, un nuevo aumento del grado de curtido, mientras que tal cosa no ocurre con la temperatura de encogimiento. En el grupo 1, la Te sigue aumentando, llegándose hasta 82.2°C; en el 2 alcanza a 81.8°C en el recurtido, manteniéndose dicho valor en la carga con extracto de quebracho; en el 3, el recurtido y la carga no elevan la temperatura de encogimiento por sobre la que tenía el cuero al salir del precurtido; en el n° 4 se observa un aumento de la Te en el recurtido y disminución apreciable de dicho valor en la carga con solución de 15% B6.

Se han obtenido, con el primer proceso, valores de 55.9, 54.8, 55.2 y 59.8 para el grado de curtido, y con el segundo, 53.6 y 57.6. Estas cifras corresponden a los grupos 1, 2, 3, 4, 5, y 6, respectivamente. Las temperaturas de encogimiento encontradas oscilan entre 81.8 y 82.7°C, en ambos casos.

Puede observarse que no se ha podido llegar, en las condiciones de laboratorio, a un grado de curtido superior a 60, lo que por otra parte es corriente en las suelas nacionales analizadas en la parte III de este trabajo.

Algunas razones son de orden técnico. Tal sería, por ejemplo, el no haber podido someter las muestras de suela a un tratamiento en fulón. Otras son de orden químico, como el hecho de haber realizado los curtidos al pH natural del extracto de quebracho (pH 5.5), el que, por estar muy cerca del punto isoeléctrico de la proteína no permite llegar a obtener un mayor hinchamiento en las pieles. En consecuencia, hay una menor capacidad de combinación del colágeno con el tanino.

No se han realizado modificaciones en el pH de los

baños, en el deseo de reproducir, con la mayor aproximación posible, las condiciones de trabajo de la industria nacional.

Las curvas obtenidas, asumen, en general, la misma forma que las de Hobbs, no difiriendo sensiblemente en la forma en los dos tipos de curtido.

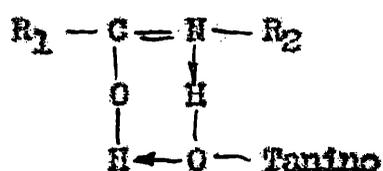
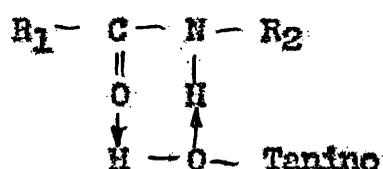
En ellas puede verse que, en general, la temperatura de encogimiento aumenta en función del grado de curtido hasta llegar a un máximo, y luego desciende. En el procedimiento rápido este descenso se observa sólo en una de las muestras. Sin embargo es apreciable en los grupones 5 y 6, con 35 días de curtido.

Puede decirse que sólo influye sobre la temperatura de encogimiento, aumentándola, el tanino combinado químicamente con la fibra y que es el que la hace insoluble. Además tiene importancia decisiva la velocidad con que se produce la reacción. Prueba de ello es el hecho de que en el procedimiento lento se obtienen cifras mayores para la temperatura de encogimiento.

Como resultado del "lavado" de las muestras, después de los procesos de recurtido y carga, se observa que la temperatura de encogimiento tiende a aumentar.

Interpretando el mecanismo del proceso de curtido como una fijación de tanino, que comienza por localizarse sobre los grupos peptídicos libres, es decir, no ligados coordinativamente entre sí, o simplemente unidos a moléculas de agua por coordinación, puede suponerse que ello debe producir un aumento de las fuerzas de cohesión entre las cadenas polipeptídicas que constituyen la proteína de la piel.

La unión podría explicarse por la formación de ciclos coordinados sobre grupos peptídicos en cualquiera de sus formas tautómeras, cetónica o enólica:



Lo más lógico es aceptar que las uniones peptídicas no coordinadas intra o extramolecularmente en la piel, coordinan agua, y de ahí su hidrofilia. Durante el curtido, el tanino desaloja el agua coordinada (el cuero es menos hidrófilo que la piel), creando uniones también coordinadas pero más estables que las del agua, y que son las que determinan el aumento de la temperatura de encogimiento. El papel del tanino unido en forma salina debe ser secundario, pues Gustavson ha mostrado que bloqueando previamente los grupos básicos del colágeno con ácido beta-naftalensulfónico, la fijación posterior de tanino modifica poco la temperatura de encogimiento con respecto a la obtenida por fijación de tanino sobre el colágeno no tratado o bloqueado.

Si se continúa el curtido (recurtido o sobrecurtido), es posible admitir que las uniones cíclicas con el tanino se producen sobre grupos peptídicos del colágeno coordinados entre sí, lo cual implicaría un debilitamiento de las fuerzas que mantienen la tensión y por lo tanto una caída de la temperatura de encogimiento con respecto al máximo alcanzado, tal cual lo hemos observado en nuestras experiencias.

La posterior estabilidad al lavado debe depender de la energía de unión del ciclo coordinado, y ésta de los sustituyentes R_1 y R_2 unidos a la unión peptídica. A igualdad de otros factores, la posibilidad de que una unión peptídica se una al tanino, al agua o a otra unión peptídica, debe variar en las distintas uniones peptídicas de la piel.

El fenómeno está vinculado a la hidrólisis preferencial por los ácidos o enzimas de ciertas uniones peptídicas, hecho bien conocido que diferencia también las uniones peptídicas entre sí.

Por lo tanto, es lógico que el tanino unido a ciertas uniones peptídicas en baños de concentración alta (por acción de masa), desalojando al agua unida u a otra coordinación, sea lavado por el agua al desaparecer la acción de masa. En este fenómeno hay cambios en la naturaleza de las ligaduras y en las fuerzas de tensión estructural, y por lo tanto en la temperatura de encogimiento.

Sobre los grupones procedentes del curtido rápido se efectuaron operaciones de nutrición, carga mineral y planchado, con el objeto de que las muestras llegaran a tener características similares a las de los productos terminados de la industria, y observar las variaciones producidas por esos tratamientos. Estos produjeron modificaciones en la composición en general, y en particular sobre el grado de curtido y temperatura de encogimiento. Las mismas son de tal naturaleza, que los puntos correspondientes, representados en los gráficos, se apartan de las curvas previamente trazadas. Para el cálculo de dichas curvas no se computaron esos puntos, refiriéndolos exclusivamente al proceso de curtición propiamente dicho.

Esto nos lleva a pensar que las operaciones que sufren los cueros con posterioridad a la salida de los baños curtientes son las que tienen una influencia negativa marcada en lo que se refiere a la relación entre la temperatura de encogimiento y el grado de curtido en las suelas terminadas, y posiblemente la causa de que el valor de la temperatura de encogimiento no pueda ser utilizado como índice numérico en la medida de la calidad de las suelas.

De los resultados obtenidos se deduce que solamente sería factible aplicar el ensayo de la temperatura de encogimiento como control del proceso industrial en la etapa del precurtido, y previo estudio del mismo para obtener la curva de la temperatura de encogimiento en función del grado de curtido.

VI) CONCLUSIONES.-

1º) La temperatura de encogimiento no puede ser usada para juzgar la calidad de la suela, como ocurre con el grado de curtido y otros índices clásicos. Ello se debe a las modificaciones estructurales que se producen como consecuencia de la nutrición, carga y planchado, y al hecho de que no es posible comparar entre sí muestras de distintos establecimientos, elaboradas por procedimientos que se diferencian en las operaciones de ribera, tiempo de duración del curtido, concentraciones de los baños, etc.

2º) El lavado de las suelas y la eliminación de las sustancias hidrosolubles produce un aumento de la temperatura de encogimiento, recuperándose en esa forma el máximo alcanzado durante el proceso de curtido. Ese aumento de la temperatura no guarda relación alguna con la cantidad de hidrosolubles eliminados ni con el porcentaje de tanino combinado de cada cuero.

3º) Durante el proceso de curtido - en las condiciones de muestras experimentales, semejantes de las de la industria -, la temperatura de encogimiento aumenta a medida que progresa la fijación de tanino sobre las fibras - determinada por el grado de curtido -, para alcanzar rápidamente un valor máximo, que luego tiende a disminuir ligeramente.

4º) Sólo produce aumento de la temperatura de encogimiento el tanino irreversiblemente fijado sobre la fibra proteica. La velocidad con que se produce la reacción influye sobre las cifras finales obtenidas, que son mayores en el procedimiento lento.

5º) Se sugiere que el ensayo de la temperatura de encogimiento podría tener aplicación al proceso industrial en la etapa del precurtido, y previo estudio del mismo para obtener la curva de la temperatura en función del grado de curtido.

VII) BIBLIOGRAFIA.-

- (1) ASTBURY W. T.- The molecular structure of the fibers of the collagen group.- J. Intern. Soc. Leather Trades' Chemists, 24, 69 (1940).
- (2) BRISCOE H. T.- The structure and properties of matter. 1935. McGraw-Hill Book Co., N. Y.
- (3) SPEAKMAN J. B. and HIRST MERCIA C.- Constitution of the keratin molecule. Trans. Faraday Soc., 29, 148-172 (1933).
- (4) PAULING L.- A theory of the structure and process of formation of antibodies. J. Am. Chemical Society, 62, 2643 (1940).
- (5) WILSON JOHN ARTHUR.- The nature of the hydrogen bond and the electronic theory of tanning. J. Am. Leather Chem. Assoc., 36, 584 (1941).
- (6) WILSON J. A.- Four fundamental types of tannage. J. Am. Leather Chem. Assoc., 36, 590 (1941).
- (7) GUSTAVSON K. H.- La estabilidad hidrotérmica de las proteínas del corion en la combinación con sales crómicas. Svensk Kem. Tid., 52, 75-97 (1940).
- (8) KUNTZEL A.- La estructura de las fibras de colágeno. Kolloid Z., 96, 273-284 (1941).
- (9) GUSTAVSON K. H.- Evidence for the rupture of intermolecularly coordinate peptide bonds in the heat denaturation (shrinkage) of collagen. J. Am. Leather Chem. Assoc., 41, 47 (1946).
- (10) MCLAUGHLIN G. D. and THEIS E. R.- The chemistry of leather manufacture. American Chemical Society, N.Y., 1945, pg. 119.
- (11) LLOYD D. J.- Theory of the tanning process with special reference to vegetable tanning and chrome tanning. J. Intern. Soc. Leather Trades' Chemists, 19, 336 (1935).
- (12) WILSON J. A.- The electronic theory of tanning: I) A new theory of tanning based on the modern concept of atomic structure. J. Am. Leather Chem. Assoc., 31, 165 (1936).
- (13) WILSON J. A.- The electronic theory of tanning: II) Quinone tanning. J. Am. Leather Chem. Assoc., 31, 214 (1936).
- (14) WILSON J. A.- The electronic theory of tanning: III) Vegetable tanning. J. Am. Leather Chem. Assoc., 31, 265, (1936).

- (15) WILSON J. A.- The electronic theory of tanning: IV) Chrome tanning. J. Am. Leather Chem. Assoc., 31, 393 (1936).
- (16) WILSON J. A.- The electronic theory of tanning: V) Phosphate tanning. J. Am. Leather Chem. Assoc., 32, 113 (1937).
- (17) WILSON J. A.- The electronic theory of tanning: VI) Some new views of chemical combination. J. Am. Leather Chem. Assoc., 32, 494 (1937).
- (18) WILSON J. A.- Protein structure and the mechanism of tanning. J. Am. Leather Chem. Assoc., 37, 267 (1942).
- (19) WILSON J. A.- The chemistry of leather manufacture, Vol. II, pg. 509-600. Chemical Catalog Co., N.Y., 1929.
- (20) FELZMANN C.- Aclaración de algunos procesos de la manufactura del cuero. Collegium, 759, 373 (1933).
- (21) OTTO G.- Prevención de daños por ácidos en cueros de curtido vegetal. Collegium, 786, 449 (1935).
- (22) GRASSMANN W.- Un micro-método nefelométrico para la determinación y caracterización de tanino sulfitado. Collegium, 809, 530 (1937).
- (23) KÜNTZEL A.- Algunas investigaciones sobre las reacciones químicas del ácido ligno-sulfónico y su comportamiento como curtiente. Collegium, 788, 593 (1935).
- (24) MIEKELEY A.- La acción de los ácidos sobre los cueros de curtido vegetal. Collegium, 786, 456 (1935).
- (25) GUSTAVSON K. H.- Diferenciación de los grupos proteicos comprendidos en la fijación de taninos vegetales. Svensk Kem. Tid., 53, 324 (1941).
- (26) GUSTAVSON K. H.- The action of urea on vegetable tanned leather. J. Am. Leather Chem. Assoc., 42, 13 (1947).
- (27) HOBBS ROBERT B.- Shrinkage temperature of leather. J. Am. Leather Chem. Assoc., 35, 272 (1940).
- (28) MCLAUGHLIN G. D. and THEIS E. R.- The chemistry of leather manufacture, ed. cit., pg. 615.
- (29) POWARNIN G. - AGGEEH H.- Comportamiento de los procesos de curtido: Algunas observaciones acerca de la temperatura de encogimiento de pieles y cueros. Collegium, 650, 198 (1924).
- (30) POWARNIN G.- Mecanismo de los procesos de curtido. Collegium, 650, 153-158 (1924).

- (31) CHATER W. J.- Effect of heat on wetted vegetable tanned leather (III). J. Intern. Soc. Leather Trades' Chemists, 13, 24 (1929).
- (32) CHATER W. J.- *ibid.* (IV). J. Intern. Soc. Leather Trades' Chemists, 13, 427 (1929).
- (33) CHATER W. J.- *ibid.* (V), J. Intern. Soc. Leather Trades' Chemists, 14, 28 (1930).
- (34) CHATER W. J.- *ibid.* (VI). J. Intern. Soc. Leather Trades' Chemists, 14, 133 (1930).
- (35) THEIS E. R. and ESTERLEY A. R.- Studies in aldehyde tannage: IV) The effect of hydrogen ion concentration during the tannage upon the shrink temperature of the leather. J. Am. Leather Chem. Assoc., 35, 563-76 (1940).
- (36) THEIS E. R.- Animal skin proteins: V) The practical significance of the shrink temperature. J. Am. Leather Chem. Assoc., 37, 499-511 (1942).
- (37) THEIS E. R. and STEINHARDT R. H.- Animal skin proteins: IV) The theoretical significance of the shrink temperature. J. Am. Leather Chem. Assoc., 36, 433-49 (1942).
- (38) THEIS E. R. and BLUM W. A.- Studies in animal skin proteins: VI) Significance of shrink temperature on vegetable tanning. J. Am. Leather Chem. Assoc., 37, 553 (1942).
- (39) STEINHARDT J., FUGGIT C.H. and HARRIS M.- Relative affinities of the anions of strong acids for wool proteins. J. of Research, National Bureau of Standards, 26, 293 (1941).
- (40) THE AMERICAN LEATHER CHEMISTS ASSOCIATION.- Methods of sampling and analysis.
- (41) REED H.C. and CHURCHILL J.B.- Extractor para materia soluble en agua en cuero. J. Am. Leather Chem. Assoc., 14, 137 (1919).
- (42) INTERNATIONAL SOCIETY OF LEATHER TRADES'CHEMISTS.- Official methods of analysis, 1938.
- (43) SCHIAPARELLI C. y CAREGGIO L.- Temperatura de gelatinización del cuero. Le cuir techn., 14, 68 (1925).
- (44) CHAMBARD P. y MICHALET L.- Notas sobre el curtido de pieles al aceite. Le cuir techn., 16, 520, (1927).
- (45) THEIS E. R. and SCHAFFER J.- Studies in aldehyde tannage. J. Am. Leather Chem. Assoc., 31, 515 (1936).

- (46) STIASHY E.- Gerberichemie, Dresden (1931).
- (47) BRAYBROOKS W.E., MCCANDLISH S. and ATKIN W.R.- Collagen structure and the vegetable tanning process. J. Intern. Soc. Leather Trades' Chemists, 23, 111-125, 135-150 (1939).
- (48) THEIS E.R. and KALE G.H.- Studies in chrome tanning: III) A critical study of the two bath process. J. Am. Leather Chem. Assoc., 33, 120 (1938).
- (49) URDANG H. L.- A leather shrinkage apparatus. U.S. 2,048,760, July 28, 1936.
- (50) PANKOW S. N.- Aparato para determinar la temperatura de encogimiento del cuero. Russ., 51, 976, Oct. 31, 1937.
- (51) HARNLY J.W. and PARKER W.N.- Coordination between shrinkage temperature and area shrinkage of chrome-retan upper leather. J. Am. Leather Chem. Assoc., 40, 164, 1945.
- (52) COMMITTEE REPORT (A.L.C.A.). A method for measuring the shrinkage temperature of leather. Revised, proposed, Feb. 1942. J. Am. Leather Chem. Assoc., 40, 7-8 (1945).
- (53) EMLEY W. G.- Method for measuring the shrinkage temperature of leather. J. Am. Leather Chem. Assoc., 40, 7 (1945).
- (54) CHATER W.J.- A leather shrinkage recorder. J. Intern. Soc. Leather Trades' Chemists, 22, 432-435, 1938.
- (55) LECHITSKII I.M. y MIRETSKII O.M.- Determinación del grado de curtido en cueros. Trudy Moscow. Teknol. Inst. Legkoi. Prom. im. L. M. Kaganovicha, 3, 48 (1941).

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES.

