

IMPREGNACION EN FULON DEL CUERO

EN ESTADO HUMEDO *

Dr. Alberto Soffa **

Lic. Víctor D. Vera

Lic. Jorge A. Vergara

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

INTRODUCCION

En nuestros estudios previos sobre la impregnación del cuero vacuno para capellada, la emulsión acrílica fue siempre aplicada al cuero en estado seco mediante el uso de una felpa (1, 2, 3, 4, 5, 6).

En el presente trabajo deseamos indagar las posibilidades de la impregnación del cuero en estado húmedo sin tener que retirarlo del fulón empleado para su curtimiento.

Desde hace unos años, la industria curtidora europea dispone de emulsiones acrílicas impregnantes diseñadas para su uso en fulón. Sin embargo, no conocemos el grado de difusión que han logrado.

Además, una revisión de la literatura técnica a nuestro alcance sólo nos permitió detectar tres trabajos sobre el particular.

En el primero de ellos, Reihsmann estudió las posibilidades de 24 productos (7), y en una segunda parte, la incidencia de las operaciones y procesos posteriores a la impregnación en fulón sobre ciertas propiedades fisicomecánicas del cuero (8). Es llamativo que en esos dos trabajos, no se informen progresos en la firmeza de la flor del cuero y cambios de flexibilidad y que gran parte de las propiedades ensayadas difieran muy poco con las del cuero control sin impregnar.

El tercer trabajo, si bien reviste interés por las diversas especulaciones formuladas con respecto a la impregnación en fulón, no se detalla un proceso completo, ni se informan datos sobre las propiedades del cuero, en especial su firmeza de flor (9).

En vista de este panorama, decidimos encarar una investigación sobre la factibilidad de la impregnación del cuero en fulón. Esto así, en virtud de lo ventajoso que resultaría aumentar la firmeza de flor en una operación masiva, como así también otras propiedades del cuero, desechando por

el momento las ventajas a lograr en las operaciones subsiguientes (prensado, grabado, esmerilado, acabamiento, etc.).

DESARROLLO DEL TRABAJO

Se ejecutaron experiencias preliminares de impregnación en fulón con emulsiones acrílicas utilizadas en nuestros trabajos previos, esto es, diseñadas para la impregnación superficial tradicional. Se deseaba conocer si alguna de ellas era adecuada a los fines perseguidos.

Sin embargo, tanto las experiencias realizadas sobre cuero cromo (full chrome), como aquellas llevadas a cabo sobre cueros cromo recurtidos con extracto de quebracho, resultaron infructuosas puesto que no se logró un aumento de firmeza de flor. Incluso, se detectó cierto deterioro en la resistencia de la flor a la rotura y del cuero al estallido.

Paralelamente, se hicieron otras experiencias usando una resina acrílica europea fabricada para su aplicación en fulón (ver propiedades en la Tabla I). Los resultados obtenidos alentaron la prosecución de estas experiencias a fin de modificar los procesos de recurtimiento y nutrición aconsejados por el fabricante, para permitir el uso de nuestro extracto de quebracho, abaratar costo de producción y lograr al mismo tiempo cierta mejora en la firmeza de flor del cuero.

Estos ensayos permitieron ajustar un procedimiento que se comparó con otro sin impregnación en el que el ajuste de pH del baño de nutrición al finalizar la misma se efectúa con ácido fórmico en vez de bórax,

Detalles experimentales

Se utilizaron dos cueros vacunos enteros curtidos al cromo (wet-blue) que se dividieron en 32 muestras. La mitad de dichas muestras se destinaron a "controles" y las restantes a impregnar en fulón.

A los efectos de poder comparar resultados, las mues-

tras "control" configuraban "espejos simétricos alternados" con las muestras a tratar con resina acrílica.

Los 16 cueros a impregnar se sometieron a las siguientes operaciones y procesos:

Lavado: 200 % agua a 40°C, 10 minutos.

Neutralización: 100 % agua a 40°C, 0,75 % formiato de calcio y 0,50 % bicarbonato de sodio. Duración: 45 minutos.

Recurtido: 100 % agua a 40°C, 3 % Extracto de quebracho sulfitado atomizado y 3 % Tanino sintético auxiliar. Duración: 60 minutos.

Lavado: 100 % agua a 60°C, 10 minutos.

Nutrición: 100 % baño respecto peso en azul a 60°C, 4 % aceite de pescado sulfatado y sulfitado (relación 2/3 + 1/3), 1 % aceite de pata crudo. Luego de 45 minutos se adicionó 0,5 % de bórax, rotando el fulón por otros 15 minutos.

Lavado: 100 % agua a 40°C, 10 minutos.

Impregnación: 80 % agua a 40°C, 7 % Emulsión acrílica (I.F.) con respecto al peso en azul. Duración: 60 minutos.

Secado: Luego de permanecer durante la noche en reposo sobre caballete, los cueros se secaron al vacío a una temperatura de 75°C, sin contrapresión del lado carne del cuero, durante aproximadamente 4 minutos.

Una vez secos, fueron acondicionados y luego palizonados.

Nota: Los cueros "control" se sometieron a idéntico tratamiento hasta el proceso de nutrición, pero en vez de borax, al final del proceso se adicionó 0,2 % ácido fórmico (85 %), rotando el fulón 15 minutos más. Luego se escurrió el baño y los cueros se apilaron sobre caballete toda la noche, para ser secados al otro día en forma similar a la descripta para los cueros impregnados.

Todos los cueros se acondicionaron a 66 % HR y 22°C temperatura por espacio de una semana, antes de proceder a someterlos a diversos ensayos.

T A B L A

PROPIEDADES DE LA EMULSION ACRILICA

| Emulsión Acrílica | TF |
|-----------------------------------|--------------------|
| Concentración de sólidos (%) | 40 |
| Densidad (g/cm ³) | 1,08 |
| Valor de pH | 7,3 |
| Naturaleza del polímero base* | acrilato de butilo |
| Tamaño de partícula en micrones** | 0,06 |

* Espectrografía de infrarrojo

** Microscopio electrónico

PROPIEDADES EXAMINADAS

Los cueros impregnados y controles fueron sometidos a los siguientes ensayos:

Firmeza de la flor o break (1). Scores 0 = mala a 10 = muy buena.

Firmeza de la flor luego de 100 flexiones en un equipo SATRA (2). Scores 0 = mala a 10 = muy buena.

Rigidez (5). Scores 0 = flexible a 6 = rígido.

Espesor (10). Se efectuaron 10 lecturas por cada muestra. Se informa el promedio general en mm.

Resistencia de la flor a la rotura y del cuero al estallido (Lastometer) (11).

Ensayo por tracción (3).

Deformación por extensión bidimensional (Bally Tensometer) (12). Se determinó la presión en kg/cm² necesaria para deformar el área del cuero en un 20 %, y la deformación remanente al instante de liberar dicha presión, expresada en por-

ciento.

Resistencia al desgarramiento (3). (kg).

Temperatura de encogimiento (13). (°C).

Absorción dinámica de agua en 1 hora (Bally Penetrometer) (14). (%).

Tiempo de penetración de agua (Bally Penetrometer) (14). (minutos).

Absorción de agua por frote del lado flor (1).

Humedad (15). (%).

Oxido de Cromo (Cr_2O_3) (%) (16).

Materias solubles en éter de petróleo (17). (%).

Valor de pH (18).

RESULTADOS

Las tablas II y III exhiben los resultados obtenidos para los cueros controles e impregnados (ensayos físicos y químicos respectivamente). Los valores son el promedio arrojado por los 16 cueros involucrados en cada caso.

DISCUSION

Los resultados obtenidos señalan que fue posible aumentar la firmeza de flor del cuero impregnándolo en fulón con una emulsión acrílica adecuada. Pero el hecho más destacado reside en que esta mejora del break se mantiene con poca variante luego de someter al cuero a flexiones repetidas que imitan condiciones de uso real.

Esto último es significativo. En efecto, la caída ex-

T A B L A II

ENSAYOS FISICOMECAÑICOS

| PROPIEDAD | CUERO | |
|---|---------|------------|
| | Control | Impregnado |
| Firmeza de flor (break)..... | 6,2 | 7,2 |
| Firmeza de flor luego de 100 flexiones..... | 4,5 | 6,7 |
| Rigidez (flor hacia el interior)..... | 1,5 | 1,5 |
| Rigidez (flor hacia el exterior)..... | 1,5 | 1,5 |
| Espesor (mm) | 1,3 | 1,4 |
| Ensayo con Lastometer | | |
| a) Rotura de flor {Distensión (mm) .. | 8,4 | 8,6 |
| {Carga (kg) | 17 | 16 |
| b) Rotura del cuero {Distensión (mm) .. | 11,5 | 12,7 |
| {Carga (kg) | 36 | 34 |
| Ensayo por Tracción | | |
| a) Carga de rotura (kg) | 22,2 | 22,4 |
| b) Resistencia a la tracción (kg/cm ²) .. | 170 | 160 |
| c) Elongación a la rotura (%) | 53 | 76 |
| Deformación bidimensional (Tensometer) | | |
| a) Presión (kg/cm ²) | 3,0 | 3,2 |
| b) Deformación remanente (%) | 6,6 | 5,2 |
| Resistencia al desgarramiento (kg).... | 9 | 11 |
| Temperatura de encogimiento (°C)..... | 116 | 116 |
| Absorción de agua 1 hora (%)..... | 48 | 58 |
| Tiempo de penetración agua (minutos).. | 2 | 5 |
| Absorción agua flor (%)..... | 236 | 196 |

T A B L A III

ANÁLISIS QUÍMICO

| PROPIEDAD | CUERO | |
|---|---------|------------|
| | Control | Impregnado |
| Humedad (%)..... | 15 | 16 |
| Oxido de Cromo (%) [*] | 3,4 | 3,5 |
| Materias solubles en éter de petróleo (%) [*] | 8,3 | 8,0 |
| Valor de pH | 4,0 | 4,9 |

* Datos referidos a muestra exenta de humedad.

perimentada en el break de los cueros impregnados en la forma clásica, es generalmente del orden de 2 unidades (ver trabajos previos) y similar a la de los cueros control. En este estudio, sólo los cueros sin impregnar exhibieron una merma de break por flexión como la recién citada.

Asimismo, cuando se aplica la impregnación al cuero seco, si bien se aumenta su break, también se aumenta su rigidez. Pero este no es el caso para el cuero impregnado en fulón, donde aumentando el break y reteniendo esa mejora luego de flexionar no se aumentó en rigidez. Tampoco hay diferencia de valores entre los dos métodos de evaluación de la rigidez; aunque esto es de esperar, si tenemos en cuenta que ahora se han modificado las características de ambos lados del cuero (flor y carne) y no del lado flor solamente como en la impregnación clásica.

Todos los cueros impregnados exhibieron un espesor consistentemente mayor que los controles, particularidad que no se detectó en la impregnación superficial.

En cuanto al ensayo por tracción, es significativa la elevada elongación promedio del cuero impregnado, en tanto que la carga de rotura y la resistencia específica no difieren, prácticamente, con la del control.

Paralelamente, algo similar ocurre para el ensayo con el Lastometer, donde la distensión en milímetros del cuero tratado, al instante de su estallido, es mayor a la del control, no variando apreciablemente las distensiones y cargas a la rotura de flor para ambos tipos de cueros.

Esta similitud entre elongación por tracción y distensión al estallido, está en un todo de acuerdo con lo verificado en un estudio realizado en el CITEC sobre el grado de correlación existente entre las citadas propiedades en cueros para capellada (19).

Los datos de resistencia al desgarramiento claramente señalan una mejor respuesta para el caso del cuero impregnado.

Es importante destacar a esta altura de la discusión que en nuestros trabajos sobre la impregnación tradicional no hemos constatado diferencias significativas de resistencia a la tracción y al desgarramiento entre cueros impregnados o no (3).

La temperatura de encogimiento hidrotérmico fue idéntica para los dos tipos de cueros y ello está de acuerdo con lo esperado al respecto. Tampoco varió mucho la deformación bidimensional del cuero.

Finalmente, la absorción de agua del cuero impregnado, determinada bajo condiciones dinámicas, es superior al control, si bien el tiempo necesario para que penetre totalmente el espesor del cuero es también más elevado.

Un hecho interesante es el que la absorción de agua de la capa flor del cuero impregnado, determinada por frote con un fieltro humedecido, es menor que la del cuero control. En el proceso de impregnación tradicional, siempre encontramos que sucedía a la inversa. En efecto, el cuero impregnado hasta llegaba a dar resultados que sextuplicaban el del cuero no tratado, lógica consecuencia de haber aplicado al primero formulaciones con cantidades crecientes de agente humectante no iónico.

Si ahora observamos los resultados obtenidos para el análisis químico, insertos en Tabla III, es fácil advertir que el valor de pH de los cueros, es la única propiedad que

difiere significativamente. Diferencia que era de esperar puesto que, como se recordará, al final del proceso de nutrición de los cueros a impregnar se usó bórax en lugar de ácido fórmico, y la resina impregnante adicionada posteriormente posee un valor de pH de 7,3.

ENSAYO EN ESCALA SEMI-INDUSTRIAL

Los resultados antes comentados, alentaron la ejecución en escala semi industrial de este procedimiento de impregnación en fulón, utilizando para ello cueros curtidos al cromo que se dividieron en dos mitades a través del espinazo. Las mitades izquierdas se impregnaron a fulón, y las derechas se usaron como control.

Una vez terminados y acondicionados, los cueros se sometieron a los ensayos antes descritos. Los resultados obtenidos señalan un comportamiento similar al detallado para el caso de los cueros producidos en escala piloto.

Asimismo, esta forma de operar permitió una mejor evaluación de las propiedades subjetivas del cuero en toda su área, evaluación que colocó al cuero impregnado en una posición mucho más elevada que el control para propiedades tales como uniformidad, toque, brillo, etc. En otras palabras, aumentando así sus posibilidades de mejor clasificación.

CONCLUSIONES

1. Se logró impregnar con éxito cueros cromo, recurtidos, en estado húmedo, sin tener que retirarlos del fulón.

2. Se pudo modificar el proceso original aconsejado por los fabricantes de la emulsión acrílica en forma tal de

utilizar extracto de quebracho sulfitado en el recurtimiento previo a la impregnación.

3. Las emulsiones acrílicas utilizadas en trabajos previos de impregnación tradicional, no resultaron adecuadas para su empleo en fulón.

4. Se retuvo el aumento logrado en la firmeza de flor del cuero impregnado, luego de someterlo a flexiones repetidas. Hecho que contrasta marcadamente con lo que acontece en la impregnación clásica, donde siempre verificamos un marcado descenso de la firmeza de flor por flexión.

5. El haber incrementado la firmeza de flor no generó, como es habitual, un aumento en la rigidez del cuero impregnado.

6. La impregnación en fulón aumentó también la resistencia del cuero al desgarramiento; su elongación al instante de su rotura por tracción; su distensión al estallido y absorción de agua en condiciones dinámicas.

7. La evaluación de otras propiedades subjetivas como uniformidad, tacto, brillo, etc., favoreció claramente al cuero impregnado en fulón y permite ubicarlo en una mejor posición, en el momento de su clasificación.

BIBLIOGRAFIA

1. Sofía, A., Vera, V. D. y Vergara, J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 12, 147, 1971.
2. Sofía, A., Vera, V. D. y Vergara, J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 12, 164, 1971.
3. Sofía, A., Vera, V. D., Matamala, L. A. y Vergara, J. A. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, Brasil, diciembre 1972.
4. Sofía, A., Vera, V. D., Scheffel, O. J. y Vergara, J. A. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto

Alegre, Brasil, diciembre

5. Soffía, A., Vera, V. D. y Vergara, J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 13, 33, 1972.
6. Soffía, A., Vera, V. D. y Vergara, J. A. - III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, Brasil, diciembre 1972.
7. Reihsmann, R. - J. Am. Leather Chem. Ass., 64, 101, 1969.
8. Reihsmann, R. - J. Am. Leather Chem. Ass., 65, 235, 1970.
9. Arbaud, P. - Technicuir, 3, 225, 1969.
10. Norma IUP/4. - Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero.
11. Norma IUP/9. - Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero.
12. Norma IUP/13. - Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero.
13. Norma IRAM 8517. - Instituto Argentino de Racionalización de Materiales.
14. Norma IUP/10. - Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero.
15. Norma IUC/5. - Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero.
16. Norma IUC/8. - Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero.
17. Norma IRAM 8503. - Instituto Argentino de Racionalización de Materiales.
18. Norma IRAM 8508. - Instituto Argentino de Racionalización de Materiales.
19. Giovambattista, H., Soffía, A. y Egüen, E. - Tercer Simposio sobre Tecnología del Cuero, La Plata, 1967.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su reconocimiento a los Técnicos Químicos Nicolás Murzich, Juan José Urrizmendi y Daniel Luis Egüen, por la colaboración brindada en los procesos de transformación de la piel, ejecución de análisis químicos y ensayos físico-mecánicos, respectivamente.