

NUTRICION CON ACEITES CLORADOS

NIVELES DE CONCENTRACION*

Lic. Norman A. Lacour

Dr. Alberto R. Angelinetti

Tco. Qco. León E. Lasta

Tco. Qco. Carlos Bernardi

* CITEC (Centro de Investigación de Tecnología del Cuero),
promovido por LEMIT, INTI y CICA. Proyecto Multinacional
Curtición, OEA.

INTRODUCCION

Desde algunos años a esta parte, los productos de nutrición de origen sintético tienen creciente aplicación en la industria curtidora. Esto en parte se explica por la escasez y alto precio de los aceites de origen natural; pero este no es el único motivo. Exigencias derivadas de los avances tecnológicos incorporados a la curtiembre, han promovido la investigación y el desarrollo de productos de síntesis capaces de adaptarse mejor que los naturales a las nuevas condiciones de desenvolvimiento de los procesos.

Diversos investigadores se han ocupado de estudiar estos materiales, ya sea en su faz productiva como de aplicación. Las experiencias de Olivannan y Nayudamma (1) son muy ilustrativas sobre los procesos de fabricación y las cualidades de los productos de síntesis y sus diversos usos. Hollstein (2) a su vez, ha arribado a interesantes conclusiones en sus trabajos referentes a la distribución estratigráfica de materia grasa extraíble con solvente; y a la relación entre el contenido de SO_3 de los aceites y su poder de penetración.

Los antecedentes disponibles, si bien útiles, son insuficientes como fuentes de información para nuestros curtidores, dadas las disímiles condiciones, en cuanto a materia prima y aplicabilidad de procesos, que registra la industria química europea frente a la de los países latinoamericanos.

Es por ello que consideramos conveniente programar una serie de experiencias con la finalidad de obtener información sobre los productos de fabricación nacional, seleccionando en esta oportunidad, un aceite clorosulfonado de uso recomendado para la nutrición de diversos tipos de cuero. A fin de analizar sistemas de nutrición simples y definidos, se optó por emplear el producto elegido sin agregado de otros aceites.

Desde luego, esto supuso no pretender lograr resulta-

dos óptimos, sino solamente precisar la acción de los parámetros puestos en juego.

Este estudio se limitó a examinar los efectos generados por concentraciones crecientes de nutriente, manteniendo constante las demás condiciones del engrase. Se complementó el esquema experimental, introduciendo variables en la neutralización y el recurtido, en este último caso utilizando también sistemas simples y perfectamente definidos, extracto de quebracho sulfitado semisoluble y un curtiante sintético auxiliar.

Los efectos se evaluaron mediante la determinación de las propiedades físico-mecánicas consideradas más ilustrativas para el caso, a más de la medición microscópica de la penetración del nutriente y de la determinación estratigráfica de las materias grasas extraíbles y no extraíbles por solvente.

PLAN EXPERIMENTAL

Factores estudiados y sus niveles

A - Agente Neutralizante

- (i) Formiato de calcio
- a, Bicarbonato de sodio

B - Agente recurtiente

- (i) Extracto de quebracho sulfitado (EQS)
- b, Tanino sintético (TS)

CD- Concentración del nutriente

- (i) 3 %
- c, 5 %
- d, 7 %
- cd, 9 %

Se aplicó un diseño factorial 2^4 replicado.

DESARROLLO DEL TRABAJO

Se utilizaron dos cueros vacunos curtidos al cromo, divididos y rebajados, que fueron cruponados y fraccionados en 32 trozos de 30 x 30 cm.c/u. La aplicación de los tratamientos previstos se efectuó sobre los mismos de acuerdo a una distribución al azar. Extrayéndose de las zonas marginales remanentes muestras para los controles de laboratorio.

Las distintas etapas del proceso se desarrollaron de la siguiente manera:

Lavado: durante 10' y en común para todos los trozos de cuero, con 300 % de agua a 40°.

Neutralización: efectuada sobre dos grupos de muestras de cuero según lo indica el factor A con 100 % de agua (40°) durante 1 hora.

- (i) Formiato de calcio 2,5 %, pH final 4,5
- a Bicarbonato de sodio 1,0 %, pH final 6,0

Recurtido: se practicó de acuerdo al factor B utilizando 6 % de recurtiente con 100 % de agua (50°) durante 40'.

Nutrición: con emulsiones de aceite clorosulfonado en las proporciones establecidas en el factor CD y 100 % de agua (60°) durante 40'. Luego a cada uno de los sistemas se incorporó 0,5 % de ácido fórmico, manteniendo el fulón en movimiento durante 5' más.

Se registraron en los distintos baños agotados los siguientes pH.

(i)	3 %	de aceite clorosulfonado,	pH final	3,35
c	5 %	" "	" "	3,35
d	7 %	" "	" "	3,30
cd	9 %	" "	" "	3,30

Los trozos de cuero provenientes de los distintos tratamientos, luego de 48 horas de reposo, fueron escurridos y secados al vacío, rehumectados, ablandados y secados nueva-

mente en toggling. Después de dos semanas de finalizadas estas operaciones se dio comienzo a la evaluación de las propiedades que a continuación se detallan:

- a) Firmeza de flor
- b) Rigidez
- c) Resistencia al desgarramiento (IUP/8)
- d) Distensión y carga de rotura de flor (IUP/9)
- e) Absorción de agua
- f) Color
- g) Penetración del agente nutriente, evaluada microscópicamente (Escarlata R)

Con posterioridad, las muestras de cuero fueron divididas en cuatro capas, la primera o capa flor, y las dos subsiguientes, de un espesor aproximado de 0,3 mm, y la última o lado carne de 0,9 mm.

Sobre las láminas de cuero así obtenidas, previamente molidas, se efectuaron las siguientes pruebas:

- h) Determinación de pH
- i) Materia volátil a 100-105°
- j) Extraíbles en éter de petróleo
- k) Materia grasa ligada, método de disgregación ácida-alcalina (VGCT).

DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN CADA PROPIEDAD EXAMINADA

Firmeza de flor

Sobre esta propiedad, ninguno de los factores puestos en juego ha hecho sentir su influencia en forma significativa.

Rigidez

El factor recurtido manifestó su efecto sobre la rigidez. Los cueros tratados con EQS en general fueron menos rígidos que los recurtidos únicamente con tanino sintético y además no experimentaron diferencias en la misma al aumentar

T A B L A I

RIGIDEZ

Concentración del nutriente	Agente recurtiente		Media
	EQS	TS	
3 %	0,5	2,5	1,5
5 %	0,2	1,5	0,9
7 %	0,5	0,8	0,6
9 %	0,5	0,8	0,6
Media	0,4	1,4	0,9

DS₍₂₎: 0,5

DS₍₄₎: 0,8

DS₍₈₎: 1,0

la materia grasa ofrecida.

Por el contrario, los cueros tratados con T.S., mostraron rigidez decreciente al aumentar la proporción de nutriente en los baños (Tabla I).

Resistencia al desgarramiento

Se advirtió que los cueros recurtidos con EQS manifestaron cierta tendencia a dar valores más elevados que los tratados con curtiente sintético, hecho puesto ya en evidencia en un trabajo anterior (3).

Distensión de la flor a la rotura

Los distintos factores en consideración no mostraron efectos significativos sobre esta propiedad, solamente se nota cierta tendencia a mejorar la distensión con la mayor concentración de grasa cuando los cueros fueron recurtidos con tanino sintético.

Carga a la rotura de flor

Sobre esta propiedad tampoco mostraron influencia alguna los factores puestos en juego.

Absorción de agua

Aquí el factor recurtido evidenció netamente su influencia. Los cueros tratados con curtiente sintético presentaron mayor hidrofilia que los recurtidos con EQS (48 mg de agua absorbida frente a 34 mg de estos últimos). Las demás variables no manifestaron su efecto.

Color

Los cueros de tonalidad más oscura, obviamente fueron aquellos recurtidos con EQS. Por su parte el factor agente neutralizante mostró neta influencia. Los cueros neutralizados con bicarbonato de sodio fueron mucho más claros que los neutralizados con formiato de calcio (4).

Penetración de la materia grasa

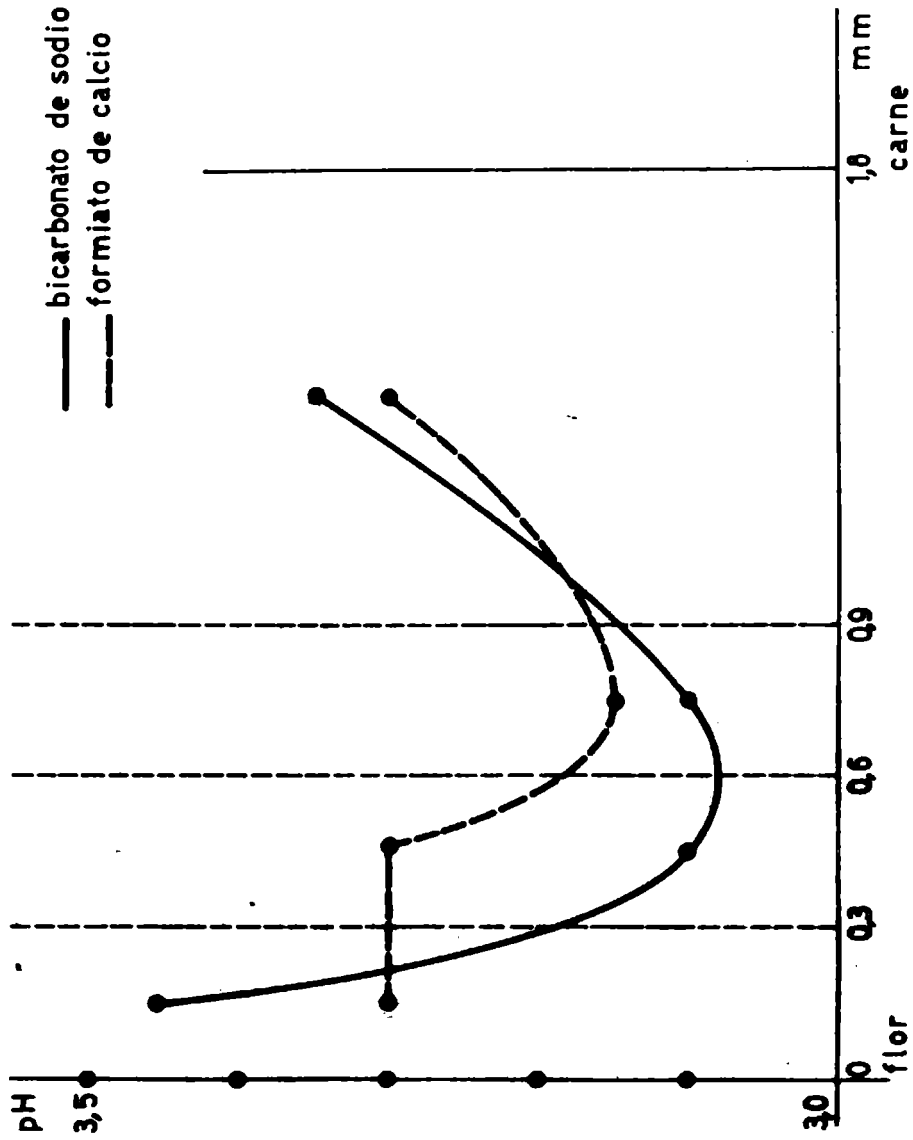
En general, la profundidad de penetración de la materia grasa en el cuero fue elevada, si la comparamos con los resultados de mediciones hechas anteriormente sobre cueros nutridos con los aceites de uso corriente (5). Este efecto se hace más notable al aumentar la concentración de los baños de nutrición, a punto tal, que a los niveles más altos los cueros se encontraban completamente penetrados de grasa.

Ahora bien, analizando solamente los resultados de penetración correspondientes al lado flor logrados en los cueros nutridos al nivel más bajo de concentración, se advierte el efecto manifestado por los factores neutralización y recurtido. La neutralización con bicarbonato de sodio tendió a favorecer más que el formiato de calcio la penetración de la materia grasa. A su vez, el recurtido con tanino sintético demostró ser más favorable que el recurtido con EQS sobre la profundidad de penetración de la grasa (Tabla II).

Variación estratigráfica del pH del cuero

En el gráfico (Fig. 1) están representados los valores medios de pH de los cueros en función de las distintas capas en que los mismos fueron divididos. Claramente se advierte la diferente acción de los agentes neutralizantes utilizados. El pH de los cueros tratados con bicarbonato de sodio decrece sensiblemente desde las capas exteriores hacia

figura 1
VARIACION ESTRATIGRAFICA DEL pH DEL CUERO.



T A B L A II

PENETRACION DE LA MATERIA GRASA (%)

Evaluada sobre los cueros nutridos con 3 % de materia grasa.

Neutralización	Formiato de calcio		Bicarbonato de sodio	
	EQS	TS	EQS	TS
Recurtido				
Flor	16	20	19	26
Carne	65	66	65	62
Total	81	86	84	88

las interiores, mientras que en los neutralizados con formiato de calcio los valores de pH tienden a ser más uniformes.

Materias grasas extraíbles en éter de petróleo

Los datos de materia grasa extraíble aportan una interesante información en cuanto a la distribución de la misma en el interior del cuero. En el gráfico (Fig. 2) se representan los valores obtenidos en las cuatro capas, considerando separadamente los recurtidos aplicados. Los cueros tratados con EQS contienen mayor cantidad de materia grasa que los recurtidos con TS, en todos los niveles analizados, hecho este ya verificado, aunque no en forma estratigráfica, en una experiencia anterior (3). Sin embargo, en ambos casos la distribución de la misma es similar. Las mayores concentraciones de grasa extraíble se encontraron en la flor del cuero, decreciendo gradualmente sus valores en las capas subyacentes.

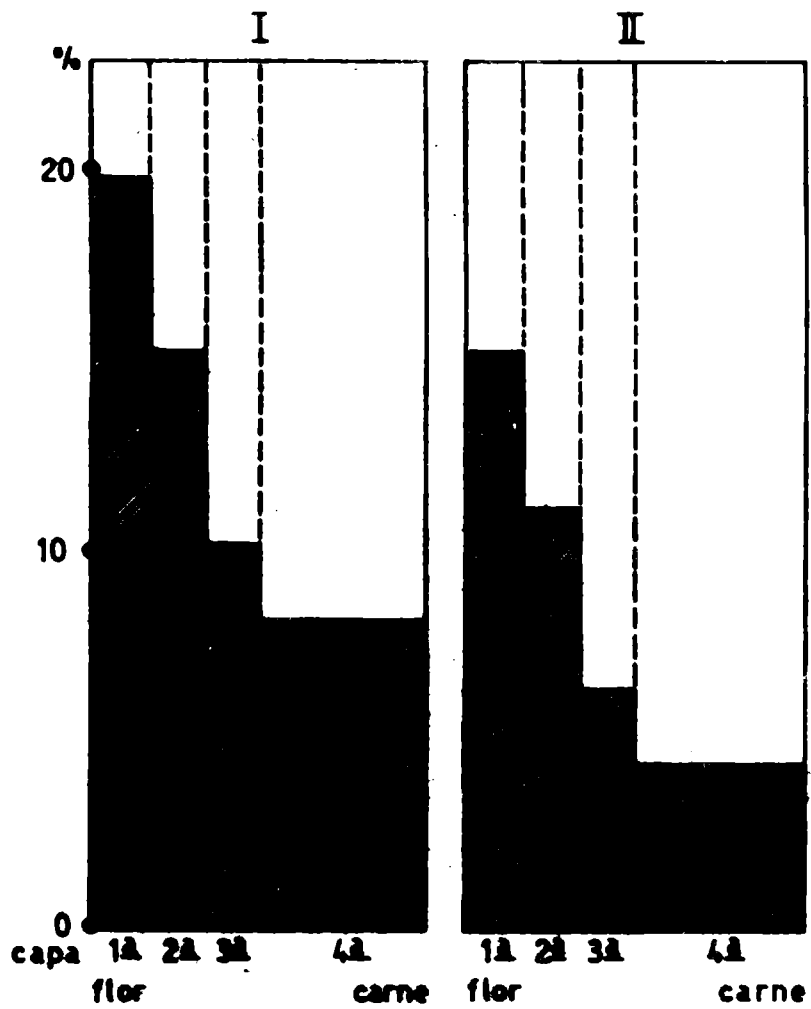
Por otra parte, el contenido de extraíbles fue mayor al aumentar el gradiente de concentración de nutriente en los baños. El gráfico (Fig. 3) muestra los datos obtenidos en función de las distintas concentraciones aplicadas, para los dos agentes neutralizantes utilizados. A bajas concentraciones, los cueros neutralizados con formiato de calcio incorporaron más grasa que los neutralizados con bicarbonato de sodio. A las concentraciones más elevadas, por el contrario,

figura 2

DISTRIBUCION ESTRATIGRAFICA DE LA MATERIA GRASA EXTRAIBLE

I : Cueros recurtidos con extracto de quebracho sulfitado

II : Cueros recurtidos con curtiente sintético



fueron los cueros neutralizados con bicarbonato de sodio los que brindaron valores más altos de materia grasa extraíble.

Materia grasa ligada

Los resultados hallados, en general, fueron bajos. No obstante fue posible advertir la tendencia a aumentar la grasa ligada con la mayor concentración del nutriente aplicado (Tabla III).

T A B L A III

MATERIA GRASA LIGADA AL CUERO (%)

Concentración del nutriente	Agente recurtiente		Media
	EQS	TS	
3 %	0,3	0,3	0,3
5 %	0,4	0,3	0,4
7 %	1,0	0,7	0,8
9 %	1,1	0,7	0,9
Media	0,7	0,5	0,6

Por su parte el recurtido reveló también cierta influencia. Los cueros tratados con EQS arrojaron valores levemente superiores a los recurtidos con el curtiente sintético.

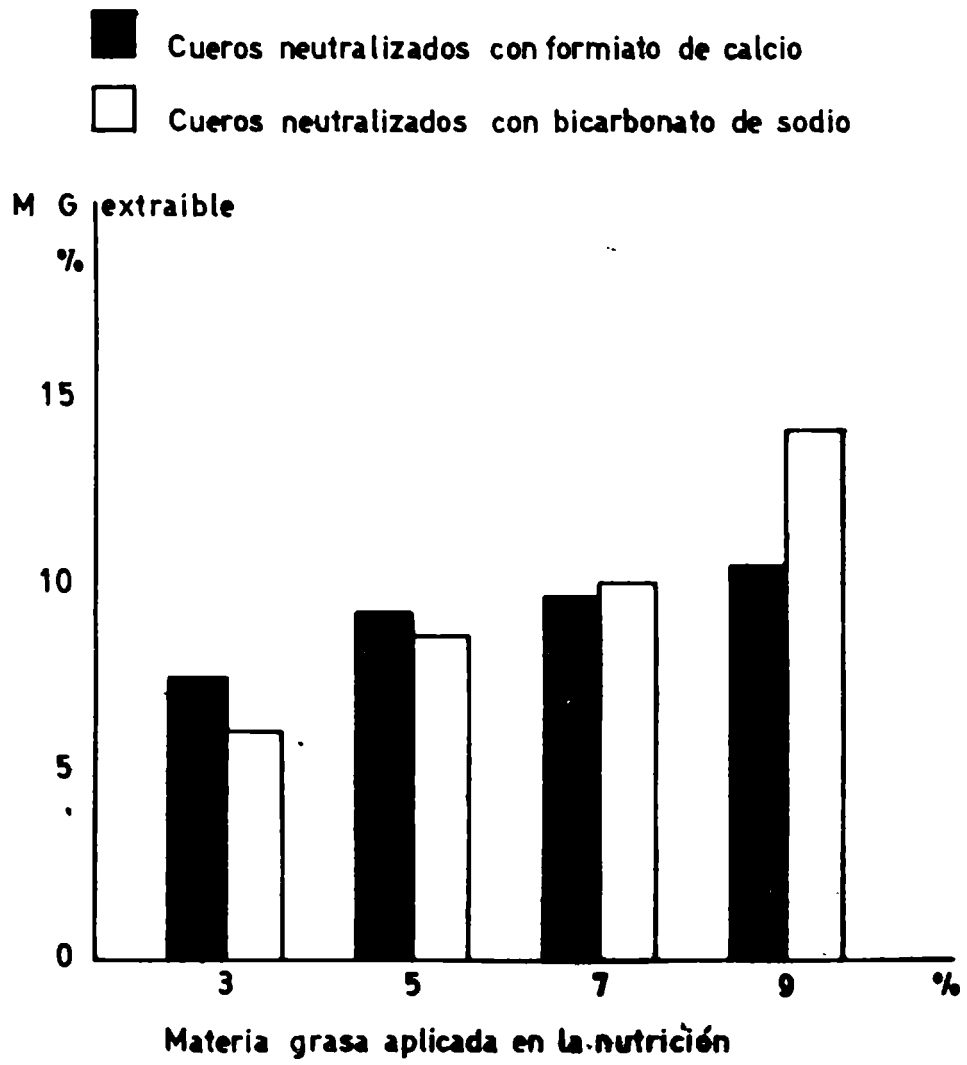
EFEECTO DE LOS PRINCIPALES FACTORES
SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO

Agente neutralizante

El factor agente neutralizante no manifestó efectos

figura 3

MATERIA GRASA EXTRAIBLE



significativos sobre las distintas propiedades físico-mecánicas evaluadas, salvo el color que fue netamente más claro en los cueros neutralizados con bicarbonato de sodio que en los tratados con formiato de calcio.

Sin embargo la observación microscópica y el análisis estratigráfico aportaron algunos datos de interés sobre las influencias de este factor. La neutralización con bicarbonato de sodio favoreció la penetración de la materia grasa, aun cuando los cueros así tratados, evidenciaron entre sus distintas capas, mayor irregularidad de pH que los neutralizados con formiato de calcio. El contenido de materia grasa extraíble también fue afectado por el tipo de neutralizante utilizado. Cuando la nutrición se efectuó con bajas concentraciones, el formiato de calcio favoreció la incorporación de mayores cantidades de grasa que el bicarbonato de sodio. Una acción inversa se produjo cuando los niveles de concentración del baño de engrase fueron altos.

Agente recurtiente

Algunas propiedades físico-mecánicas de los cueros resultaron afectadas por este factor. Los cueros recurtidos con EQS fueron menos rígidos y tuvieron mejor resistencia al desgarramiento que los tratados con el curtiente sintético, aunque esto puede estar más bien, directamente relacionado con el mayor contenido de grasa extraíble y no extraíble de los primeros. De acuerdo al resultado del examen microscópico, el tanino sintético fue más favorable que el EQS a la penetración de la materia grasa, pero de todas maneras en ambos casos la misma fue elevada.

Concentración del nutriente

La concentración creciente del nutriente influyó directamente sobre la penetración y contenido de materia grasa en los cueros. En ciertas propiedades como la rigidez y distensión de la flor en la rotura, se produjeron interacciones con el recurtido aplicado. En los cueros tratados con tanino sintético se apreció disminución de la rigidez y aumento de la distensión de flor cuanto mayor fue la oferta de materia grasa. Para los recurtidos con EQS no se apreciaron diferencias de significación.

CONSIDERACIONES FINALES

Como corolario de todo lo expuesto, es posible deducir las conclusiones siguientes:

1. El aceite clorosulfonado ensayado demostró buen poder de difusión y de distribución en el interior del cuero, aun en condiciones bastantes disímiles de neutralización y recurtido como las aplicadas.

2. La nutrición de los cueros con 3 % de aceite clorosulfonado fue suficiente para lograr un buen efecto. Concentraciones superiores no aportaron ventajas sustanciales en cuanto a las propiedades físico-mecánicas del material obtenido.

BIBLIOGRAFIA

1. Olivannan, M. S. y Nayudamma, Y. - Journal of Scientific & Industrial Research, 1969, vol. 28, n° 88, pp. 293-299.
2. Hollstein, M. - Technicuir, 1971, n° 6, p. 91.
3. Angelinetti, A. R., Lacour, N. A. y Santos, B.- LEMIT-ANALES, 1-1973, 159/177, Serie II, n° 232.
4. Angelinetti, A. R., Lacour, N. A. y Lasta, L.- LEMIT-ANALES, 1-1973, 125/141, Serie II, n° 230.
5. Lacour, N. A. y Angelinetti, A. R.- A.A.Q.T.I.C., Memorias del 2º Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 99/110, Dic. de 1970, Buenos Aires. LEMIT-ANALES, 1-1972, 83/99 (Serie II, n° 204).