

ESTUDIOS SOBRE POROSIDAD DE PIELES Y CUEROS

DETERMINACION DE RADIO DE PORO

EQUIVALENTE EN CUERO

Dr. J. Raúl Grigera*

Lic. Aldo A. Acosta**

Lic. Víctor D. Vera***

SERIE II, Nº 277

- * Miembro de la Carrera del Investigador de la Comisión de Investigaciones Científicas, Prov. de Buenos Aires
- ** Cátedra de Biofísica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata
- *** Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT e INTI.

INTRODUCCION

La difusión de agua y otros productos químicos juega un rol preponderante en los procesos involucrados en la transformación de piel en cuero. En efecto, diversos procesos como los de hidratación de la piel, encalado, purgado enzimático, curtimiento, nutrición, teñido, terminación, etc., dan cuenta de la importancia que revista la difusión de tales productos, como los utilizados en esos procesos, a través de la estructura fibrosa de la piel. Un mejor conocimiento de la porosidad dará como consecuencia una mayor comprensión de los fenómenos de interés.

El estudio de la porosidad del cuero ha sido efectuado anteriormente (1,2,3) mediante el método de intrusión de mercurio (ver referencia 3 para la crítica de los trabajos anteriores). En todos los casos el estudio mediante intrusión de mercurio requiere la deshidratación del material. Puesto que la mayoría de los procesos industriales se llevan a cabo en condiciones de alto contenido de agua, los estudios con el material deshidratado poseen un reducido interés.

En el presente trabajo hemos utilizado un enfoque completamente diferente para el estudio de la porosidad, se trata de un conocido método en el campo de Biofísica de Membranas para determinar el radio de poro equivalente. La determinación se basa en la medición del flujo hidrodinámico y difusional a través del material a estudiar. Las mediciones se realizan con la muestra totalmente sumergida en un fluido - en nuestro caso agua - lo que nos pone en una situación completamente diferente que en los casos anteriores y en condiciones considerablemente más próximas a las que se presentan en los procesos de curtición.

TEORIA

El método consiste en la determinación independiente del

flujo hidrodinámico (J_p) y del flujo difusional (J_D) a través de la muestra. De ambas determinaciones - como se verá más adelante - se puede calcular el radio de poro equivalente.

El flujo hidrodinámico, definido como el volumen de fluido que atraviesa la barrera por unidad de tiempo, puede expresarse, para una diferencia de concentración nula como:

$$J_p = L_p \Delta p \quad (1)$$

donde Δp es la diferencia de presiones entre ambos lados de la barrera y L_p es un coeficiente fenomenológico.

Suponiendo que el flujo se realiza a través de n poros cilíndricos, el mismo flujo puede escribirse en términos de la ley Poiseuille como:

$$J_p = \frac{n \pi r^4 \Delta p}{8 \eta \Delta x} \quad (2)$$

donde η es la viscosidad del líquido utilizado, Δx la longitud de los poros y n el número de poros presentes. De las ecuaciones 1 y 2 surge inmediatamente que:

$$L_p = \frac{n \pi r^4}{8 \eta \Delta x} \quad (3)$$

Para una diferencia nula de presión y con una diferencia Δc de concentración a ambos lados de la muestra se puede escribir el flujo difusional como:

$$J_D = L_D \Delta c \quad (4)$$

La diferencia de concentraciones se obtiene mediante el uso de un marcador (agua tritiada o deuterada en el caso del agua) y es en realidad el flujo difusional del marcador el que se mide. En consecuencia se debe admitir, como suposición adicional, que la barrera no distingue entre el fluido natural y el marcador. Puesto que a diferencias nula de presión la difusión cumple la ley de Fick podemos establecer la siguiente relación entre el coeficiente fenomenológico L_p , el coeficiente de difusión D , el área total de difu-

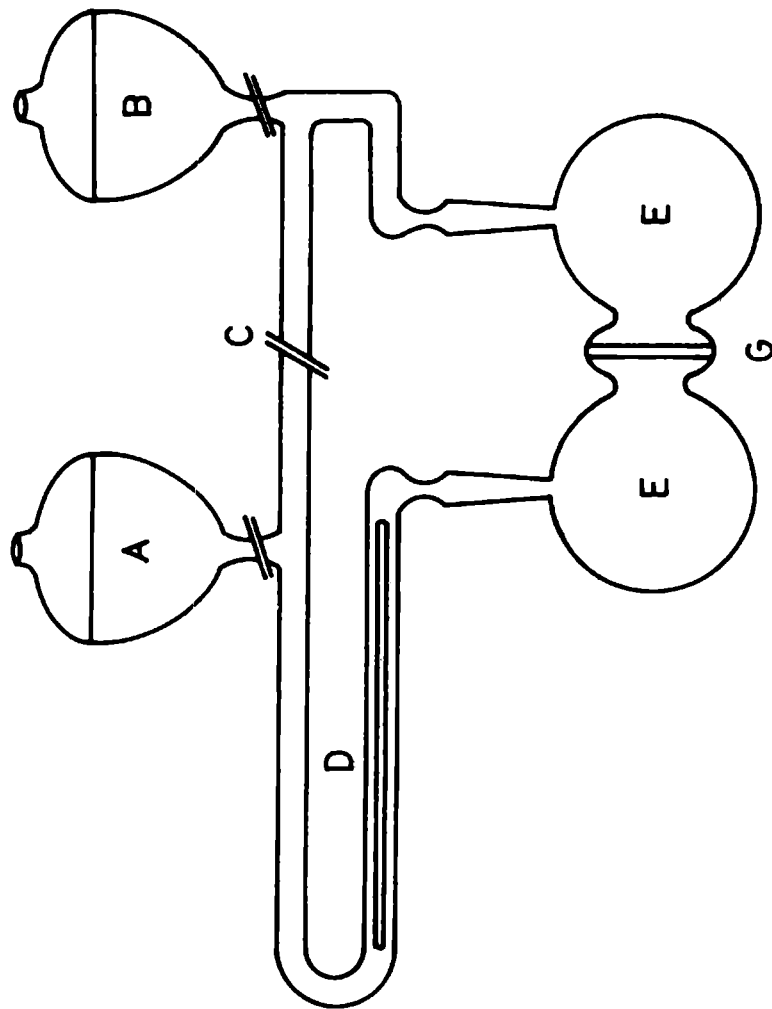


FIGURA N.º 1

si3n ($n \pi r^2$) y la longitud de poro Δx :

$$L_D = D n \pi r^2 / \Delta x \quad (5)$$

De las ecuaciones 3 y 5 se obtiene, mediante manipulaciones algebraicas

$$r^2 = 8 \eta D L_p / L_D \quad (6)$$

MATERIALES Y METODOS

Un esquema del dispositivo para la medici3n se muestra en la figura 1. Las celdas E se muestran separadas por la muestra G y conectadas con los recipientes A y B, una de ellas a trav3s del capilar graduado D y la otra en forma directa. La llave C permite comunicar el sistema a fin de igualar los niveles de A y B y, en consecuencia, la presi3n a ambos lados de la muestra. El recipiente B es solidario con una escala graduada provista de un vernier que permite medir la diferencia de altura con respecto al nivel de equilibrio. En el capilar se produce una burbuja de aire de manera que se puede observar todo cambio de volumen en la celda conectada con 3l. Las celdas se encuentran sumergidas en un bano con l3quido circulante a la temperatura deseada.

Para la medici3n del flujo hidrodinámico se procede primeramente a nivelar el l3quido de los recipientes, luego, una vez cerrada la llave C, se levanta uno de ellos hasta la diferencia de altura deseada, despu3s de lo cual se miden los cambios de volumen en funci3n del tiempo observando el desplazamiento de la burbuja en el capilar graduado. Si se representan gráficamente el volumen en funci3n del tiempo, para cada diferencia de presi3n, los puntos deberán ubicarse sobre rectas cuya pendiente aumenta con la diferencia de presi3n. Puesto que el flujo fue definido como variaci3n de volumen en la unidad de tiempo, es inmediata la aplicaci3n de la f3rmula 1 para el c3lculo del coeficiente L_p .

Para utilizar el sistema en las mediciones de flujo difusional se eliminan los recipientes y tubos y, sin necesidad de desmontar la muestra, se colocan buzos magnéticos en cada celda a efectos de producir una adecuada agitación en el experimento de difusión. Se llena una de las celdas con el marcador y la otra con el fluido sin marcar tomándose muestras de la segunda a intervalos convenientes. Se extrae simultáneamente con las muestras una cantidad igual de la otra celda a efectos de que los niveles se mantengan constantes. El coeficiente L_D se calcula mediante:

$$L_D = \frac{v}{2t} \ln \left[\frac{c_0}{c_0 - 2c_3} \right] \quad (7)$$

donde v es el volumen de cada celda, c_0 la concentración inicial del marcador y c_3 la concentración del marcador en la celda originalmente sin él al tiempo t de iniciado el experimento. La ecuación 7 se obtiene mediante la resolución de la ecuación diferencial correspondiente al problema de difusión, en las condiciones del experimento.

Se utilizó cuero al cromo recurtido semiterminado para capellada en cortes de aproximadamente 1 milímetro de espesor y $2,3 \text{ cm}^2$ de superficie. Se trabajó con 5 muestras extraídas de la zona de muestreo (de acuerdo a la norma IUP/1). Las muestras fueron humectadas durante 72 horas como mínimo antes de cada experimento.

Puesto que se estudió el flujo de agua se utilizó agua bidestilada y, como marcador, agua tritiada (Comisión Nacional de Energía Atómica). Las muestras radioactivas fueron contadas en un contador de centelleo líquido Packard Tri Carb.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados experimentales se muestran en la tabla I, en las figuras 2 y 3 se pueden ver dos curvas típicas de flu-

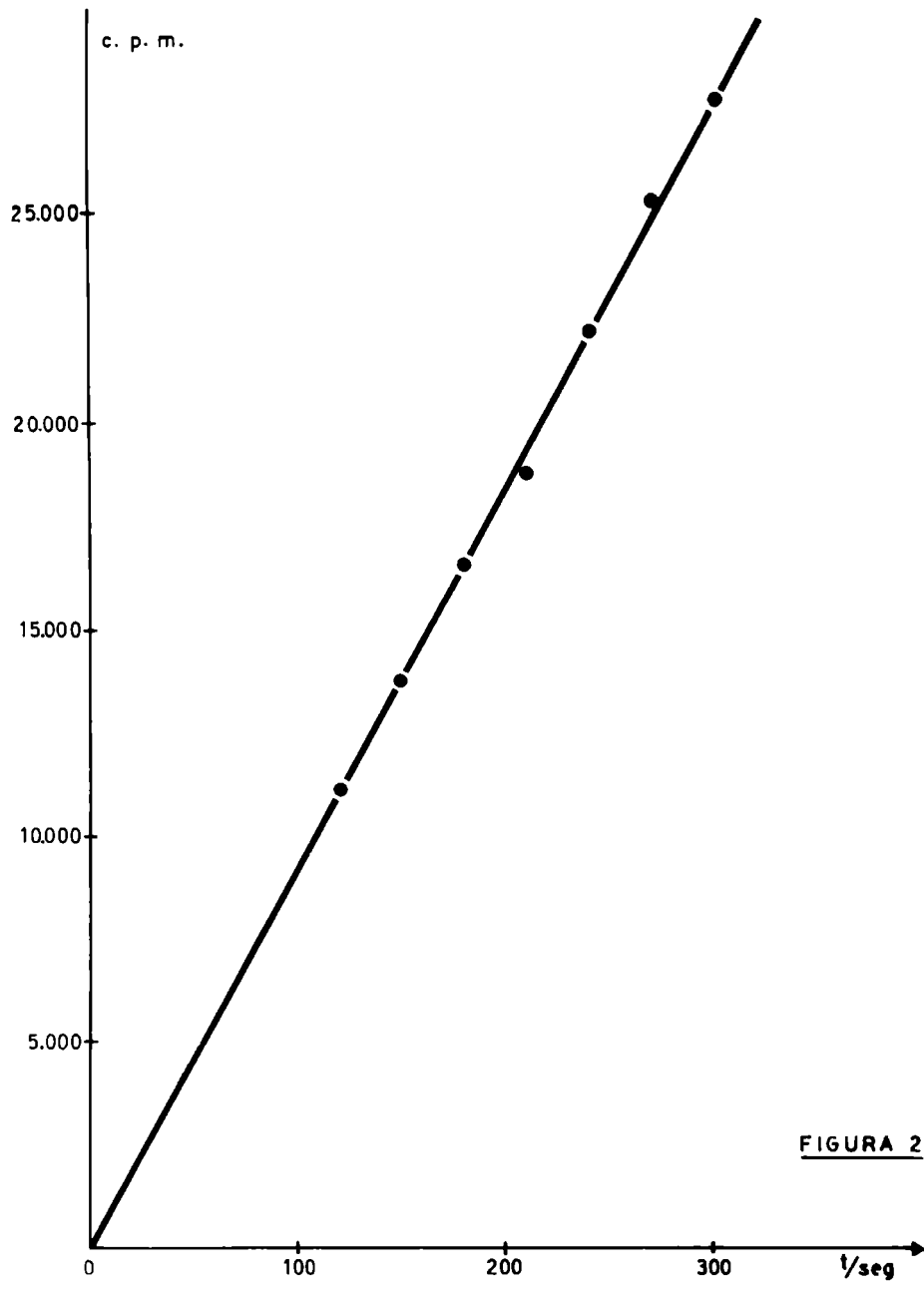


FIGURA 2

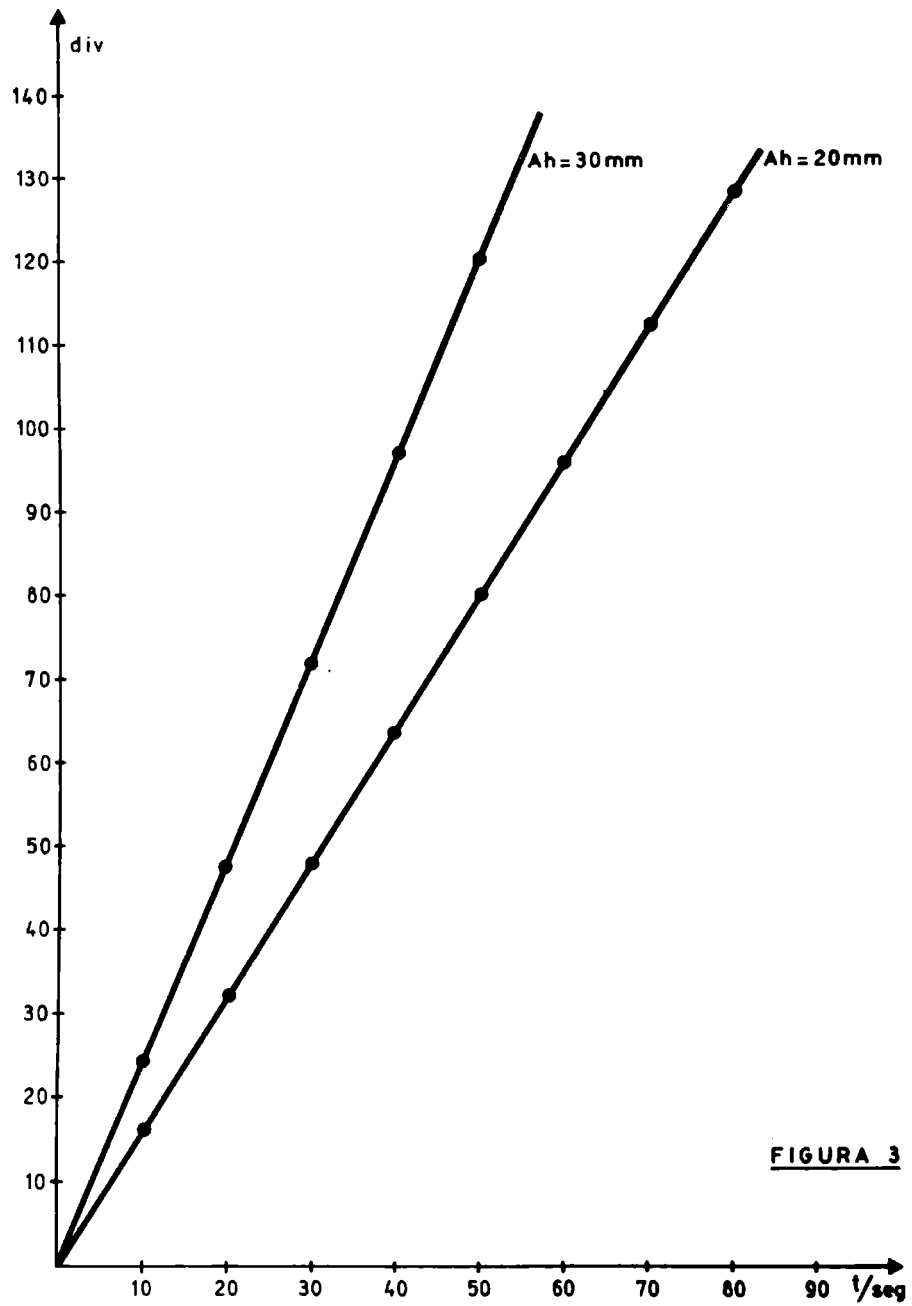


FIGURA 3

T A B L A I

COEFICIENTES FENOMENOLOGICOS Y RADIO DE PORO EQUIVALENTE DE
CUERO AL CROMO RECURTIDO PARA CAPELLADA SEMITERMINADO

Muestra	$10^7 L_p / g^{-1} cm^4 s$	$10^4 L_D / cm^3 s^{-1}$	$10^4 r / cm$
1	8,82	1,05	1,24
2	9,17	1,48	1,07
3	8,15	1,47	1,01
4	8,80	1,47	1,05
5	9,42	1,45	1,09
Media	8,87	1,38	1,09

ERROR STANDARD DE LA MEDIA

0,02

$10^5 D = 2,57 cm^2 s^{-1}$, $10^3 = 8,937$ poise, (Wang J. H., Phys. Chem. 69, 4412, (1965)).

jo difusional e hidrodinámico. El valor del radio de poro equivalente medio, 109 cm^{-6} , está condicionado a que, por una parte, se cumpla - tal como dijimos anteriormente - que el sistema no discrimina entre el líquido natural y el marcador y, por otra, que se pueda desprestigiar la interacción del líquido con las paredes de los "poros". La primera suposición puede considerarse correcta en base a los experimentos de King (4) con piel de rana, quien demostró que, dentro del error experimental, no se diferencia entre el flujo de agua tritiada y deuterada, en consecuencia se infiere que en condiciones similares no existirá diferencia entre el flujo de agua tritiada y natural. La interacción entre agua y colágeno (principal componente del cuero) tiene considerable importancia al menos en estado nativo (5), no obstante, el gran diámetro de los poros equivalentes, con relación al tamaño de la molécula de agua, hacen suponer válido el tratamiento efectuado.

El presente método no permite indicar la distribución de radios de poro sino solamente un promedio en la muestra. La distribución de radio de poro podría obtenerse mediante el uso de la técnica de medición de flujos rápidos (6) con las debidas modificaciones. Este tipo de trabajo, así como la determinación de radios de poro equivalente en pieles en diferentes estados del proceso de curtido se realizan actualmente en nuestros laboratorios.

BIBLIOGRAFIA

1. Stromberg R. R. and Swerdlow M. - JALCA, 50, 336 (1965).
2. Kanagy J. R. - JALCA, 58, 524 (1963).
3. Vera V. D., Soffa A., Vergara J. A. y Egüen D. - LEMIT-ANALES, 1-1973, 99 (Serie II, nº 228), (1973).
4. King V. - J. Physiol. 200, 529 (1969).
5. Grigera J. R. and Berendsen H. J. C. - (a publicar).
6. Grigera J. R. and Cereiñido M. - J. Membrane Biol., 4, 148 (1971).

Agradecimiento.- Deseamos agradecer a los doctores Alberto Sofía y Gabriel Favelukes, su interés en nuestro trabajo y el apoyo brindado durante la realización del mismo.