

ISSN 0302-5756



ANALES



Provincia de
Buenos Aires

Ministerio de
Obras Públicas

LEMIT

2 - 1977

AUTORIDADES DEL MINISTERIO DE OBRAS PÚBLICAS

Ministro, Ing. Pablo R. Gorostiaga
Subsecretario de Obras Públicas, Ing. Rodolfo F. Martoccia
Subsecretario de Urbanismo, Arq. Alberto E. Mendonça Paz
Subsecretario de Coordinación e Inversiones, Ing. Carlos J. Gioia

L E M I T

Director, Ing. Luis A. Bonet

Jefe del Departamento Tecnología de Pinturas y Corrosión
Dr. en Química Vicente J. D. Rascio

Jefe del Departamento Tecnología del Cuero
Dr. en Química Alberto Sofía

Jefe del Departamento Tecnología Aplicada y Plantas Experimentales
Dr. en Química Luis A. Borlando

Jefe del Departamento Análisis Químico y Ensayos Fisicoquímicos
Dr. en Química Claudio Miniussi

Jefe del Departamento Ingeniería Mecánica, Eléctrica y Seguridad
Ing. Mecánico y Electricista Héctor P. Alcalde

Jefe del Departamento Ingeniería Civil y Tecnología de la Construcción
Ing. Civil Luis M. Fossa

Jefe del Departamento Servicios Generales
Ing. Mecánico y Electricista Américo O. Boero

Dirección de los Anales: Dr. Vicente J. D. Rascio

Diagramación: Sra. Elba D. Ardenghi de Lacabe

Fotografía: Quím. Sr. Francisco Da Cruz

Impresión: Dirección de Impresiones del
Estado y Boletín Oficial

L. E. M. I. T.

52, entre 121 y 122

LA PLATA - ARGENTINA

I N D I C E

- pág. 1 PROPIEDADES DEL CUERO NUTRIDO CON COMPUESTOS CLO-
RADOS. II. DISTRIBUCION DEL NUTRIENTE
Lic. en Qca. Norman A. Lacour
- pág. 11 EFLUENTES DE CURTIEMBRE. I. EVALUACION DE MODERNOS
PROCESOS DE DEPILADO
Ing. Qco. Carlos S. Cantera
- pág. 29 ACCION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE EL COLAGENO
I. PROSPECCION SOBRE EL EMPLEO DE PEROXIDO DE HI-
DROGENO EN LA PREPARACION DE GELATINA
Lic. Víctor D. Vera
Dr. Enrique Gratacós
Dr. Juan Cot
- pág. 71 PROYECTO DE NORMA DE PROCEDIMIENTO PARA EXTRACCION
DE MUESTRAS DE CUEROS Y SUS MANUFACTURAS CON FINES
DE INSPECCION
Dr. Humberto Giovambattista
Lic. en Qca. Jorge Dreón
Ing. Qco. Daniel Dominguez
Dr. Alberto Sofía
- pág. 97 CURTICION RAPIDA DE CUEROS PARA SUELA EMPLEANDO EX-
TRACTO DE QUEBRACHO
Dr. Alberto R. Angelinetti
Ing. Carlos S. Cantera
Dr. Alberto Sofía
Tco. Juan Martínez
- pág. 107 RELACION DE LA FIRMEZA DE FLOR DEL CUERO CON EL MO-
DULO DE ELASTICIDAD DE SUS CAPAS FLOR Y CORIUM
Lic. Jorge A. Vergara
Dr. Alberto Sofía
Tco. José H. Van Dyck
Lic. Víctor D. Vera

pág. 119 CUEROS DE GUANACO ADULTO. I. PRODUCCION Y APLICACION

Dr. Alberto R. Angelinetti
Tco. Daniel Egüen
Dr. Alberto Soffa

pág. 129 PROBLEMATICA DE LAS ESPECIFICACIONES SOBRE CUEROS Y DE SU INTERPRETACION

Dr. Humberto Giovambattista
Dr. Alberto Sofía
Lic. Jorge H. Dreón

APENDICE

Resúmenes de los trabajos
Abstracts of papers in this issue

PROPIEDADES DEL CUERO NUTRIDO CON COMPUESTOS CLORADOS

II. DISTRIBUCION DEL NUTRIENTE *

Lic. en Quím. Norman A. Lacour

SERIE II, N° 346

* CITEC, Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (LEMIT-INTI); trabajo presentado al V Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos del Cuero, Punta del Este, Uruguay, diciembre 1976.

INTRODUCCION

El primer capítulo de este estudio (1) comprendió el análisis de los efectos que la presencia de ciertos derivados órgano-clorados utilizados en las formulaciones de engrase ejercen sobre las propiedades del cuero.

El plan experimental empleado abordó el examen de los factores nutrición y secado, considerando en cada uno de ellos cuatro variables según se indica:

AB - Factor nutrición

- i - Control
- a - Aceite de patas crudo
- b - Esteres metílicos de ácidos grasos clorados (EMS)
- ab - Parafina clorada

CD - Factor secado

- i - Ambiente
- c - Estufa
- d - Pasting
- cd - Vacío

Como conclusión global de esas experiencias, se pudo deducir la similitud de comportamiento de las formulaciones ensayadas. Los valores de extraíbles en éter de petróleo de los cueros registrados en esa oportunidad mostraron algunas diferencias superiores a los límites de tolerancia habitualmente aceptados e imputables a variabilidad del material o a error experimental. La tabla I.1 resume dichos valores en función de las variables aplicadas. Se pueden apreciar, marginando los datos correspondientes al ensayo testigo, dos hechos bien definidos. Primeramente, se destaca el mayor contenido de extraíbles de los cueros tratados con parafinas cloradas, cualquiera sea el sistema de secado empleado. En segundo término, resulta significativa la menor cantidad de extracto etéreo que presentan los cueros secados al vacío.

Ambas evidencias, a juicio del autor, merecían ser ob-

jeto de un análisis más detenido, propósito que se trata de satisfacer en el presente estudio, aprovechando el material remanente de las citadas experiencias.

El objetivo planteado consta de dos aspectos: a) juzgar la influencia del envejecimiento sobre la "fijación" al cuero de los lípidos y lipoides empleados en la nutrición y b) determinar el grado de repartición de los mismos entre las superficies "flor" y "carne".

Si bien varios autores (2, 3, 4) coinciden en señalar que la materia extraíble de los cueros mediante solvente orgánico guarda una relación inversa con el llamado "número emulgador" del sistema nutriente utilizado, es comprensible que la naturaleza de la fracción no ionógena del nutriente, su complejidad estructural y la presencia en mayor o menor grado de grupos polares en su molécula, afecte su afinidad hacia las fibras del cuero, influyendo sobre la cantidad de materias extraíbles.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como ya se indicó en el trabajo citado anteriormente (1), mediante la observación microscópica se pudieron determinar los límites de difusión de los distintos agentes nutrientes en el interior del cuero, tanto del lado "flor" como del lado "carne". Estas mediciones sin embargo resultan insuficientes si se desea efectuar un balance sobre la distribución u orientación de los mismos en las dos superficies.

Atendiendo a que la penetración de los nutrientes en el interior del cuero en ningún caso fue total, o sea que ambos frentes de avance no llegaron a confundirse, se estimó posible la división o hendido de los cueros en dos capas, a un nivel tal, que cada una de dichas capas contenga únicamente el material ingresado a través de su superficie externa original (fig. 1).

Conforme a ello, se procedió a dividir los cueros (Equipo Fortuna) separando la capa "f'or", con un espesor aproxi-

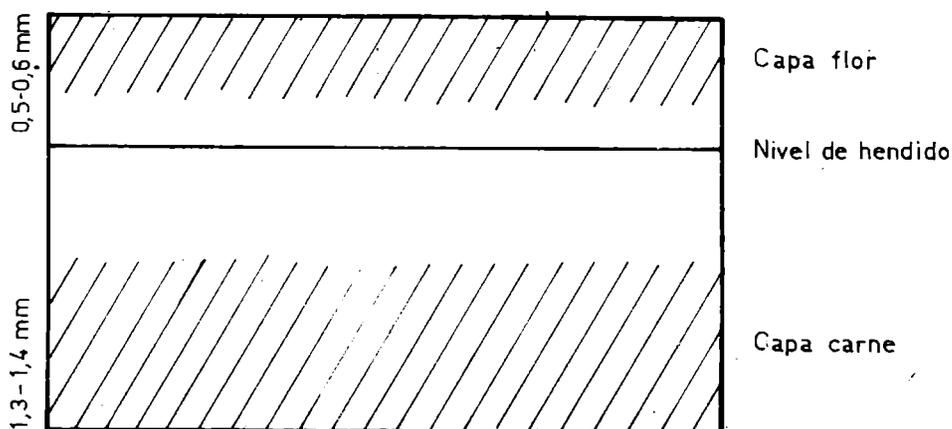


FIGURA 1- NIVEL DE HENDIDO DE LOS CUEROS
(EN RAYADO LOCALIZACION DEL NUTRIENTE)

mado de 0,5-0,6 mm.

De esta manera, los trozos de cuero correspondientes a los distintos tratamientos aplicados quedaron separados en "flor" y "carne".

De cada una de estas capas, mediante sacabocados, se extrajo un espécimen rectangular de 7 x 12 cm, el que previo acondicionamiento fue sometido al lavado repetido con éter de petróleo en equipo Soxhlet durante cuatro horas.

Por eliminación del solvente en estufa a 100°C se determinó el residuo fijo, que representa las materias extraíbles en éter de petróleo contenidas en una superficie definida de dicha capa de cuero (84 cm²).

El procedimiento se adoptó luego de haber comprobado, mediante una serie de pruebas comparativas realizadas sobre muestras preparadas en la forma descripta y sobre muestras molidas, que las diferencias entre los resultados de extraíbles obtenidos con ambos métodos eran prácticamente insignificantes.

Los datos obtenidos fueron ordenados de acuerdo al diseño experimental adoptado, con el objeto de ser analizados estadísticamente y determinar la significación de las dife-

TABLA I.- MATERIAS EXTRAIBLES EN EIER DE PETROLED

Agente nutriente	Sistema de secado				Promedio
	Ambiente	Estufa	Pasting	Vacio	
1. Determinaciones originales sobre todo el cuero					
(% referido a cuero libre de humedad):					
Control.....	4,3	4,1	3,9	4,6	4,2
Acete de patas.....	8,2	7,6	8,3	7,1	7,8
EMS.....	7,4	7,8	8,6	5,8	7,4
Parafina clorada.....	8,7	9,8	9,7	7,4	8,9
Promedio.....	7,2	7,3	7,6	6,2	7,1
2. Determinaciones sobre cuero envejecido, capa flor, mg:					
Control.....	130	154	133	162	145
Acete de patas.....	176	176	155	152	165
EMS.....	201	185	175	184	186
Parafina clorada.....	166	196	189	170	180
Promedio.....	168	178	163	167	169

3. Determinaciones sobre cuero envejecido, capa carne, mg:

Control.....	275	232	222	246	244
Acetate de patas.....	366	438	416	352	393
EMS.....	435	450	484	332	425
Parafina clorada.....	449	397	520	429	449
Promedio.....	381	379	410	340	377

4. Determinaciones sobre cuero envejecido, mg:

Control.....	405	386	355	408	389
Acetate de patas.....	542	614	571	504	558
EMS.....	636	655	659	516	611
Parafina clorada.....	615	593	709	599	629
Promedio.....	549	557	573	507	546

5. Determinaciones sobre cuero envejecido (% referido a cuero libre de humedad):

Control.....	4,9	4,0	4,2	4,9	4,5
Acetate de patas.....	6,2	7,1	6,8	5,4	6,4
EMS.....	7,5	7,8	8,1	6,4	7,4
Parafina clorada.....	7,8	6,6	8,4	6,7	7,4
Promedio.....	6,6	6,4	6,8	5,8	6,4

rencias en el contenido de extraíbles de los cueros correspondientes a los distintos tratamientos aplicados.

RESULTADOS

Las cantidades de extraíbles en éter de petróleo obtenidas de una superficie definida de la capa flor del cuero coincidente con las dimensiones del ejemplar de ensayo, se indican en la tabla I.2. Del examen de la misma surge en primer lugar que no existen diferencias netas entre los valores medios correspondientes a cada uno de los procedimientos de secado aplicados.

Considerando el tipo de aceite neutro utilizado en la nutrición, se hace evidente que los cueros a los que se ha incorporado compuestos órgano-clorados presentan los mayores valores de extraíbles. Obviamente, los correspondientes al ensayo testigo arrojan los valores más bajos. En un término medio se ubican los tratados con aceite de patas.

La tabla I.3 contiene idénticos datos pero referidos a la capa "carne" de los cueros. Analizando la misma del punto de vista agente nutriente, el panorama es similar al de la capa flor, aunque las magnitudes son mayores y las diferencias más acusadas entre los cueros que recibieron aceite neutro adicional y los del ensayo testigo.

Considerando el factor secado se advierte, a diferencia de lo observado en capa flor, una marcada tendencia de los cueros secados al vacío a presentar los valores más bajos.

La suma de los datos obtenidos en las capas flor y carne, expresa la cantidad de extraíbles de un área definida del cuero original. Estos datos se consignan en la tabla I.4. En ellos se mantienen, como es lógico, las diferencias ya anotadas al considerar cada capa por separado pero haciéndose las mismas más significativas.

Por último, la tabla I.5 resume los valores de extraíbles totales referidos al peso del cuero libre de humedad, calculados a partir de los datos contenidos en las tablas anterior-

res, teniendo en cuenta el peso y la humedad de cada uno de los ejemplares de ensayo. La misma confirma lo expresado en el comentario de la tabla I.4.

CONCLUSIONES

Partiendo de la base de que, salvo en el ensayo de control, la oferta de nutriente que recibieron los cueros fue la misma y el agotamiento de los baños comparablemente igual, es lícito suponer que en los cueros ha ingresado en cada caso, la misma cantidad de producto. Esto permite efectuar ciertas consideraciones sobre los resultados de extraíbles obtenidos.

Comparando los datos contenidos en la tabla se advierte de inmediato la similitud existente en cuanto a magnitud y ordenamiento de los valores. Se aprecia sin embargo que los cueros nutridos con aceite de patas crudo y parafinas cloradas presentan, luego de envejecidos, una sensible disminución de los extraíbles. Esto significaría un influencia positiva del factor tiempo sobre el anclaje de estos productos en las fibras del cuero.

Es perceptible además que los cueros nutridos con aceite de patas presentan los menores valores de extraíbles. Si bien a esto no se puede asignar un carácter concluyente, es evidente al menos que ninguno de los productos órgano-clorados reveló poseer mayor afinidad hacia el cuero que el aceite de patas.

Examinando las cifras contenidas en la tabla I.2 y I.3, y relacionándolas entre sí, se advierte un incremento en la orientación relativa del nutriente hacia el lado "flor", cuando aumenta el "número emulgador" de la emulsión (5).

Considerando el factor secado, a diferencia de lo encontrado por Kligel, que utilizó diclorometano (6), no se aprecian en capa flor diferencias sustanciales en las cantidades de extraíbles correspondientes a los distintos sistemas aplicados.

En capa carne por el contrario, los datos muestran que

los cueros secados al vacío presentan valores de extraíbles en éter de petróleo significativamente menores. Esto confirma, cuantitativamente, la plausible explicación de que las drásticas condiciones de evaporación del agua contenida en el cuero durante el secado al vacío, provoca el arrastre y parcial eliminación de los nutrientes incorporados.

BIBLIOGRAFIA

1. Lacour, N., Bernardi, C., Soffa, A. - Memoria XIV Congreso IULTCS, Barcelona (España), 1975, Tomo 3º, 99; LEMIT-Anales, 2-1976, 1-17. Rev. A.A.Q.T.I.C., 17, 49, 1976.
2. Herfeld, H., Schmidt, K. - Gerbereiwissenschaft und Praxis, 15, 245, 1963 und 16, 55, 1964.
3. Plapper, J. - Das Leder, 14, 136, 1963.
4. Leberfinger, R., Matschkal, H. - Das Leder, 25, 89, 1974.
5. Poré, J. - "La nourriture des cuirs; méthodes et principes". S.P. Le Cuir. Paris, 1974.
6. Kligel, W. - Memoria III Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero. Porto Alegre (Brasil), 1972.

Agradecimiento

Se agradece al personal del CITEC que ha intervenido en la ejecución del presente trabajo y en particular a la Srta. Ana María Kaseta, quien tuvo a su cargo las determinaciones de extraíbles en éter de petróleo.

EFLUENTES DE CURTIEMBRE

I. EVALUACION DE MODERNOS PROCESOS DE DEPILADO

Ing. Qco. Carlos S. Cantera^{**}

SERIE II, N° 347

- * Estudio ejecutado en el Instituto Holandés del Cuero y Calzado, TNO, Waalwijk, Holanda, 1976.
- ** Jefe del Sector Efluentes del Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT e INTI, La Plata, Argentina.

INTRODUCCION

El hombre ha comprendido que está destruyendo la naturaleza y que en sus manos se encuentra la posibilidad de detener el problema que significa actualmente la contaminación, reduciendo o mejor aún eliminando los contaminantes ya presentes y evitando la descarga de nuevos elementos de polución.

El hombre debe controlar no sólo su actual medio ambiente, sino también su futuro lugar de vida.

Ante esta realidad, la industria curtidora, como muchas otras industrias, debe prestar atención a los problemas asociados con su efluente y encontrar medios aceptables para eliminar los contaminantes.

La industria curtidora contribuye en sumo grado a la contaminación de los recursos naturales, especialmente hídricos, debido a la naturaleza altamente tóxica de su efluente. Este se caracteriza por ser de gran volumen, alta concentración de sustancias, solubles e insolubles (orgánicas e inorgánicas), coloración elevada y olor desagradable.

Un efluente con tales características puede causar una variedad de efectos adversos sobre el ambiente. Así, la descarga de los efluentes no tratados en aguas superficiales deteriora las cualidades físicas, químicas y biológicas de las mismas.

Principales componentes en el efluente de curtiembre

El efluente final de curtiembre está compuesto de varios líquidos residuales provenientes de las distintas operaciones, a saber: remojo, pelambre, encalado, purga, desencalado, curtido, engrase, teñido y toda otra clase de líquidos de lavado.

De las mencionadas, las operaciones de ribera alcanzan el 70 por ciento de la carga contaminante total, debido principalmente a la elevada contaminación orgánica por la presencia de proteínas solubilizadas y sus productos de degradación, especialmente cuando se emplea un sistema de pelambre destruc-

tor del pelo. Estas proteínas causan una elevada demanda de oxígeno y la formación de un gran volumen de barros primarios durante los procesos de purificación.

Además, cuando se emplean pelambres a base de sulfuros y cal, sistema que está muy generalizado, se incorporan otros dos elementos contaminantes. La cal es responsable por la alcalinidad del efluente final y por la formación de compuestos insolubles.

Con respecto a los sulfuros y especialmente el sulfuro de hidrógeno, ellos son muy tóxicos, causando problemas en los tratamientos biológicos de los efluentes, y alteraciones en la vida acuática luego de la descarga en aguas superficiales.

Es importante también señalar que han ocurrido varios accidentes con el gas sulfhídrico en curtiembres durante el procesamiento de la piel.

Los efluentes provenientes de la operación de curtición contienen menos sustancias orgánicas disueltas y suspendidas, pero presentan otros problemas, tal como la presencia de cromo trivalente.

Aunque Cr^{3+} es menos tóxico que Cr^{6+} , la legislación existente sobre la descarga de Cr^{3+} es muy estricta en muchos países europeos.

Formas de reducir la contaminación de los efluentes

El tratamiento de los efluentes líquidos de una curtiembre está orientado a eliminar la toxicidad debida a productos químicos específicos (tales como sulfuros y sales de cromo trivalente), reducir la DBO y la cantidad de sólidos suspendidos.

La reducción de la contaminación de los efluentes de los distintos procesos, debe comenzar en los mismos, es decir, se debe realizar una optimización de las variables que los gobiernan a fin de reducir o en el mejor de los casos eliminar los componentes indeseables por su toxicidad.

En el estudio de cada proceso, otro aspecto interesante, es analizar la posibilidad de volver a usar los efluentes por recirculación de los mismos o bien proceder a la recuperación

de productos útiles para su posterior uso.

Estas formas de tratamiento pueden contribuir a la reducción de la contaminación total. El aprovechamiento de los efluentes por recirculación de los mismos debe convertirse en una parte integral de los procesos de curtiembre.

La reducción de la toxicidad de los efluentes también puede lograrse introduciendo modificaciones en los procesos de modo que los productos químicos contaminantes puedan ser reducidos o eliminados.

Objetivos del trabajo

Desde el punto de vista de la contaminación ya se indicó que los procesos de ribera son los responsables del 70 por ciento de la carga orgánica contaminante (en términos de la DBO), la toxicidad de los sulfuros y el 90 por ciento de los sólidos sedimentables en 2 horas.

De modo que una manera de alcanzar una reducción importante en el grado de toxicidad de los efluentes de curtiembre es guiar los esfuerzos hacia tales procesos de ribera.

En la primera parte del estudio de los efluentes de curtiembre, se evalúa un nuevo proceso de depilado desarrollado por el Instituto Holandés de Cueros y Calzado (TNO), con el propósito principal de reducir el volumen y grado de contaminación de los efluentes de ribera, facilitando al mismo tiempo el tratamiento de los mismos.

Dado que la nueva tecnología, ya empleada en Holanda a nivel industrial, ha demostrado ser compatible con la producción de cueros de buena calidad, comparables con los de procesos standard de fabricación y que el principal aporte de la misma se centra en las mejoras del efluente y su tratamiento, el objetivo del presente trabajo es realizar primeramente una evaluación crítica de los efluentes generados.

De confirmarse los beneficios asociados a la nueva tecnología, se efectuarán en el CITEC trabajos para ajustar la misma a la materia prima disponible en el país, con el objeto de lograr cueros de calidad comparable a los obtenidos por los procesos tradicionales.

De lograrse lo propuesto resultan obvios los beneficios

derivados de adaptar este nuevo proceso a nuestro medio curtidor.

Nueva tecnología empleada

En la nueva tecnología de ribera se trata de reducir los problemas con el efluente, desarrollando un sistema de depilado-apelambrado sin el uso de cal y trabajando con bajos flotes (reducción de la cantidad de agua) (1).

Luego de varias experiencias, el Instituto Holandés propuso el procedimiento que se describe a continuación, para alcanzar las ventajas ya mencionadas y lograr al mismo tiempo buenas características en el cuero resultante.

El detalle de la técnica se indica en el apéndice A.

La operación de remojo se efectúa con bajo flote (100 % de agua) y en presencia de una combinación de cloruro de calcio y óxido de magnesio. El depilado de las pieles se realiza con sulfuro de sodio e hidróxido de sodio con un flote total de 100 por ciento de agua.

La adición de cloruro de calcio durante el remojo reemplaza el uso de cal del sistema de pelambre-apelambrado tradicional.

Este proceso, fue desarrollado por el TNO teniendo en cuenta aspectos importantes sobre la acción de los iones calcio durante los trabajos de ribera, y que puede resumirse así:

a) Es necesaria la acción de iones calcio sobre la piel para que los posteriores procesos de curtición se realicen en forma adecuada y obtener cueros de calidad. Herfeld (2) demuestra la importancia de la presencia de iones calcio sobre el llamado "efecto de apelambrado".

b) Esta acción de apelambrado de los iones calcio no puede lograrse utilizando un encalado posterior a un depilado con sulfuros en ausencia de cal. En el TNO no se pudo ajustar este tipo de procedimiento para obtener cueros de calidad.

c) Si previamente a la acción depilante de los sulfuros se somete la piel a un tratamiento alcalino en presencia de

iones calcio, se produce el llamado efecto de inmunización del pelo, que se manifiesta dificultando el proceso de depilado. Este efecto aparece a un pH mayor a 10.

d) La acción del ión calcio sobre el colágeno es más eficiente a mayor pH.

Como resultado de los trabajos realizados por el TNO, la combinación de cloruro de calcio y óxido de magnesio en óptimas cantidades permite suministrar los iones calcio necesarios para lograr un adecuado efecto de apelmbrado y regular el pH, con el uso del óxido de magnesio, a valores próximos a 10, evitándose en esta forma el efecto de inmunización del pelo.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Efluentes de las riberas en examen

Las experiencias fueron realizadas procesando una piel vacuna salada la cual fue dividida en dos mitades siguiendo la línea del espinazo. Cada mitad fue a su vez dividida en cuatro bandas de aproximadamente 30 cm de ancho por 70 cm de largo, incluyendo la zona crupón y falda. El muestreo utilizado se indica en la figura 1.

Se llevaron a cabo cuatro experiencias. En dos de ellas, cuatro trozos de la piel fueron solamente depilados, siguiendo las operaciones de la ribera propuesta (trozos 1-4, apéndice A), y la tradicional (trozos 2-3, apéndice B).

En las otras dos experiencias, los restantes trozos de la piel fueron depilados según ambas tecnologías de ribera y luego curtidos al cromo siguiendo el método señalado en el apéndice C.

En cada experimento fueron recolectados los efluentes de las distintas operaciones, en los cuales se determinó la demanda química de oxígeno (DQO) y el contenido de nitrógeno total, considerando que los mismos son parámetros indicadores de la contaminación (6).

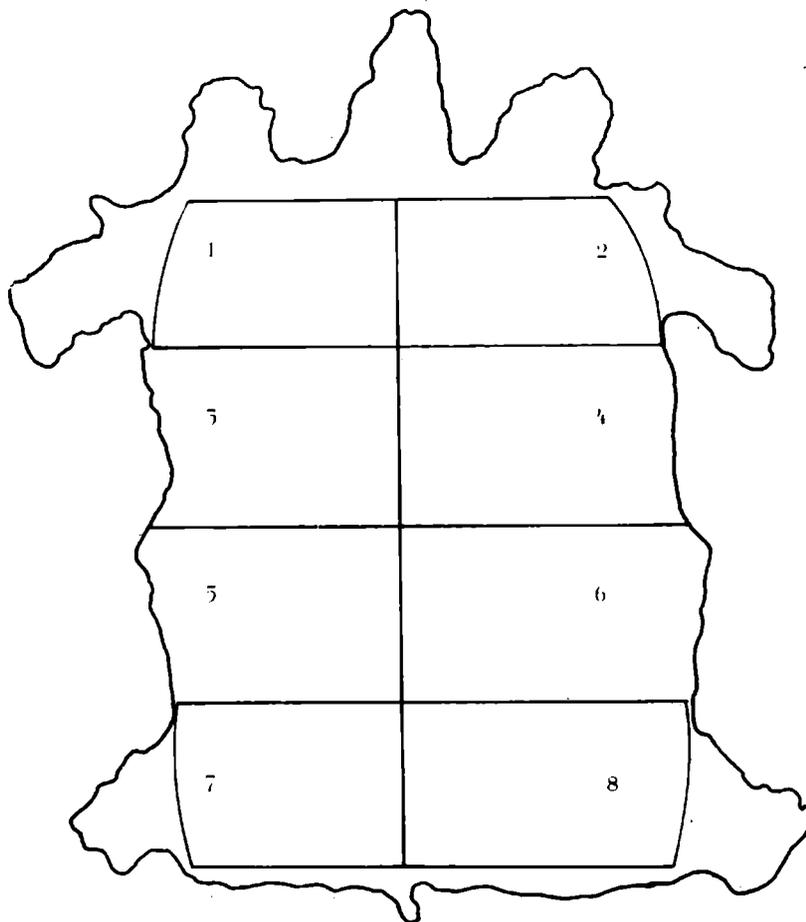


Figura 1

- 1-4 ribera TNO .
- 2-3 ribera tradicional
- 5-8 ribera TNO y curtido
- 6-7 ribera tradicional y curtido

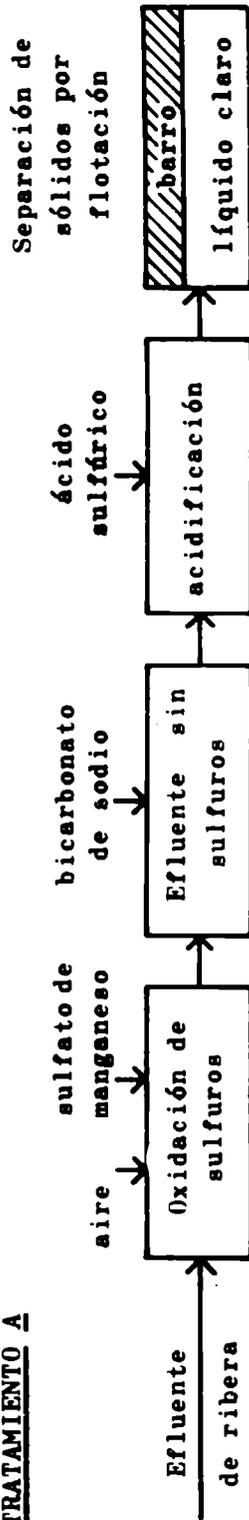
Tratamiento de los efluentes

Con el propósito de evaluar el efluente de ribera de la nueva tecnología, se realizó una comparación entre las características que éste presenta y el efluente de la ribera tradicional.

Al mismo tiempo se hacen consideraciones sobre el comportamiento de ambos efluentes frente a dos formas de tratamiento, los cuales se detallan en la figura 2.

Brevemente los tratamientos pueden describirse de la siguiente manera:

TRATAMIENTO A



TRATAMIENTO B

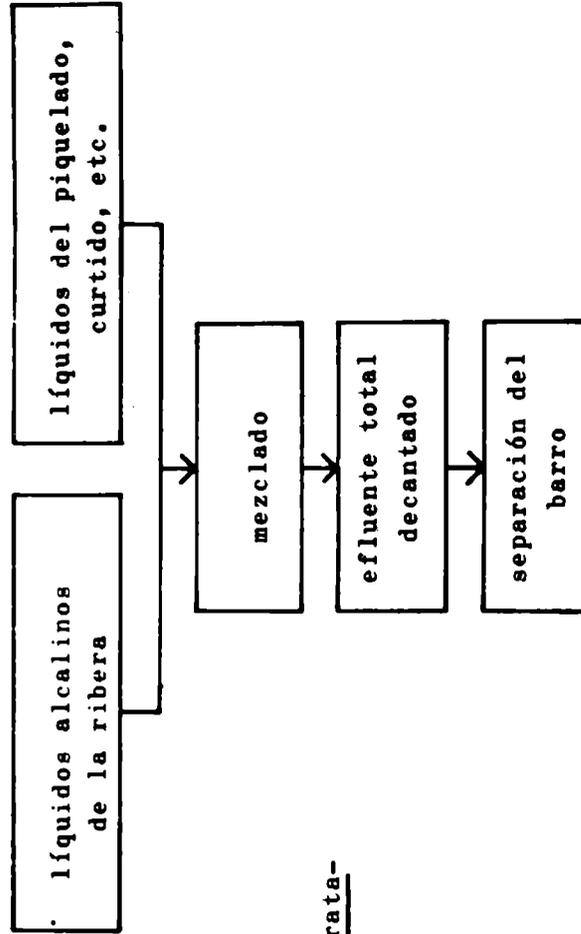


Fig. 2.- Esquemas de los tratamientos examinados

Tratamiento A. Consiste en la eliminación de los sulfuros y posterior acidificación del efluente a valores de pH comprendidos entre 3-4. Los sulfuros se eliminan por medio de un proceso de oxidación con aire, catalizado por la presencia de iones Mn^{++} (agregados como SO_4Mn) (3, 4).

Después de la adición (en solución) del catalizador (200 g de SO_4Mn/m^3 de líquido) el licor es aireado intensamente durante aproximadamente 2 horas. En esta forma la concentración de sulfuros es disminuida desde 2 000-3 000 mg/litro a sólo algunos mg/litro, permitiendo la posterior acidificación sin el peligro de la liberación de H_2S .

La acidificación se hace con ácido sulfúrico (1:1) en forma rápida, evitando una agitación intensa para facilitar la separación del barro formado. La mejor separación de éste se logra por flotación, para lo cual antes de la acidificación se incorpora al efluente bicarbonato de sodio (1 kg/ m^3 de líquido).

Tratamiento B. Consiste simplemente en el mezclado de los líquidos alcalinos de la ribera, con los líquidos de los procesos de piquelado, curtido, recurtido, engrase, tintura, con lo cual se produce una neutralización de los efluentes.

El efluente total es decantado, separándose el barro formado.

RESULTADOS

Comparación de las características de los efluentes en ambas tecnologías de ribera

En la tabla I pueden observarse los datos obtenidos para las dos riberas estudiadas.

El aporte más importante de la tecnología TNO examinada es que permite obtener un efluente sin cal y concentrar la carga contaminante inorgánica y orgánica de la ribera en un reducido volumen de 4-5 litros/kg de piel salada.

TABLA I

COMPARACION DE LAS CARACTERISTICAS DE LOS EFLUENTES

(datos referidos a kg de piel salada)

Características	Ribera	
	TNO	Tradicional
Ca(OH) ₂ (CaI) (g).....	-	40
CaCl ₂ (g).....	10	-
Volumen (l).....	4-5	12-14
DQO (mg O ₂).....	85 300	83 000
Nitrógeno total (mg).....	7 500	6 900

TABLA II

CARACTERISTICAS DE LOS EFLUENTES TRATADOS SEGUN METODO A

Parámetro	Efluentes de ribera			
	TNO		Tradicional	
	Sin tratar	Tratado	Sin tratar	Tratado
DQO (mgO ₂ /kg piel salada)..	83 500	16 300	83 000	15 500
Nitrógeno total (mg/kg piel salada).....	7 500	1 900	6 900	1 500

La presencia de cal en un efluente es responsable de la alcalinidad final del mismo. Además, la formación de compuestos insolubles de calcio puede causar problemas en los sistemas de conducción de los líquidos residuales y la formación de bancos de barros en aguas superficiales.

Al reducir el volumen del efluente, si bien la carga orgánica total es la misma, se facilitan los procesos de purificación.

Comparación de los efluentes de la ribera de ambas tecnologías frente al tratamiento A

Respecto al tratamiento A, la principal ventaja de la nueva tecnología radica en el menor volumen de líquido a ser tratado y al hecho que no contiene cal, lo que se traduce en un menor consumo de reactivos químicos empleados en la purificación.

Así por ejemplo, en el proceso de oxidación de los sulfuros se utiliza para el efluente de la ribera TNO, de 0,8 a 1,0 g/kg piel de SO_4Mn , comparados con 2,4-2,8 g/kg piel para el de la ribera tradicional. Lo mismo ocurre con el bicarbonato de sodio agregado para favorecer la separación del barro. En la ribera TNO se usa de 4 a 5 g/kg piel y en la ribera tradicional de 12 a 14 g/kg piel.

Con respecto al proceso de acidificación del efluente de la ribera TNO se utiliza de 25 a 30 g de ácido sulfúrico/kg piel, mientras que para el líquido de la ribera tradicional la cantidad a emplear es mucho mayor ya que depende de la cantidad de bicarbonato adicionado, como del exceso de cal empleado durante el sistema de pelambre-apelambrado.

Otro aspecto a tener en cuenta, relacionado con el volumen del efluente, es que al ser menor el volumen de líquido/kg de piel procesado, serán menores también los gastos de instalación del proceso de purificación.

Características de los efluentes tratados según el método A

En la tabla II pueden observarse los resultados obtenidos al tratar ambos efluentes.

Este tratamiento produce en ambos líquidos residuales

una considerable reducción en la DQO y en el contenido de nitrógeno total del efluente (80 % y 75 % respectivamente).

Otro aspecto destacable es la formación de un barro compacto, de carácter fibroso, con buenas propiedades de secado (1, 3) y que puede ser fácilmente separado por flotación.

Comparación de los efluentes frente al tratamiento B

Los datos obtenidos al mezclar los efluentes de cada una de las riberas estudiadas, con los líquidos de los demás procesos se detallan en las tablas III y IV. El proceso de ribera TNO se incluye en la tabla III, y el tradicional en la tabla IV.

Analizando los resultados, puede observarse una disminución en el volumen total del efluente/kg de piel procesado cuando se utiliza la tecnología TNO. Además, como ésta no emplea cal se logra una mejor neutralización de los licores de la ribera con los líquidos ácidos del piquelado-curtido, obteniéndose un efluente de menor pH (7,6 comparado con 9,0 para la tecnología tradicional). Con este valor inferior de pH se produce una mayor separación de los componentes orgánicos presentes, como se pone de manifiesto por el aumento del porcentaje de reducción de la DQO y el contenido de nitrógeno total, como así también en la cantidad de sólidos sedimentables durante 2 horas.

Como se observa en las tablas III y IV, el tratamiento B produce una reducción en la carga contaminante total entre el 35-47 por ciento en términos de la DQO, reduciendo el contenido de nitrógeno en 18-21 por ciento, dependiendo los límites de ambos parámetros de la ribera utilizada.

Comparación de los procesos de purificación utilizados

Los tratamientos A y B de los efluentes, independientemente del proceso de ribera, originan líquidos residuales de características diferentes, las cuales son muy interesantes de destacar.

Al mezclar los líquidos alcalinos de la ribera con los líquidos ácidos del piquelado-curtido (tratamiento B), el valor del pH decrece a valores comprendidos entre 8,0-9,0,

TABLA III
CARACTERISTICAS DEL EFLUENTE TOTAL TRATADO SEGUN METODO B
 (datos referidos a kg de piel salada)

Proceso	Volumen (litros) (1)	pH	DQO (mg O ₂)	N (mg)	Sólidos decantables 2 h (litros)	Reducción en la DQO (%)	Reducción en N (%)
Ribera TNO.....	4,4	11,7	85 300	7 500	-	-	-
Descalcado-purga.....	2,3	8,7	9 200	8 500 (2)	-	-	-
Piquelado-curtido.....	0,9	3,8	3 100	1 800	-	-	-
Recurtido-engrase.....	3,8	4,3	14 000	1 900	-	-	-
Efluente total.....	11,4	-	111 600	19 700	-	-	-
Efluente mezclado (decanta- ción 2 horas).....	11,4	7,6	59 200	15 500	73	47	21

(1) No incluye el agua de lavado de los equipos, etc.

(2) Incluye el nitrógeno de los compuestos usados en el descalcado

TABLA IV
CARACTERISTICAS DEL EFLUENTE TOTAL TRATADO SEGUN METODO B
 (datos referidos a kg/piel salada)

Proceso	Volumen (litros) (1)	pH	DQO (mg O ₂)	N (mg)	Sólidos disueltos 2 h (i. vos)	Reducción en la DQO (%)	Reducción en N (%)
Ribera tradicional.....	12,0	12,0	83 000	6 900	-	-	-
Desencalado-purga.....	3,4	8,1	14 900	9 000 (2)	-	-	-
Pielado-curtido.....	1,4	4,1	7 000	2 600	-	-	-
Recurtido-engrasado-teñido.....	5,0	4,2	25 000	6 000	-	-	-
Efluente total.....	21,8	-	129 000	24 500	-	-	-
Efluente mezclado (decantación 2 horas).....	21,8	9,0	85 000	20 000	4,5	35	18

(1) No incluye el agua de lavado de los equipos

(2) Incluye el nitrógeno de los componentes usados en el desencalado

produciéndose una precipitación de parte de las proteínas. Con esto se reduce la DQO en un 55-45 por ciento.

Con este tratamiento se forma gran cantidad de barro que tiene un contenido de agua del 98 por ciento y que es de difícil manejo. Cuando este barro es colocado en lechos de secado se encuentra al estado coloidal y seca lentamente (5).

Al tratar los líquidos de la ribera por separado (tratamiento A) se produce la formación de un barro menos hidratado, compacto, de carácter fibroso, que presenta buenas propiedades de secado y no contiene cromo. Además tiene lugar una reducción de la carga orgánica del líquido de ribera del 80 por ciento, expresada en términos de la DQO.

Este tratamiento también permite segregar el efluente del curtido, el cual puede usarse nuevamente por recirculación de los licores o bien por recuperación del material curtiente para su uso posterior.

COMENTARIO FINAL

De los resultados obtenidos en el presente trabajo, deben destacarse los siguientes aspectos:

1. Desde el punto de vista de la contaminación de los efluentes, la nueva tecnología permite concentrar la carga inorgánica y orgánica de la ribera en un reducido volumen de 4-5 l/kg piel procesada, eliminando la presencia de cal en los líquidos residuales.

2. Las características del efluente facilitan los procesos de purificación empleados.

3. Entre los tratamientos de los efluentes examinados, el identificado como A (oxidación catalítica de los sulfuros y posterior acidificación del líquido de ribera a pH 3-4) permite lograr una reducción expresada en términos de DQO del 80 por ciento en la contaminación causada por el remojo-pelambre. Se obtiene un barro compacto de fácil separación,

con buenas propiedades de secado y que no contiene cromo tri-valente, mientras que con el tratamiento B (mezclado de los efluentes) se logra solamente una reducción del 35-47 por ciento (en términos de la DQO) y se obtiene un barro muy hidratado (98 por ciento de agua), que se encuentra al estado coloidal de difícil manejo y que contiene cromo trivalente.

BIBLIOGRAFIA

1. Van Vlimmeren, P. J., Langerwerf, J. S. A. van Meer, A. J. J., Perkmans, H. H. A. - Memoria del XIV Congreso de la IULTCS, Barcelona, octubre 1975, Tomo I, pág. 13.
2. Herfel, H. - Rev. Asoc. Quím. Esp. Ind. Cuero, 17 (6), 186-203, 1966.
3. Angelinetti, A. R., Cantera, C. S., Soffa, A. - LEMIT-Anales, 2-1976, 139-154.
4. Eye, J. D., Clement, D. P. - J. Am. Leather Chem. Ass., 67, 256-267, 1972.
5. Villa, L. - J. Am. Leather Chemists Ass., 61, 414, 1966.
6. Standard Methods for the Examination of Water, and Wastewater, 12th edition, 1965.

Agradecimientos

El autor agradece al gobierno holandés el haberle otorgado una beca para efectuar este estudio en el Instituto del Cuero y Calzado (TNO) de Waalwijk y a sus autoridades y profesionales por las atenciones brindadas para coronar con éxito la misión propuesta.

También se agradece a la Dirección del CITEC el apoyo brindado para la concreción de dicha beca y a las autoridades de las entidades promotoras del Centro, LEMIT e INTI el haber facilitado el viaje.

APENDICE A - NUEVA TECNOLOGIA (Ribera TN0)

Remojo (% referido a peso de piel salada)

100 % agua (20-25°C)
1 % Cl_2Ca
0,4 % OMg

Rotar 1 hora; luego rotar 5 minutos cada hora; al día siguiente evacuar. Descarnar, recortar y pesar.

Pelambre (% referido a peso de piel salada)

40 % agua (20-25°C)
3 % SNa_2 (60 %)
1 % HONa

Rotar 3 horas.

60 % agua

Rotar 30 minutos; luego rotar 5 minutos cada hora hasta el día siguiente; evacuar. Lavar 3 veces con 10 % de agua (35°C); rotar 10 minutos; evacuar.

APENDICE B - PROCESO DE RIBERA TRADICIONAL

Remojo (% referido a peso de piel salada)

300 % agua (18°C); rotar 1 hora (2 rpm); evacuar.
200 % agua (18°C); rotar 5 minutos cada hora; al día siguiente evacuar.
Descarnar, recortar, pesar.

Pelambre (% referido a peso de piel salada)

300 % agua (25°C)
4 % cal
3 % SNa_2 (60 %)

Rotar 3 veces 30 minutos durante 2 h 30 m; luego adicionar 200 % de agua, rotar 30 minutos. A continuación rotar 5 minutos cada hora hasta el día siguiente. Evacuar, lavar con 100 % de agua (35°C) durante 10 minutos. Evacuar. Lavar con 200 % de agua durante 10 minutos. Evacuar.

APENDICE C - PROCESOS STANDARD, POSTERIORES A LA RIBERA, PARA LA FARRIGACION DE CUEROS PARA CAPELLADA

Desencalado-purga (% referido a peso en tripa)

50 % agua (35°C)
3 % $SO_4(NH_4)_2$
0,9 % HCl diluido 10 veces en agua; rotar 45 minutos (6 rpm).
0,6 % de una enzima proteolítica; rotar 30 minutos (pH 8,0-8,5); evacuar.
Lavar una vez con 100 % de agua (15°C); rotar 10 minutos; evacuar.

Piquelado-curtición-cromo

50 % agua (15°C)
0,7 % ácido fórmico
0,6 % ácido sulfúrico diluido 10 veces en agua
3 % sal de cromo (33 % basicidad, 20 % Cr_2O_3); rotar 1 hora (10 rpm).
7 % sal de cromo (50 % basicidad, 20 % Cr_2O_3); rotar 7 horas al día siguiente evacuar.

Neutralización-curtido

Lavar una vez con 100 % de agua (40 °C); rotar 10 minutos (12 rpm); evacuar.
100 % de agua (40°C)
0,5 % CO_3HNa
1 % $HCOONa$
Rotar 30 minutos.
5 % recurtiente sintético; rotar 30 minutos.
5 % sal de cromo (50 % basicidad, 20 % Cr_2O_3); rotar 1 hora; evacuar.
Lavar 2 veces con 200 % de agua (65°C); rotar 10 minutos.

Teñido-engrase

200 % agua (65°C)
0,5 % colorante aniónico; rotar 15 minutos.
7 % productos de engrase sintéticos; rotar 45 minutos (pH 4,2)
0,2 % $HCOOH$; rotar 10 minutos (pH 3,8); evacuar.

ACCION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE EL COLAGENO

**I. PROSPECCION SOBRE EL EMPLEO DE PEROXIDO DE HIDROGENO
EN LA PREPARACION DE GELATINA ***

Lic. Víctor D. Vera **

Dr. Enrique Gratacos ***

Dr. Juan Cot ****

- * Premio Houghton, XXV Asamblea Asociación Española de Químicos del Cuero, Madrid, mayo 1976.
Presentado al V Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos del Cuero, Punta del Este, Uruguay, diciembre 1976.
- ** Jefe del Area Investigación y Desarrollo del Centro de Investigación de Tecnología del Cuero, (CITEC) promovido por LEMIT e INTI. La Plata, Argentina. Becario de la OEA para ejecutar este estudio en España.
- *** Jefe del Departamento de Curtidos del Patronato Juan de la Cierva, Barcelona, España.
- **** Investigador del Departamento de Curtidos, Barcelona, España.

INTRODUCCION

Tradicionalmente los desperdicios sólidos proteicos de tenería (carnazas, recortes de piel, desperdicios de serraje) eran absorbidos en casi su totalidad por las industrias de tripa artificial, piensos, abonos, colas y gelatinas. Sin embargo, en los últimos años y sobre todo a causa del desarrollo de adhesivos sintéticos, ha descendido notablemente el número de fábricas de colas y el volumen de producción de cola animal. Ello ha provocado que una parte notoria de aquellos desperdicios de tenería no sólo se pierdan como fuente de proteínas, sino que suponen adicionalmente una preocupación para el curtidor cuando quiere desprenderse de ellos.

Afortunadamente, se está desarrollando en el mercado una demanda de productos a base de gelatinas de muy diversas características (en función del grado de degradación de la molécula de colágeno) para aplicaciones de distintos tipos en los sectores alimentario, farmacéutico, fotográfico y otros (1). Por su parte, la industria productora de gelatina ha mejorado su tecnología y no cesa en la búsqueda de nuevas aplicaciones, ni en sus programas de expansión.

El que en algunos sectores de la investigación (2) se estén efectuando serios esfuerzos para obtener de los desperdicios proteicos de tenería diversos tipos de nuevos productos, como son los preparados colagénicos para trasplante de órganos, prótesis, membranas protectoras de quemaduras, pomadas cicatrizantes, catgut, etc. puede ciertamente conducir a un mayor aprovechamiento de los subproductos proteicos de las tenerías. Sin embargo, de estas nuevas vías de consumo no parece que quepa esperar una gran capacidad de absorción del gran tonelaje de desperdicios proteicos de las tenerías. No hay que perder de vista que, en el curso de los procesos de tenería, no se aprovecha más que en aproximadamente un 50 por ciento la materia dérmica que entra en las fábricas en forma de piel en bruto (3).

Teniendo en cuenta las circunstancias mencionadas (desarrollo de nuevas aplicaciones de la gelatina, evolución tecnológica de la industria productora de gelatinas y nuevas

aplicaciones de materias colagénicas) y también por motivos ecológicos, está más que justificado cualquier esfuerzo dedicado a la búsqueda de nuevas vías para revalorizar los desperdicios proteicos de tenería y/o para mejorar los procesos de su transformación, como es el caso de la producción de gelatinas.

Los procedimientos de fabricación de gelatina han interesado siempre al curtidor y al químico de tenería por varias razones. Por una parte, porque en esta fabricación se emplean desperdicios de tenería y, por otra, porque algunos de los procesos químicos que se desarrollan en esta fabricación siempre aportan una información importante para el mejor conocimiento del colágeno. Algunas fases de la fabricación de gelatina son en cierta manera una extrapolación de las condiciones a que se somete la piel en bruto en los trabajos de ribera de una tenería.

Bastaría citar solamente que una de las fases fundamentales de la fabricación tradicional de gelatina (la maduración con cal antes de la extracción con agua) no difiere del calero de algunas fabricaciones de curtidos más que en el intervalo de tiempo del tratamiento. Por otra parte, algunos procesos de fabricación de gelatina cuentan con una acción ácida que, hasta cierto punto, semeja al aflojamiento estructural de la piel en los tratamientos ácidos de peletería, difiriendo de éstos en temperatura y represión del hinchamiento con sal.

El presente trabajo puede situarse, en su planteo, como una extensión de las posibilidades de aplicación de los peróxidos en la tecnología transformadora del colágeno, si bien en condiciones más drásticas que las utilizadas en la aplicación de peróxidos como agentes de apelmbrado en los trabajos de ribera de tenería, como blanqueantes o como descurtientes de pieles "wet blue". Se trata, en efecto, de estudiar las posibilidades de aplicación de nuevas vías de obtención de gelatina a partir de piel animal, en procesos en una y en dos fases, a base de coadyuvar a la transición colágeno-gelatina con peróxido de hidrógeno.

Queremos denunciar de entrada la aparente contradicción que pueda suponer, por una parte, utilizar peróxido de hidrógeno para descurtir pieles wet-blue con la idea de seguir

conservando ciertas características de la piel que permitan la obtención de unos curtidos convencionales (tales como se ha expuesto en otros trabajos (4, 5)) y, por otra, aplicar el mismo reactivo químico con vistas a la obtención de gelatina.

No hay tal contradicción. O acaso hay la misma que pudiera llevar a no utilizar ácido sulfúrico en el piquelado por el hecho de que este ácido se emplea también para mineralizar la piel o los curtidos en el método Kjeldhal.

Digamos solamente que los diversos parámetros que rigen la acción del peróxido de hidrógeno sobre el colágeno han de ser manejados del modo más adecuado para conseguir el fin propuesto, bien sea la descurtición de pieles wet-blue sin degradación de la estructura fibrosa de la piel, bien sea precisamente la consecución de una fuerte acción degradante con vistas a mejorar la calidad o el rendimiento o la rapidez o la racionalización de los procesos de fabricación de gelatina.

Puesto que en este trabajo se refiere a la obtención de gelatina, será oportuno recordar aquí algunas ideas generales sobre las características de la materia prima, sobre los procedimientos tradicionales de fabricación de gelatina y sobre los fundamentos de la acción de los agentes oxidantes frente al colágeno y su posible aplicación en la obtención de gelatina.

COLAGENO

Si bien es cierto que a partir de huesos de animales se producen industrialmente gelatinas, aquí se centrará el tema a la obtención de éstas a partir del colágeno de la piel animal, cuyas características pueden resumirse como se expresa a continuación.

Ya desde 1955 (6) se acepta que el eslabón fundamental del colágeno es una molécula, denominada tropocolágeno, de unos 15 Å de diámetro y 3 000 Å de longitud, formada por tres

cadenas peptídicas unas junto a otras en triple hélice, que a su vez se enrollan en una espiral de orden superior (7, 8). Las unidades de tropocolágeno se agregan en moléculas filamentosas o microfibrillas, estando aquellas unidades desplazadas unas respecto a otras en un cuarto de su longitud.

En el eslabón previo al colágeno maduro, llamado procolágeno, las cadenas peptídicas están mutuamente unidas por enlaces electrostáticos, puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas. El procolágeno es soluble en tampones y fácilmente en agua caliente en forma de gelatina (9).

En el colágeno maduro e insoluble, existe una estabilización adicional por medio de uniones de valencia principal, es decir, uniones covalentes intermoleculares (10). Entre otras, se trataría de uniones éster (11, 12), es decir que también podrían encontrarse en las cadenas peptídicas, de modo que éstas vendrían a constituir subunidades peptídicas unidas por enlace tipo éster, no peptídico (13).

GELATINA

Gelatina es el nombre aplicado a los productos proteicos solubles en agua, obtenidos por disolución, desorganización o degradación de las fibras de colágeno insoluble en agua. Aun cuando el concepto de gelatina ha estado tradicionalmente ligado al hecho de que, al enfriar sus soluciones calientes, se forman geles o jaleas, parece ser que modernamente se elaboran también gelatinas especiales en las que apenas es perceptible esta característica.

PROCESOS DE FABRICACION DE GELATINA

El objetivo de los fabricantes de gelatina es convertir materiales colagénicos en gelatinas puras, con el máximo ren-

dimiento en materias solubles y con un rango de propiedades comerciales predecibles, como fuerza del gel, viscosidad, adhesividad, pegajosidad, color, brillo y transparencia.

La secuencia de procesos seguidos en la fabricación de gelatina a partir de piel animal puede resumirse así: lavado, maduración (hidrólisis topoquímica o de aflojamiento estructural, usualmente catalizada por agentes ácidos o alcalinos) neutralización, cocción (extracción de la gelatina por medio de agua caliente), clarificación, concentración, gelificación y secado.

Esta secuencia corresponde a un proceso en dos fases (maduración y cocción). Cuando se elimina la etapa de maduración y se procede directamente a la cocción con el agente catalizador, se dice que la fabricación es en un proceso en una fase. En función del agente catalizador, se habla de gelatina por vía alcalina o gelatina por vía ácida.

Gelatina por vía alcalina

Es el procedimiento más comunmente empleado en la obtención de gelatinas a partir de piel animal y corresponde a un proceso en dos fases, a saber, maduración y cocción en fases distintas.

El proceso de maduración se efectúa por tratamiento del material colagénico con cal durante uno o más meses. En este tratamiento se solubilizan proteínas no colagénicas y mucopolisacáridos (14, 15), se saponifican la mayor parte de los grupos amídicos de la glutamina y de la asparagina del colágeno (16, 17) y se rompen, además, parte de las uniones peptídicas (18, 19, 20) y de las uniones tipo éster intercadenas (20, 21) e intracadenas (22). Todo ello conduce a un aflojamiento estructural del colágeno, que Künzel (23) ha denominado "hidrólisis topoquímica" o "hidrólisis interna", ya que las fibras todavía no se solubilizan, sino que siguen reteniendo su forma y consistencia gracias a fuerzas de valencia secundaria (electrostática, puentes de hidrógeno e interacción hidrofóbica).

El proceso de cocción consiste en extraer gelatina con agua caliente a partir del material tratado con cal. Esta gelatina se compone preferentemente de cadenas peptídicas formando cordón, desordenadas y en ovillo estadístico (24, 25,

26).

El punto isoelectrico de las gelatinas de mejor calidad obtenidas por vía alcalina está alrededor de pH 5 (27).

Gelatina por vía ácida

Es una variante de fabricación que se aplica casi exclusivamente en el caso de gelatina de huesos y de gelatinas a partir de piel porcina. Veis (28) indica que los procedimientos comerciales por vía ácida, empleados preferentemente en los Estados Unidos, implican un tratamiento con ácido de 10 a 30 horas y luego una cocción a pH 4. Según Küntzel (29), el corto tratamiento ácido no puede ser calificado como un proceso de maduración, sino de simple impregnación ácida, de modo que la fabricación de gelatina por vía ácida puede ser considerada como un proceso en una fase.

Del comportamiento físico de las gelatinas por vía ácida, Veis y colaboradores (30, 31, 32) concluyen que se trata de agregados de tramos de péptidos unidos lateralmente, que hasta cierto grado, semejan al tropocolágeno.

Grassmann (33) sugiere que, en el caso de pretratamientos ácidos en la fabricación de gelatina, las uniones peptídicas y las reticulantes se desdoblán a aproximadamente igual velocidad, mientras que en el caso de tratamiento alcalino previo a la cocción predomina el desdoblamiento de las uniones transversales.

La gelatina obtenida por vía ácida se caracteriza por tener un punto isoelectrico en la región alcalina, a aproximadamente pH 8,9.

Gelatinas por otras vías

Puede haber otros caminos para coadyuvar al aflojamiento estructural de la proteína de la piel y facilitar la transición de colágeno a gelatina, a saber, todos aquellos medios que de alguna forma tienden a solubilizar o desnaturalizar al colágeno. Entre ellos, se podrían citar las extracciones con vapor, el uso de agentes hidrotropicos, el empleo de activadores, los sistemas de debilitamiento de interacciones hidrofóbicas, la aplicación de agentes oxidantes, etc.

El presente trabajo contempla esta última posibilidad, es

decir, el empleo de peróxido de hidrógeno en las condiciones adecuadas para facilitar la transición colágeno-gelatina.

ACCION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE EL COLAGENO

Algunos autores han estudiado diversos aspectos de la acción del peróxido de hidrógeno sobre el colágeno, que resumimos a continuación.

Heidemann y colaboradores (34) han desarrollado un método para sustituir el tratamiento con cal en los trabajos de ribera. Según la propuesta de Heidemann, las pieles remojadas se depilan con sulfuro sódico y, en un tratamiento posterior con peróxido de hidrógeno en medio alcalino (o peróxido de sodio), se consigue una limpieza a fondo de los restos epidérmicos y una apertura fibrosa suficiente para efectuar los ulteriores procesos de tenería.

Gallop (35) y Courts (36) han estudiado la modificación del colágeno por acción del peróxido de hidrógeno, con resultados contradictorios. Gallop encontró una notable degradación del colágeno, con alteración de algunos aminoácidos. En cambio, Courts, verificó que solamente hay una limitada degradación oxidante del colágeno. Veis (37) comenta que, comparando ambos estudios, es difícil encontrar razones que justifiquen esta discrepancia en base a las condiciones experimentales aplicadas. En efecto, Gallop había empleado unas condiciones aparentemente más suaves (H_2O_2 0,8 M, 50°C) que Courts (H_2O_2 1,5 M, 60°C) y, sin embargo, Gallop encontró una degradación oxidante más acentuada. Ahora bien, Gallop había trabajado con sistemas tamponados a pH 7,5, en tanto que Courts no indica haber efectuado controles de pH y acaso este dato hubiese sido decisivo para explicar la discrepancia de conclusiones.

Preocupados por la problemática de las modificaciones fisicoquímicas y fisicomecánicas de la piel y cueros en el curso de su conservación, C. Deasy y colaboradores han efectuado un extenso estudio sobre la degradación oxidante del colágeno (38,

TABLA I. RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE TRATAMIENTO EN LOS PROCESOS DE MADURACION Y COCCION EN LOS TRES GRUPOS DE ENSAYOS DE LA PRIMERA SERIE DEL ESTUDIO DE PROSPECCION

Fase	Condiciones	Grupo I	Grupo II	Grupo III
Maduración	Duración de la maduración, días.....	1 2 3 4 7	1	1
	pH del baño de maduración.	7	5 7 10	7
	Espesor del serraje vacu- no, mm.....	0,3	0,3	0,3 0,8 2,0
	Peso de material colagénico, g.....		4	
	Relación baño:serraje va- cuno.....		30:1	
	Temperatura del baño, °C..		30	
	Oferta de H ₂ O ₂ (p/v), %...		1,5	
	Temperatura del baño, °C..		60	
	Duración de la cocción, h..		5	
	pH del baño de cocción....		7	
Cocción				

39, 40, 41, 42 y 43). Estudiaron principalmente el efecto que tiene el peróxido de hidrógeno en solución acuosa en presencia, o no, de catalizadores o inhibidores, sobre la solubilización de fibras de colágeno. Postulan que la degradación se produce por ruptura hidrolítica de uniones peptídicas catalizada por los radicales libres HO^\bullet y HO_2^\bullet presentes en la solución. Utilizando el sistema $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cu}^{++}$ se comprobó que la disolución se daba a pH inferior a 4,5.

Blazej y colaboradores (44) encontraron que el sistema $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cu}^{++}$ rompe tanto las uniones inter e intramoleculares, como las propias de las cadenas peptídicas.

Finalmente, Cot y colaboradores (4, 5) han verificado que, cuando se trabaja al margen de las condiciones óptimas para efectuar la descurtición de pieles curtidas al cromo, se puede ocasionar una pérdida de substancia piel. Otros autores (45), que no optimizaron las condiciones de descurtición, indican también la destrucción parcial de la piel. Son muy importantes al respecto las condiciones de pH y temperatura, parámetros que, por otra parte, no es difícil controlar.

PLANTEO DEL PROBLEMA

De los resultados de los estudios efectuados por los autores citados surgió el planteo del presente trabajo. Puesto que el peróxido de hidrógeno, en función de las condiciones en que se aplique, puede tener una acción de apertura fibrosa de la piel (similar a la de la cal en los procesos de apelmbrado de tenería) y puede romper uniones transversales y peptídicas (análogamente a la acción de la cal en su efecto de hidrólisis topoquímica), se puede imaginar que va a ser un sistema apto, al menos teóricamente, para facilitar la transformación del tejido fibroso colagénico en gelatina.

Para comprobar esta hipótesis se efectúa, en esta primera parte del trabajo, una prospección sobre las posibilidades de utilización de peróxido de hidrógeno en diversos procesos de la fabricación de gelatina y se aborda, a modo de ensayo princi-

TABLA II. ESQUEMA DE TRATAMIENTOS EN LA SEGUNDA, TERCERA Y CUARTA SERIES DE ENSAYOS DEL ESTUDIO DE PROSPECCION

Serie de ensayos	Tratamientos			
	Maduración		Cocción	
	Cal	H ₂ O ₂	Agua	H ₂ O ₂
Segunda serie (*)	No	Sí	Sí	No
Tercera serie (*)	Sí	No	Sí	No
	Sí	Sí	Sí	No
Cuarta serie (**)	No	No	Sí	No
	No	No	No	Sí

(*) procesos en dos fases: (**) procesos en una fase

pal, el estudio del empleo del peróxido de hidrógeno como agente coadyuvante del proceso de maduración.

Para efectuar la citada labor prospectiva se plantearon cuatro series de ensayos previos generales. El primero se dedicó al estudio del rendimiento en gelatina por acción del peróxido de hidrógeno en función del pH, temperatura, tiempo y espesor del material tratado, utilizando peróxido de hidrógeno como único agente de maduración en un proceso en dos fases. Las condiciones de tratamiento de los procesos de maduración y cocción en los tres grupos de ensayo de que constó la primera serie se indican en la tabla I.

La segunda y tercera series de ensayos del estudio de prospección corresponden también a procesos en dos fases, interviniendo el peróxido de hidrógeno como agente único de maduración (segunda serie de ensayos) o como tratamiento complementario de una maduración alcalina tradicional (tercera serie de ensayos).

El estudio de prospección concluye con una cuarta serie de ensayos en la que se emplea peróxido de hidrógeno para obtener gelatina en un proceso en una sola fase, es decir, sin maduración previa, efectuándose la cocción directa en presencia del mencionado agente.

Estas tres series de ensayos se resumen esquemáticamente en la tabla II.

En lo que se refiere al ensayo principal y partiendo de los datos e informaciones suministradas por el estudio de prospección, se plantea el empleo de peróxido de hidrógeno como coadyuvante del proceso de maduración con cal, comparándose la repercusión que el mencionado agente tiene sobre el rendimiento y la calidad de la gelatina en función de que se utilice peróxido de hidrógeno como pretratamiento o como postratamiento de la maduración con cal. En la tabla III se indica el esquema de variantes del ensayo principal.

TABLA III. ESQUEMA DE TRATAMIENTOS PARA EL ENSAYO PRINCIPAL

Denominación del ensayo	Tratamientos			
	H ₂ O ₂	Cal	H ₂ O ₂	Cocción
Pretratamiento (*)	Sí	Sí	No	Sí
Posttratamiento (**)	No	Sí	Sí	Sí

(*) Proceso en dos fases

(**) Proceso en dos fases

PARTE EXPERIMENTAL

I. MATERIAL COLAGENO

Se utilizaron pieles vacunas de 14 a 16 kg peso en verde, que en la firma suministradora habían sido sometidas a remojo, depilado con sulfuro sódico y encalado en baño, con un posterior descarnado mecánico, según métodos convencionales.

A lo largo del trabajo se recibieron dos lotes de pieles vacunas de una misma tenería, si bien no necesariamente eran de igual procedencia, ni habían experimentado en fábrica idénticos tratamientos hasta el momento del descarnado. El primer lote se empleó en las cuatro series de experiencias del estudio de prospección. El segundo lote se destinó al ensayo principal. Por este motivo y dada la supuesta variabilidad de las materias primas, los resultados de los ensayos y de los análisis efectuados en el estudio prospectivo no son directamente comparables en valores absolutos con los del ensayo principal. Sí es válida, en cambio, cualquier comparación entre valores de todos los ensayos efectuados con material de una misma procedencia.

En planta experimental, las pieles fueron desencaladas con sulfato amónico y lavadas a fondo con agua, empleándose agua deionizada en los últimos lavados. Luego se deshidrató con acetona, que se eliminó por evaporación al aire. Después del secado se recortaron cuello y faldas y se destinó exclusivamente el crupón a los ensayos, con el fin de contar con un material lo más uniforme para las diversas experiencias. Por medio de máquina de dividir Fortuna se eliminaron las capas de flor y carne, con lo que se obtuvo un serraje central de unos 3-4 mm de espesor.

Para la primera serie de ensayos del estudio de prospección se dividió el serraje central a los espesores adecuados para cada grupo de ensayos, según se ha especificado en la tabla I. Para las demás series de ensayo del estudio prospectivo y para el ensayo principal (efectuados con el material colagénico necesario para obtener gelatina en cantidad sufi-

ciente para evaluar su calidad) el serraje central de 3-4 mm de espesor fue dividido en capas de aproximadamente 1 mm de espesor y cortado en trozos rectangulares de 3 x 7 centímetros. Todos los trozos obtenidos de una misma piel fueron mezclados y luego reagrupados en lotes para cada ensayo.

II. PRODUCTOS

Todos los productos químicos empleados fueron de calidad "pura". En el caso del peróxido de hidrógeno se utilizó el producto de 100 volúmenes, en la forma que es suministrado por el fabricante.

III. UTILLAJE Y METODOS OPERATORIOS

Se emplearon recipientes de vidrio de 200 ml de capacidad para la primera serie de ensayos y de 500 ml para las restantes.

Para los tratamientos de maduración con peróxido de hidrógeno y para las cocciones correspondientes se empleó un baño termostático con plataforma móvil, que producía una suave agitación en el contenido de los recipientes de vidrio. El baño se mantuvo a temperatura constante ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) en toda la duración de cada proceso.

Las maduraciones alcalinas se efectuaron en recipientes de vidrio, colocados en ambiente acondicionado a 20°C , agitando el baño una vez al día para mantener la saturación de la solución de hidróxido cálcico.

La concentración de la solución de gelatina obtenida por cocción se efectuó en rotovapor Büchi con baño maría a 60°C a presión reducida por medio de trompa de agua.

Para la gelificación, las muestras concentradas se colocaron en refrigerador a 4°C .

El secado se realizó en estufa a 40°C , con circulación forzada de aire, estando las muestras de gelatina dispuestas sobre una malla de plástico.

IV. METODOS DE EVALUACION

Temperatura de contracción. Se cortaron tiras de serraje de 7 cm x 0,5 cm, de las que una longitud útil de 5 cm se

dispuso en un marco metálico de 4,5 cm de luz, de modo que las probetas de material colagénico quedaban sin tensar. El marco metálico, con la probeta, se colocaba en un vaso de vidrio con agua destilada y provisto de un agitador magnético y termómetro, calentando por placa calefactora eléctrica, que permitía incrementar la temperatura al ritmo establecido en la norma IUP/16. La lectura de la temperatura de contracción se efectuaba en el momento en que la probeta quedaba tensada en el marco, lo que supone una concentración del 10 por ciento de su longitud original.

Cálculo de rendimientos y pérdidas. Para determinar el rendimiento en gelatina y de pérdidas de material colagénico en el tratamiento que precede a la cocción, se aplicaron los siguientes métodos (en el estudio de prospección se expresó el rendimiento en gelatina en % PC, ver pág. 46).

Determinación del peso seco de las muestras. En una parte alícuota del material a utilizar se determina la humedad por secado en estufa a 100 % hasta peso constante. Con este dato y el peso de cada una de las muestras (a, b, c,...) que intervienen en el ensayo, se deducen sus respectivos pesos secos (P_{a1} , P_{b1} , P_{c1} ...).

Porcentaje de pérdidas en la maduración (%PM). Después de la maduración se toma una muestra (a), se seca al aire y luego en estufa a 100°C hasta peso constante (P_{a2}). Esta probeta ya no se utiliza en el subsiguiente proceso de cocción y sirve solamente para poder efectuar el cálculo de porcentaje de pérdidas de material durante la maduración:

$$\% \text{ PM} = \frac{P_{a1} - P_{a2}}{P_{a1}} \times 100$$

Porcentaje de pérdidas por maduración y cocción (%PMC). Después de la cocción se toma una probeta (b), se seca al aire y luego en estufa a 100°C hasta peso constante (P_{b3}) y se calcula el porcentaje de pérdidas acumuladas por maduración y cocción.

$$\% \text{ PMC} = \frac{P_{b1} - P_{b3}}{P_{b1}} \times 100$$

Porcentaje de pérdidas por cocción, respecto a peso inicial (%PC₁). El cálculo de pérdidas por cocción, respecto a peso de material inicial se obtiene por diferencia de los porcentajes PMC y PM.

$$\% PC_1 = \% PMC - \% PM$$

Este valor representa el rendimiento en gelatina, respecto al peso de material inicial.

Porcentaje de pérdidas por cocción, respecto al peso seco de material procedente de la maduración (%PC₁). En base al cálculo del porcentaje de pérdidas por maduración (%PM) obtenido según el apartado 2 se calcula el peso seco de la muestra b que, procedente de la maduración, entra en el proceso de cocción. A este peso se le denomina P_{b4} y se calcula de la forma siguiente:

$$P_{b4} = P_{b1} - P_{b1} \frac{\% PM}{100}$$

El cálculo de pérdidas por cocción, respecto al peso seco de material procedente de la maduración, se efectúa según la fórmula:

$$\% PC_2 = \frac{P_{b4} - P_{b3}}{P_{b4}} \times 100$$

Este valor representa el rendimiento en gelatina, respecto al peso de material procedente de maduración.

Evaluación de la calidad de la gelatina

Por el hecho de tratarse de un compuesto proteico, la gelatina puede analizarse por muy diversos métodos, similarmente a como se procede en cualquier sistema macromolecular. Sin embargo, para los fines eminentemente prácticos del presente trabajo, se creyó oportuno efectuar los controles de calidad de la gelatina con dos determinaciones de características físicas según es uso en la fabricación de gelatina y el comercio de la misma.

Se trata de las determinaciones de fuerza del gel y de

viscosidad. Es probable que la primera esté relacionada con las características finales del producto fabricado con intervención de la gelatina y que la viscosidad lo esté con la problemática de los procesos empleados para aplicar la gelatina. No hemos podido encontrar, hasta ahora, referencias bibliográficas donde se haga una crítica completa de estos métodos. Únicamente en una referencia de Crome (47) se indica que existe una cierta proporcionalidad entre la fuerza de gel y el grado de degradación de la gelatina.

Las determinaciones de viscosidad (en milipoises) y de fuerza de gel (en gramos, según el método de Bloom) se efectuaron de acuerdo con los métodos recomendados por la Asociación Nacional de Productores de Gelatina de los Estados Unidos (46), que al parecer son los más comúnmente empleados en el ámbito del comercio internacional de gelatinas.

Determinación de la viscosidad

Para determinar la viscosidad se prepara una solución al 6,6 por ciento de la muestra de gelatina seca en agua destilada, manteniendo la temperatura a 10°C durante 12 horas aproximadamente. Luego se calienta a 60°C y se mide el tiempo de vaciado de una pipeta de 100 ml. Con este dato y el del calibrado de la pipeta se calcula la viscosidad en milipoises.

Determinación de la fuerza de gel. Método de Bloom

La fuerza de gel se determina en el aparato de Bloom. Se trata de medir los gramos necesarios para conseguir que un vástago standarizado penetre a una profundidad de 4 mm en un gel de concentración 6,6 por ciento (peso por volumen) a 10°C. Los resultados se expresan en gramos.

Determinación del peróxido de hidrógeno

En el baño residual de maduración con peróxido de hidrógeno se efectuó una valoración con solución de permanganato potásico 0,1 N, para conocer el consumo de H₂O₂ durante el tratamiento de maduración. El resultado se expresa en porcentaje de peróxido remanente, respecto a la cantidad original.

ESTUDIO DE PROSPECCION

Primera serie de ensayos. Influencia del peróxido de hidrógeno sobre el rendimiento en gelatina

En la primera serie de ensayos, efectuada a modo de estudio previo del comportamiento del peróxido de hidrógeno como agente único de maduración de serraje vacuno, se evaluó la temperatura de contracción del material colagénico tratado y el rendimiento en gelatina en la cocción subsiguiente. Esta serie de ensayos corresponde, por tanto, al empleo de peróxido de hidrógeno en un proceso en dos fases.

Se establecieron unas condiciones constantes de oferta de peróxido de hidrógeno y de relación baño: serraje vacuno en la fase de maduración, así como condiciones constantes para la fase de cocción. En los tres grupos de ensayos de esta primera serie se tomaron como variables la duración de maduración (Grupo I), el valor de pH del baño de maduración (Grupo II) y el espesor del serraje (Grupo III) según se indica en la tabla I.

Método operatorio

Remojo. En todos los casos los trozos de serraje vacuno deshidratado de 3 x 7 cm fueron sometidos a un remojo con agua durante 1 hora, antes de someterlos a los ensayos de maduración. En cada ensayo se emplearon unos 4 g de serraje seco.

Maduración con peróxido de hidrógeno. Se utilizaron los mencionados trozos y del espesor indicado en cada uno de los grupos de ensayo. La maduración se efectuó en recipientes de vidrio de 200 ml de capacidad, con una relación baño: serraje 30:1 (volumen:peso) a 30°C y con una oferta de 1,5 % H₂O₂. La concentración de peróxido de hidrógeno se expresa en peso de H₂O₂ por cada 100 ml de baño.

En el Grupo I de ensayos se ajustó el baño a pH 7 y se trabajó sobre serraje de 0,3 mm de espesor, variándose la duración del tratamiento (1, 2, 3, 4 y 7 días).

En el Grupo II de ensayos se estableció la duración de

1 día de maduración y se utilizó serraje de 0,3 mm de espesor, variándose el ajuste de pH a valores de 3, 7 y 10. El pH 3 se ajustó por adición de ácido sulfúrico y el pH 10 añadiendo hidróxido sódico. En ninguno de los casos se añadió sal para reprimir el hinchamiento.

En el Grupo III de ensayos se mantuvo constante la duración de 1 día de maduración y el pH a 7 y se trabajó con serrajes de distintos espesores (0,3, 0,8 y 2,0 mm).

Transcurridos los períodos de tiempo establecidos en cada caso, se sacaron las muestras de serraje de sus respectivos recipientes y fueron lavadas con agua destilada hasta eliminación total del peróxido residual (indicador redox a base de permanganato). Una parte alícuota de cada muestra se destinó a la medición de la temperatura de contracción y el resto se destinó al proceso de cocción para la extracción de gelatina.

Cocción. La cocción se efectuó en los mismos recipientes utilizados en la maduración, con igual volumen de agua destilada, a pH 7 y 60°C durante 5 horas.

Después de la cocción se sacaron los trozos residuales de serraje, se lavaron, escurrieron y secaron a estufa a 100°C.

Resultados de la primera serie de ensayos

De los resultados del primer grupo de ensayos, se estudian la influencia de la duración del tratamiento y se encuentran expuestos en la tabla IV, se deduce que en el ensayo en blanco (efectuado bajo las condiciones descritas, pero en ausencia de peróxido de hidrógeno) la temperatura de contracción del serraje después de un día de tratamiento fue de 65,4°C y se obtuvo en la cocción un rendimiento en gelatina del 23 por ciento. Para igual duración, en presencia de peróxido de hidrógeno, los valores fueron 60,7°C y 40 por ciento, respectivamente.

Hay que destacar el hecho de que el descenso de temperatura de contracción a causa del peróxido de hidrógeno fue de 4,7°C después de un día de maduración y que en los 6 subsiguientes días el descenso fue de sólo otros 2,7°C. Esta no se debe a una disminución notoria de la concentración de peróxi-

TABLA IV. PRIMERA SERIE DE ENSAYOS. GRUPO I. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MADURACION SOBRE LA TEMPERATURA DE CONTRACCION DEL SERRAJE VACUNO Y EL RENDIMIENTO EN GELATINA, EN UN PROCESO EN DOS FASES

Tiempo de maduración con peróxido hidrógeno días	Temperatura de contracción del serraje °C	Rendimiento en gelatina %
1	60,7	40
2	60,6	47
3	60,0	50
4	59,0	53
7	58,0	65
1 (sin H ₂ O ₂)	65,4	23

Material: Serraje vacuno de 0,5 mm de espesor.
Maduración: Relación baño:serraje 30:1, pH 7, 30°C, con 1,5 % H₂O₂ (p/v).
Cocción: Con agua, a 60°C, durante 5 horas, pH 7.
Ensayo en blanco: Iguales condiciones, sin H₂O₂, 1 día.

TABLA V. PRIMERA SERIE DE ENSAYOS. GRUPO II. INFLUENCIA DEL pH EN LA MADURACION CON PEROXIDO DE HIDROGENO, SOBRE LA TEMPERATURA DE CONTRACCION DEL SERRAJE VACUNO Y EL RENDIMIENTO EN GELATINA, EN UN PROCESO EN DOS FASES

Tratamiento 1 día con	pH del baño	Temperatura contracción serraje °C	Rendimiento en gelatina %
Agua	3	58,2	57
H ₂ O ₂	3	53,2	68
Agua	7	65,4	23
H ₂ O ₂	7	61,0	36
Agua	10	65,5	27
H ₂ O ₂	10	61,5	33

Material: Serraje vacuno de 0,5 mm de espesor.

Maduración: Relación baño:serraje 50:1, 30°C, duración 1 día, con 1,5 % H₂O₂.

Cocción: Con agua, a 60°C, durante 5 horas, a pH 7.

Ensayo en blanco: Iguales condiciones, sin H₂O₂.

do, puesto que al finalizar la experiencia, es decir, después de 7 días, quedaba en el baño residual todavía un 88 por ciento de la oferta inicial de peróxido; según se comprobó valorando el baño con permanganato 0,1 N.

En la tabla V se reúnen los resultados del Grupo II de ensayos, que describen la influencia del pH sobre la temperatura de contracción. A cualesquiera de los tres valores de pH ensayados, para 1 día de maduración, se verifica que, en comparación con el ensayo en blanco, la presencia de peróxido de hidrógeno aumenta sistemáticamente el rendimiento en gelatina. El mayor incremento de rendimiento se acusa a pH neutro. Algo menor es este incremento a pH 10.

En medio ácido son anormalmente altos los rendimientos en gelatina, tanto en presencia, como en ausencia de peróxido de hidrógeno, si bien el valor más alto sigue correspondiendo al ensayo con maduración a base de peróxido. Para los tres valores de pH ensayados la temperatura de contracción del colágeno disminuye en un orden de valores entre 4,0°C y 4,4°C en todos los casos.

Los resultados de la tabla VI, correspondientes al Grupo III de ensayos para evaluar la influencia del espesor del serraje sobre la temperatura de contracción del serraje y el rendimiento en gelatina en la fase de cocción, revelan que la temperatura de contracción desciende de forma similar cualquiera que sea el espesor del serraje ensayado y que el rendimiento en gelatina en la cocción es tanto menor cuanto más grueso es el serraje, es decir, que el grado de división favorece la extractibilidad de gelatina. Cualquiera que sea este grado de división, se produce siempre una mejora en el rendimiento en gelatina a causa del peróxido de hidrógeno.

Además de los tres grupos de ensayos descritos, se efectuó, en esta primera serie de experiencias, una prueba complementaria, haciendo entrar en juego la temperatura. Se trataba de comprobar la acción del peróxido de hidrógeno a 60°C sobre el colágeno en una acción prolongada. Se empleó serraje vacuno de 0,8 mm de espesor y se trató con 1,5 por ciento H₂O₂ (p/v) a pH 7 y 60°C. En el transcurso de 5 horas se había producido la total disolución de la muestra.

De los resultados de este conjunto de experiencias pueden

TABLA VI. PRIMERA SERIE DE ENSAYOS. GRUPO III. INFLUENCIA DEL ESPESOR DEL SERRAJE VACUNO UTILIZADO EN LA MADURACION CON PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE LA TEMPERATURA DE CONTRACCION DEL SERRAJE Y EL RENDIMIENTO EN GELATINA, EN UN PROCESO EN DOS FASES

Tratamiento 1 día con	pH del baño	Temperatura de contracción serraje °C	Rendimiento en gelatina %
Agua	0,3	66,5	20
H ₂ O ₂	0,3	62,5	39
Agua	0,8	66,2	12
H ₂ O ₂	0,8	62,5	18
Agua	2,0	66,5	5
H ₂ O ₂	2,0	62,0	18

Material: Serraje vacuno, a diversos espesores.

Maduración: Relación baño:serraje 30:1, 30°C, pH 7, con 1,5 % de H₂O₂, duración 1 día.

Cocción: Con agua, a 60°C, durante 5 horas, a pH 7.

Ensayos en blanco: Iguales condiciones, sin H₂O₂.

hacerse las consideraciones que se indican a continuación.

Es posible modificar esencialmente el rendimiento en gelatina en la cocción, en función de las variables puestas en juego en esta primera serie de ensayos. Al respecto se puede destacar, por una parte, un aumento del rendimiento en función del tiempo de tratamiento con peróxido de hidrógeno en la maduración previa, lo que sugiere la posibilidad de utilizarlo como agente acelerador de la fase de maduración en un proceso de fabricación de gelatina en dos fases, y por otra, la solubilización total del serraje vacuno en el transcurso de 5 horas de tratamiento con peróxido de hidrógeno a 60°C apunta una posibilidad para la realización de un proceso en una fase, con la ventaja de alcanzar un rendimiento del 100 por ciento.

Con los resultados de esta primera serie de ensayos no se ha comprobado todavía si las gelatinas obtenidas por estas vías poseen las características que se exigen en el mercado convencional. La evaluación de la calidad de las gelatinas se aborda en las siguientes series de experiencias, en las que se incluyen, además, comparaciones respecto a procesos tradicionales de maduración con cal, así como variantes en las que se complementa la acción de ésta con un tratamiento con peróxido de hidrógeno.

Es significativo el descenso de aproximadamente 4-5°C en la temperatura de contracción del colágeno tratado durante 1 día a 30°C con 1,5 % de H₂O₂ (p/v), siendo destacable el hecho de que ello ocurre prácticamente de modo independiente del pH de tratamiento. Además, este descenso brusco se alcanza en 1 día, para ser luego mucho más lento y menos notorio en los subsiguientes 6 días de tratamiento.

Cabe preguntarse si ello revela una ruptura de enlaces o una modificación de la estructura de la molécula de colágeno, según mecanismo totalmente independiente del pH de tratamiento. Aclarar esta cuestión sería del mayor interés en el campo de la fisicoquímica del colágeno, pero se aparta de los objetivos propuestos en el presente trabajo, por cuyo motivo no se abordará, por ahora, esta interesante cuestión teórica. Apuntamos aquí simplemente este hecho experimental.

Segunda serie de ensayos: Influencia de la maduración con peróxido de hidrógeno sobre la calidad de la gelatina en un proceso en dos fases

Se trata esencialmente de evaluar la gelatina obtenida por cocción de un material colagénico sometido previamente a una maduración con peróxido de hidrógeno. Para ello se aplicaron condiciones estudiadas en la primera serie de ensayos, con sólo pocas variantes operatorias.

Método operatorio. En todos los ensayos de la primera serie se había trabajado con una relación baño:serraje 30:1 con el fin de asegurar en lo posible una alta y poco variable oferta de peróxido de hidrógeno a lo largo de cada ensayo (recuérdese que se efectuaron ofertas de 1,5 % de H₂O₂ en peso referido a volumen de baño). Se comprobó, no obstante que el consumo de peróxido de hidrógeno en un proceso de maduración era muy bajo, del orden del 10 % de la oferta inicial, por lo que a partir de esta segunda serie de ensayos se trabajó ya con una relación baño:serraje 10:1 y con una oferta de 1,5 % de H₂O₂ referido a volumen de baño. Por otra parte, una relación de baño:material colagénico 10:1 se acerca más a las condiciones de la práctica.

Otra variante respecto a los ensayos de la primera serie es que se trabajó con 50 g de serraje, en cada caso, con el fin de obtener cantidades de gelatina suficientes para poder efectuar las correspondientes evaluaciones de calidad comercial.

Por lo demás, la fase de maduración en la presente serie de ensayos fue un solo día, a 30°C y pH 7 y la fase de cocción se realizó con agua a 60°C, durante 5 horas y pH 7, es decir, siguiendo el mismo método operatorio que en la primera serie de ensayos.

En el baño residual de maduración se evaluó el peróxido de hidrógeno sobrante. La calidad de las gelatinas obtenidas se estableció determinando la fuerza de gel (Bloom) y la viscosidad, según práctica usual en el comercio internacional de gelatina.

TABLA VII. SEGUNDA SERIE DE ENSAYO. INFLUENCIA DE LA MADURACION CON PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE LA TEMPERATURA DE CONTRACCION DEL SERRAJE TRATADO, EL RENDIMIENTO Y CALIDAD DE LA GELATINA OBTENIDA EN UN PROCESO EN DOS FASES

Tiempo de maduración con H ₂ O ₂	Temperatura de contracción del serraje °C	Rendimiento en gelatina %	H ₂ O ₂ residual %	Calidad de la gelatina	
				Fuerza de gel (Bloom) g	Viscosidad milipoises
-	65,5	26	-	230	78
1	60,8	35	91	261	60

Material:

Serraje vacuno de 1 mm de espesor.

Maduración:

Relación baño:serraje 10:1, a 50°C a pH 7, con 1,5% de H₂O₂ (p/v).

Cocción:

Con agua, a 60°C, durante 5 horas, a pH 7.

Ensayo en blanco: Iguales condiciones, sin H₂O₂.

Resultados de la segunda serie de ensayos

En la tabla VII se indican los resultados obtenidos, confirmándose una vez más que el peróxido de hidrógeno, como agente de maduración, en 1 día de tratamiento, mejora el rendimiento en gelatina en comparación con el ensayo en blanco y alcanza un valor equivalente a una maduración con cal de 5 días de duración (véase también tabla VIII). El consumo de peróxido de hidrógeno no es superior al 10 % de la oferta efectuada, lo que supone la posible reutilización del baño.

Se confirma de nuevo una caída de la temperatura de contracción del serraje tratado del orden de 4,7°C.

En lo que se refiere a la calidad de la gelatina, objetivo principal de esta segunda serie de ensayos, cabe señalar que se mejora ostensiblemente la característica de fuerza de gel (Bloom), sin que, en un día de maduración, el peróxido de hidrógeno provoque un descenso notorio de la viscosidad. Es destacable el hecho de que la gelatina obtenida por maduración con peróxido es de color más claro y transparente que la que resulta del ensayo en blanco.

Tercera serie de ensayos: Influencia del peróxido de hidrógeno, como tratamiento complementario en la maduración

Puesto que en la primera serie de ensayos se comprobó que las mejoras de rendimiento en gelatina a causa del peróxido de hidrógeno, empleado como agente de maduración, se producen en las más diversas condiciones de pH, duración del tratamiento y grado de división del material colagénico, cuando se aplica sobre un serraje que no ha recibido otros tratamientos previos que un depilado con sulfuro y un calero de 20 horas (es decir, un colágeno nativo muy poco modificado) se estimó de interés abordar un estudio en el que el tratamiento con peróxido de hidrógeno se efectuase sobre un serraje ya notoriamente modificado por medio de una maduración tradicional con cal. Se trataba de comprobar si ello podría suponer un acortamiento de los largos procesos de maduración usuales en la fabricación de gelatina por vía alcalina, sin menoscabo de su calidad.

TABLA VIII. TERCERA SERIE DE ENSAYOS. INFLUENCIA DEL PEROXIDO DE HIDROGENO, COMO COMPLEMENTO DE LA MADURACION PREVIA

Días	Tratamiento a con H ₂ O ₂ 30°C	Temperatura de contracción °C	Rendimiento en gelatina %	H ₂ O ₂ residual %	Calidad gelatina	
					Fuerza de gel (Bloom) g	Viscosidad milipoises
5	-	63,4	36	-	239	62
5	1	58,5	44	87	252	68

Material: Serraje vacuno de 1 mm de espesor.

Maduración alcalina: Relación baño:serraje 10:1, 20°C, con 1 % de Ca(HO)₂ sobre volumen de baño.

Tratamiento con peróxido de hidrógeno: Relación baño:serraje 10:1, a 30°C, pH 7, con 1,5 % de H₂O₂ p/v.

Ensayos en blanco: Iguales condiciones, sin H₂O₂.

Método operatorio. Como material de partida se utilizaron, en cada ensayo, unos 50 g de serraje de 1 mm de espesor, en trozos de 3 x 7 cm. Después de remojado, el serraje fue sometido a los procesos que se indican a continuación.

Maduración con cal. Se efectuó una maduración alcalina de 5 días de duración, empleando una relación de baño:serraje 10:1 y con una oferta de 1 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre volumen de baño. Se mantuvo la temperatura a 20°C y se agitó una vez al día para asegurar la saturación de la solución.

Las muestras procedentes de maduración alcalina fueron lavadas alternativamente con agua, ácido clorhídrico diluido (pH 4) y de nuevo con agua, hasta que el corte del serraje no daba coloración roja con fenolftaleína y el agua de lavado mostraba un pH 7.

Tratamiento con peróxido de hidrógeno. Después de la maduración con cal, las muestras lavadas fueron agrupadas en dos lotes, destinándose uno al tratamiento con peróxido de hidrógeno y el otro a un ensayo paralelo en ausencia de este reactivo.

El tratamiento con peróxido de hidrógeno se efectuó siguiendo el método operatorio descrito en anteriores series de ensayo (relación baño:serraje 10:1, 30°C, pH 7, con 1,5 % de H_2O_2 p/v).

Cocción. En todos los casos la cocción se realizó del mismo modo indicado en las anteriores series de ensayo (con agua a 60°C, durante 5 horas, a pH 7).

Resultados de la tercera serie de ensayos

Se comprobó la temperatura de contracción de serraje antes de la cocción, se determinó el porcentaje de peróxido de hidrógeno residual en el baño de tratamiento, se calculó el rendimiento en gelatina y se evaluó la calidad de las gelatinas obtenidas siguiendo los métodos descritos en las series de ensayos anteriores. Los resultados se indican en la tabla VIII.

De nuevo llama la atención el hecho de que, también sobre un material ya modificado por maduración con cal de 5

días de duración, el peróxido de hidrógeno produzca la misma caída de temperatura de contracción ($4,9^{\circ}\text{C}$) que sobre material no modificado ($4,7^{\circ}\text{C}$), tal como se observó en anteriores series de ensayos.

El consumo de peróxido en esta tercera serie de ensayos fue ligeramente superior al de las anteriores, pero sin sobrepasar el 13 por ciento de la oferta inicial.

Gracias al tratamiento con peróxido de hidrógeno, como complemento de la maduración alcalina, se consigue aumentar el rendimiento en gelatina, respecto al ensayo paralelo exento de este tratamiento complementario. Con sólo 1 día de tratamiento con peróxido de hidrógeno, después de una maduración alcalina de 5 días, se logra incrementar el rendimiento en un 8 por ciento con respecto a los ensayos paralelos con cal sin tratamiento posterior con peróxido.

Hay que destacar el hecho de que los incrementos de rendimiento en gelatina a causa del tratamiento complementario con peróxido de hidrógeno no son a costa de la calidad de las gelatinas obtenidas.

Como en las demás series de ensayo, es de destacar asimismo el efecto blanqueante del peróxido de hidrógeno, que permite obtener unas gelatinas de color más claro y transparente que las de los ensayos paralelos sin tratamiento con peróxido.

Cuarta serie de ensayos: Influencia del peróxido de hidrógeno sobre la calidad de la gelatina en un proceso de una sola fase

En la última experiencia descrita en la primera serie de ensayos, se comprobó que, efectuando una cocción directa de serraje con peróxido de hidrógeno a 60°C , es posible provocar su total disolución en sólo 5 horas, lo que abre la posibilidad de elaborar una gelatina en un proceso en una sola fase (es decir, sin maduración previa) y en ausencia de ácidos o álcalis. Sin embargo, en el mencionado ensayo previo, sólo se comprobó que el serraje se disolvía totalmente, pero sin efectuar estudio alguno sobre la calidad de la gelatina, aspecto que se encara en esta última serie de ensayos.

TABLA IX. CUARTA SERIE DE ENSAYOS. INFLUENCIA DEL PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE LA CALIDAD DE LA GELATINA OBTENIDA EN UN PROCESO EN UNA SOLA FASE, ES DECIR, SIN PROCESO DE MADURACION PREVIA

Tratamiento de cocción de 5 horas	Rendimiento en gelatina %	Calidad de la gelatina	
		Fuerza de gel (Bloom) g	Viscosidad milipoises
Agua	26	230	78
H ₂ O ₂	100	202	36

Material: Serraje vacuno de 1 mm de espesor.

Cocción: Relación baño:serraje 10:1 durante 5 horas, a 60°C y pH 7, con 1,5 H₂O₂ (p/v).

Ensayo en blanco: Iguales condiciones, sin H₂O₂.

Para la cocción directa se emplearon unos 50 g de serraje de 1 mm de espesor en cada uno de los ensayos principal y en blanco, relación de baño:serraje 10:1, duración 5 horas, pH 7 y temperatura del baño 60°C. Se empleó 1,5 % de H₂O₂ (p/v). Para eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno de la gelatina se hizo burbujear nitrógeno por la solución de sulfito sódico con posterior neutralización con solución de hidróxido sódico hasta pH 7. En la tabla IX se indican los resultados.

Los resultados obtenidos indican que, en presencia de peróxido de hidrógeno, el rendimiento en gelatina, es del 100 por ciento contra el 26 por ciento en el ensayo en blanco con agua sola. Si bien se ve que el peróxido de hidrógeno ha provocado un descenso de viscosidad hasta 36 milipoises, la fuerza de gel se mantiene por encima de los 200 g (Bloom). Con estas propiedades físicas, esta gelatina puede ser considerada como adecuada dentro de los tipos comerciales conocidos como gelatinas no degradadas, para las que se acostumbra a exigir una fuerza de gel de 180-200 g (Bloom) y una viscosidad de 35-40 milipoises.

La cocción directa con peróxido de hidrógeno, por tanto, ofrece la posibilidad de obtener un rendimiento del 100 por ciento en gelatina, en un proceso en una sola fase, consiguiéndose un tipo de gelatina con alto valor de fuerza de gel.

ENSAYO PRINCIPAL: EMPLEO DE PEROXIDO DE
HIDROGENO COMO AGENTE COADYUVANTE DE UN
PROCESO DE MADURACION CON CAL

De acuerdo con los resultados de la tercera serie de ensayos del estudio de prospección (tabla VIII), un tratamiento con peróxido de hidrógeno como complemento de una maduración alcalina puede ser un método interesante para mejorar el rendimiento en gelatina de materiales colagénicos. Ahora bien, puesto que en el estudio prospectivo los ensayos de maduración no se prolongaron más que a 5 días y en la práctica industrial se acostumbra a trabajar con procesos de maduración

mucho más largos, se creyó oportuno estudiar comparativamente (en este ensayo principal) procesos de maduración con cal, con y sin tratamiento posterior con peróxido de hidrógeno, extendiendo la maduración alcalina hasta 40 días, tal como se aplica en la industria de gelatinas.

También se ha incluido en este ensayo principal una serie de experiencias utilizando peróxido de hidrógeno como pretratamiento de la maduración alcalina, pretendiéndose de esta forma llegar a conocer si el efecto del tratamiento oxidante es independiente o no del momento en que se aplica respecto a la maduración alcalina.

En la tabla III se expone el esquema general de las variantes aplicadas en este ensayo principal.

El material colagénico, productos, utillaje, métodos operatorios, evaluaciones, etc. son los mismos que ya han sido descritos en el estudio de prospección.

En la tabla X se exponen los datos experimentales y los resultados, incluyéndose asimismo los cálculos de pérdidas y rendimientos.

En este ensayo principal, con período largo de maduración, se ha confirmado que, en comparación con el sistema tradicional de maduración con cal y para cualquiera que sea su duración, hasta un total de 40 días, se puede mejorar el rendimiento en gelatina (% PC₁ y % PC₂) aplicando un tratamiento con peróxido de hidrógeno después de la maduración alcalina. Respecto a la gelatina preparada por el método tradicional de maduración con cal, la obtenida con la mencionada variante a base de postratamiento con peróxido de hidrógeno presenta un color más claro, una fuerza de gel prácticamente igual y una viscosidad algo menor. En lo que respecta a las pérdidas de material colagénico en el proceso de maduración (%PM) apenas hay diferencias entre el método tradicional y la variante a base de postratamiento con peróxido de hidrógeno.

Si la acción coadyuvante del peróxido de hidrógeno se traslada al principio del proceso de maduración, a modo de pretratamiento, no se consiguen mejoras de rendimiento y los valores de fuerza de gel y viscosidad de la gelatina son inferiores a los de la obtenida por la vía tradicional con só-

TABLA 1. ENSAYO PRINCIPAL: COMPARACION ENTRE PROCESOS DE MADURACION, CON O SIN TRATAMIENTO CON PEROXIDO DE HIDROGENO

Material: Serraje vacuno deshidratado de 1 mm de espesor.
 Prertratamiento con peróxido de hidrógeno (ensayos n.º 1, 2 y 3): Relación baño:serraje 10:1, a 30°C, pH 7, con 1,5 % de H₂O₂ p/v.
 Tratamiento con cal: Relación baño:serraje 10:1, a 20°C, con 1 % de Ca(OH)₂ sobre volumen de baño.
 Prertratamiento con peróxido de hidrógeno (ensayos n.º 7, 8 y 9): Relación baño:serraje 10:1, a 30°C, pH 7, con 1,5 % de H₂O₂ p/v.
 Cocción: Con agua, a 60°C, durante 5 horas, a pH 7.

	Tratamientos en la fase de maduración				Pérdidas y rendimientos				Calidad de la gelatina			
	Prertratamiento con H ₂ O ₂		Tratamiento con Ca(OH) ₂		Posttratamiento con H ₂ O ₂		% PM	% PMC	% PC ₁	% PC ₂	Fuerza de gel	Viscosidad
	Días	Días	Días	Días	Días	(Bloom)					Milipoises	
1	1	5	-	-	3,5	-	28	24	26	255	42	
2	1	14	-	-	8,1	-	44	36	38	262	46	
3	1	40	-	-	11,6	-	63	51	58	275	44	
4	-	5	-	-	2,8	-	24	21	22	278	51	
5	-	14	-	-	6,1	-	43	37	41	285	53	
6	-	40	-	-	6,2	-	61	55	58	348	60	
7	-	5	1	1	2,3	31	31	29	30	288	52	
8	-	14	1	1	5,2	48	48	43	45	297	47	
9	-	40	1	1	7,6	66	66	58	63	348	45	

Notas: % PM Porcentaje de pérdidas en la maduración, referido a peso inicial de serraje.
 % PMC Porcentaje de pérdidas en la maduración y cocción, referido a peso inicial de serraje.
 % PC₁ Porcentaje de pérdidas en la cocción, referido a peso inicial de serraje (rendimiento en gelatina).
 % PC₂ Porcentaje de pérdidas en la cocción, referido a peso de material procedente de la maduración (rendimiento en gelatina).

lo maduración alcalina.

De ello se deduce que el efecto del agente oxidante como coadyuvante de maduración depende notoriamente del momento en que se aplica respecto a la maduración con cal. Por los resultados obtenidos y con vistas a aprovechar la acción del peróxido de hidrógeno como agente coadyuvante de postratamiento con el agente oxidante.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Del estudio de prospección sobre el comportamiento del peróxido de hidrógeno en distintas fases de los procesos de elaboración de gelatina se puede indicar lo siguiente:

1. Se ha podido verificar que, en las condiciones de laboratorio descritas, se puede utilizar peróxido de hidrógeno para favorecer la obtención de gelatina a partir de serrajes vacunos. El peróxido de hidrógeno se incluyó en diversas etapas del proceso, con los siguientes resultados:

- a) En un proceso en dos fases (maduración y cocción), la maduración con sólo peróxido de hidrógeno permite aumentar el rendimiento en gelatina con aumento de la fuerza de gel y una ligera disminución de la viscosidad.
- b) En un proceso en dos fases (maduración y cocción), utilizando peróxido de hidrógeno como complemento de un proceso de maduración alcalina, se aumenta el rendimiento en gelatina sin perjuicio de su calidad.
- c) En un proceso en una sola fase (cocción, sin maduración previa), el peróxido de hidrógeno incluido en el proceso de cocción directa permite obtener un rendimiento del 100 por ciento en gelatina, con un valor de fuerza de gel relativamente alto. Por sus características físicas, este producto puede ser considerado como aquél conocido por gelatina no degradada.

En todos los casos en que se ha incluido el peróxido de hidrógeno en la obtención de gelatina, se ha logrado una gelatina de color más claro que la de los ensayos paralelos exentos de peróxido de hidrógeno.

2. Estas experiencias a nivel de laboratorio apuntan una serie de ventajas prácticas derivadas del comportamiento del peróxido de hidrógeno en el proceso de obtención de gelatinas:

- a) En los procesos en dos fases, una aceleración de los procesos de maduración alcalina, lo que traería aparejado un acortamiento del proceso de fabricación de gelatina y una reducción y/o menor ocupación de las instalaciones de maduración.
- b) En los procesos en una fase (sin maduración previa), la obtención de gelatinas en ausencia de álcalis o ácidos y con unas características físicas que las sitúan entre los tipos de las llamadas gelatinas no degradadas.

3. En lo que se refiere a la temperatura de contracción de los serrajes tratados con peróxido de hidrógeno en los procesos en dos fases, se ha encontrado un comportamiento peculiar: un sistemático descenso brusco de la temperatura de contracción de 4-5°C, bajo muy diversas circunstancias y sobre material colagénico en distintas condiciones. Este dato experimental puede tener interés desde el punto de vista de la química del colágeno, pero en este trabajo, orientado a fines prácticos de obtención de gelatinas, no se ha profundizado en su interpretación.

Del ensayo principal, dedicado específicamente al estudio del empleo de peróxido de hidrógeno como pretratamiento o postratamiento de un proceso de maduración con cal, se puede deducir lo siguiente:

4. Se confirmó que la acción del peróxido de hidrógeno utilizado como postratamiento aumenta el rendimiento de gelatina, manteniéndose la fuerza de gel y disminuyendo algo la viscosidad. Esta acción se observa para los diversos tiempos de maduración alcalina, aplicados en los ensayos (5, 14 y 40 días).

5. El efecto del peróxido de hidrógeno como coadyuvante

del proceso de maduración depende notoriamente del momento en que se aplica respecto a la maduración con cal. Desde todos los puntos de vista (rendimiento y calidad de la gelatina), el postratamiento es mejor que el pretratamiento.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Steigmann, A. - Das Leder, 11, 12 (1960).
- (2) Compte, P. y Jullien, I. - Das Leder, 22, 217 (1971).
- (3) van Vlimmeren, P. J. - "Problèmes écologiques de l'industrie du cuir", Jornada de la AQEIC sobre residuos de tenería, Igualada (1976).
- (4) Cot, J. y Gratacós, E. - Bol. AQEIC; 26, 253 (1975).
- (5) Cot, J. y Gratacós, E. - Comunicación presentada en la XXV Asamblea de la AQEIC, Madrid (1976).
- (6) Rich, A. y Crick, F. H. - Nature, 176, 915 (1955).
- (7) Schnitt, F. O. y Hodge, A. J. - Das Leder, 11, 74 (1960).
- (8) Boedtker, A. y Derty, P. - J. Am. Chem. Soc., 78, (1956).
- (9) Grassmann, W. - Das Leder, 6, 241 (1955); Svensk.Kem. Tidsk. 72, 275 (1960).
- (10) Gallop, P. M., Blumenfeld, O. y Seifert, S. - En "Chemistry of Collagen" de N. Ramachandran, pág. 339, Londres (1967).
- (11) Hörmann, H. y Klenk, M. - Ver en W. Grassmann, Svensk Kem. Tidskr. 72, 275 (1960).
- (12) Hörmann, H. - Das Leder; 11, 173 (1960); Beitr. Silikose forschg. Sonderbd. 4, 205 (Bochum 1962).
- (13) Gallop, P. M., Blumenfeld, O. y Seifert, S. - En "Chemistry of Collagen" de N. Ramachandran, pág. 340, Londres (1967).
- (14) Ward, A. G. - J. Soc. Leather Trades Chem., 44, 505 (1960).
- (15) Brown, G. L., Kelly, F. C. y Watson, M. - En Randall "Nature and Structure of Collagen", pág. 117 (1953).

- (16) Ames, W. M. - J. Soc. Chem. Ind., 63, 200, 234, 277 (1944).
- (17) Bowes, J. H. y Konten, R. H. - Biochem. J., 43, 365 (1948).
- (18) Bowes, J. H. y Moss, J. A. - Nature, 168, 514 (1951).
- (19) Gustavson, K. H. - J. Soc. Leather Trades Chem., 31, 362 (1947).
- (20) Hörmann, H., Riedel, A., Altenschöpfer, T. y Klenk, M. - Das Leder, 12, 175 (1961).
- (21) Klenk, M. - Diss. Univ. München (1960); vía (9).
- (22) Gallop, P. M., Blumonfeld, O. y Seifert, S. - En "Chemistry of Collagen" de N. Ramachandran, pág. 364, Londres (1967).
- (23) Küntzel, A. - Bol. AQEIC, 10, (1959).
- (24) Guinlock, E. V., Flory, P. J. y Schoraga, H. A. - J. Polym. Sci. 16, 383 (1955).
- (25) Beedtker, H. y Dorty, P. - J. Phys. Chem., 58, 968 (1954).
- (26) Courts, A. y Stainsby, G. - En G. Stainsby "Rec. Adv. Gel. Glue Ros", pág. 100, Londres (1958).
- (27) Veis, A. - "The Macromolecular Chemistry of Gelatin", pág. 194, Nueva York (1964).
- (28) Ibid. pág. 186.
- (29) Küntzel, A. y Heidemann, E. - Das Leder, 10, 49 (1959).
- (30) Veis, A., Anessy, J. y Cohen, J. - En G. Stainsby "Rec. Adv. Gel. Glue Ros", pág. 155, Londres (1958).
- (31) Veis, A. y Cohen, J. - J. Am. Chem. Soc., 78, 6238 (1956).
- (32) Veis, A. y Cohen, J. - J. Am. Chem. Soc., 78, 6238 (1956).
- (33) Grassmann, W., Riedel, A. y Altenschöpfer T. - Kolloid Zeitschrift, 186, 50 (1962).
- (34) Heidemann, E. - J. Am. Leather Chem. Assoc., 68, 520 (1973) y 70, 299 (1975).

- (35) Gallop, P. M., Seifert, S. y Meilman, E. - En G. Stainsby "Rec. Adv. Gel. Glue Ros.", pág. 82, Londres (1958).
- (36) Courts, A. - Biochem. J., 81, 356 (1961).
- (37) Gallop, P. M., Blumenfeld, O. y Seifert, S. - En "Chemistry of Collagen" de N. Ranachandran, pág. 339, Londres (1967).
- (38) Deasy, C. y Michele, S. C. - J. Am. Leather Chemists Assoc. 60, 665 (1965).
- (39) Deasy, C. - J. Am. Leather Chemists Assoc., 62, 432 (1965).
- (40) Deasy, C. - J. Am. Leather Chemists Assoc., 63, 432 (1968).
- (41) Deasy, C. y Ernst, E. - J. Am. Leather Chemists Assoc. 64, 345 (1969).
- (42) Deasy, C., Broeman, M., Shirley, S., Alexander, A. y Hart, R. V. - J. Am. Leather Chemists Assoc., 65, 537 (1970).
- (43) Deasy, C. y Kunnen, K. - J. Am. Leather Chemists Assoc. 67, 16 (1972).
- (44) Blazej, A. y Smejkal, P. - Kozarstvi, 19-180 (1969); ver en J. Am. Leather Chemists Assoc., 65, 581 (1970).
- (45) Chapitea, R. de y Amat, J. - Informe XIV Congreso IUL-TCS, Barcelona, octubre de 1975.
- (46) "Standard Method (Revised) for Determining Viscosity and Jelly Strength of Glue", adoptado por la "National Association of Glue Manufacturers", Atlantic City, N. N. 10 octubre 1929.
- (47) Crome, J. - Ver en (27).

**PROYECTO DE NORMA DE PROCEDIMIENTO PARA EXTRACCION
DE MUESTRAS DE CUEROS Y SUS MANUFACTURAS
CON FINES DE INSPECCION ***

Dr. Humberto Giovambattista
Lic. en Qca. Jorge Dreón
Ing. Qco. Daniel Dominguez
Dr. Alberto Sofia **

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC)
promovido por LEMIT e INTI, La Plata, Argentina.
- ** Director del CITEC. Carrera del Investigador Científico
(CONICET).

INTRODUCCION

Desde su fundación, el CITEC desarrolla a través de su promotor LEMIT una vasta tarea de control de calidad de cueros y manufacturas de cueros adquiridos por organismos del Gobierno de la Provincia de Buenos Aires. Esta tarea también le es a menudo requerida por otros entes oficiales de carácter nacional.

En relación a esta actividad, es motivo de interés disponer de una Norma de Procedimiento para la extracción de muestras con fines de inspección de los aludidos materiales, de aplicación general y que complemente la Norma de Especificaciones Técnicas de dichos artículos. Esto es, ambas Normas deben integrar la documentación que cada organismo oficial prepare para el llamado a licitación o pedido de precios correspondiente.

La elaboración de la citada Norma de Procedimientos es pues el objetivo principal de este trabajo.

CONCEPTOS BASICOS

Las Especificaciones Técnicas definen la calidad mínima del material o producto que se desea adquirir. Para ello se fijan una serie de valores límites máximos o mínimos, según el caso, para una serie de características susceptibles de medición o recuento, además de ciertos requisitos que se refieren a características que se aprecian mediante examen visual, táctil o dimensional.

La calidad de un lote de cueros o de artículos manufacturados se juzga mediante la calidad de una muestra. No existe otra forma posible de hacerlo, excepto cuando se efectúa una inspección por Atributos cien por ciento, en la cual todas las unidades que integran el lote se examinan individual-

mente para determinar la presencia o ausencia de ciertos atributos.

Esto constituye un procedimiento costoso por la cantidad de labor que representa y sólo justificable tratándose de lotes pequeños, de costo elevado, por razones de seguridad, etc. Pero cuando los lotes son grandes o la inspección requiere la ejecución de ensayos de carácter destructivo, debe procederse por vía de inspección sobre muestra.

Para que el juzgamiento sobre muestra sea un procedimiento racional, es importante que la misma sea representativa del lote, esto es, que no esté afectado de sesgos.

Para lograr esto último es fundamental que el procedimiento de muestreo asegure la obtención de una muestra realmente aleatoria. Esto es indispensable para una correcta aplicación de los principios estadísticos referentes a teoría de las muestras o la teoría de probabilidades, para el cálculo de los errores del muestreo y confección de la curva característica operativa que determina un Plan de Muestreo.

En el Proyecto de Norma elaborado se puso especial énfasis en este punto, agregándose una tabla de números al azar para ser utilizada en los casos en que sea factible numerar todas las unidades del lote que se inspecciona.

En el caso particular de los materiales a los cuales se proyecta la aplicación de la Norma de Muestreo deben considerarse distintas circunstancias de la inspección a realizarse.

Esto así, porque dentro de las características a verificar, unas se aprecian mediante un examen visual, táctil o dimensional que no involucra destrucción de las unidades u objetos que se inspeccionan.

Esto es aplicable al caso de cueros, como así también de artículos manufacturados con dicho material.

Para este examen la Norma prescribe planes y procedimientos de muestreo para inspección por atributos, en los cuales cada una de las unidades de la muestra se examinan individualmente para verificar la presencia o ausencia de defectos, o se compara con un patrón o una serie de requisitos establecidos en la respectiva especificación y, de acuerdo con ello, cada ítem se califica como Defectuoso o no Defectuoso.

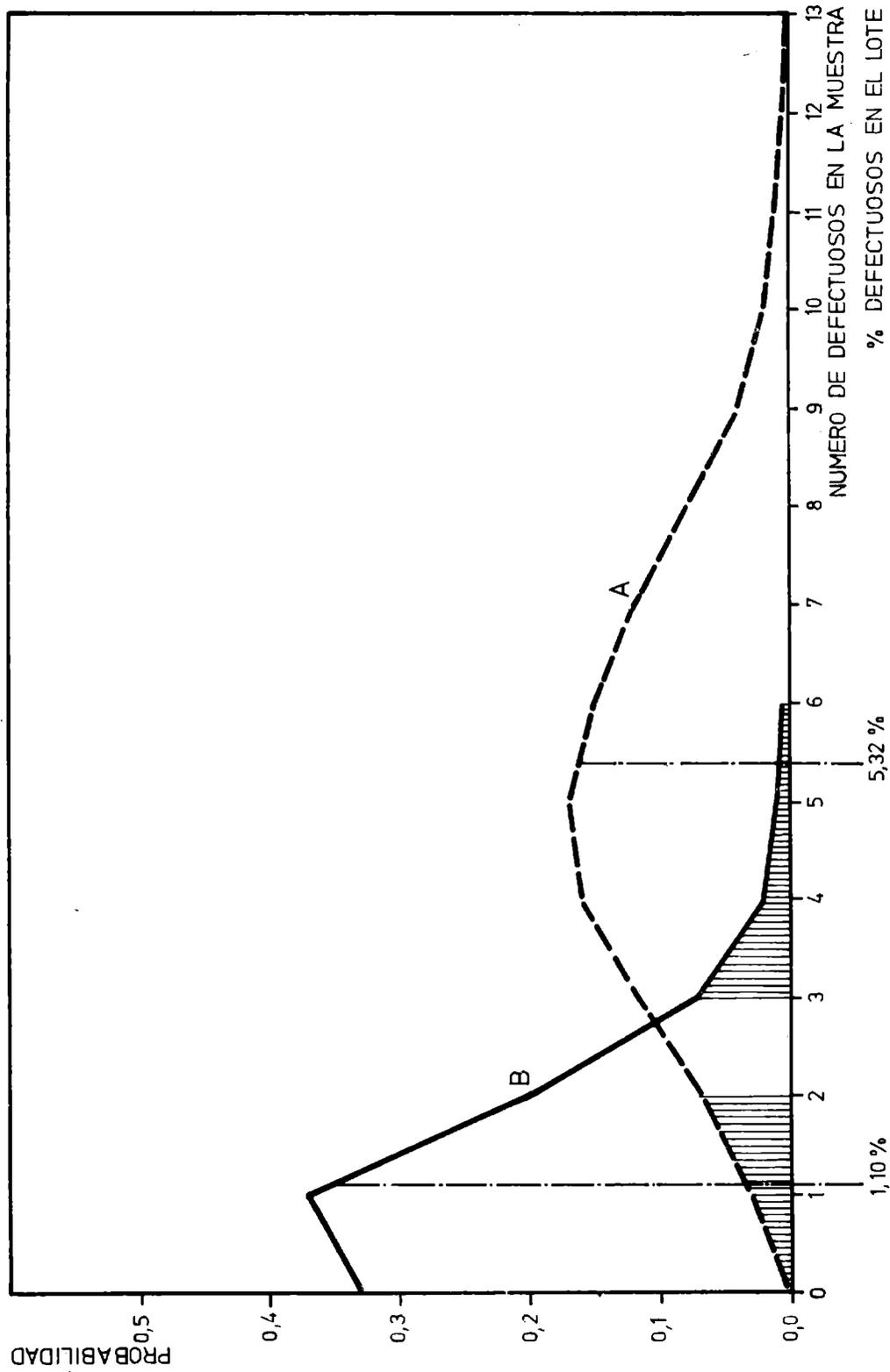


FIGURA 1

Un plan de muestreo por atributos se define por el Tamaño de la muestra (número de unidades que la forman), el Número de Aceptación y el Número de Rechazo (número de defectuosos porcentual estimados sobre la muestra que determinará la aceptación o rechazo respectivamente del lote que se inspecciona). Estos planes operan de acuerdo con la Teoría de Probabilidades.

La distribución binomial y en casos límites, la distribución de Poisson, permiten calcular las probabilidades con que pueden aparecer diferentes números de defectuosos en muestras repetidas de igual tamaño, extraídas de un lote que tiene una proporción determinada de defectuosos.

Por otra parte, igual número de defectuosos pueden obtenerse con diferentes probabilidades a partir de lotes que tienen diferentes proporciones de defectuosos.

Esto puede verse claramente en la figura 1, que corresponde a un Plan de Muestreo definido por: Tamaño de Muestra 100; Número de Aceptación 2 y Número de Rechazo 3.

La línea A marca la altura de las ordenadas que representan las Probabilidades de hallar 0, 1, 2.....12 defectuosos en la muestra de cien items cuando la verdadera proporción en el lote es 5,32 por ciento (Riesgo del Comprador). A su vez, si en la muestra se hallaran 3 o más defectuosos, se rechaza el lote y en este caso se corre el riesgo con una Probabilidad de 0,1 (10 %), de rechazar un lote que contiene solamente una proporción de defectuosos de 1,10 por ciento (Riesgo del Vendedor).

Una descripción completa de la manera que opera un Plan de Muestreo por atributos está dada por la Curva Característica Operativa (C.C.O.) asociada con el mismo. La C.C.O. indica la Probabilidad de Aceptación en función del porcentaje de defectuosos del lote.

La C.C.O. muestra en realidad el poder discriminativo del Plan, esto es, la probabilidad de aceptar lotes inferiores y la de rechazar lotes de calidad aceptable.

La curva ideal sería aquella que corresponde a un plan que acepta siempre lotes buenos y rechaza siempre lotes inferiores. En este caso la línea desciende verticalmente en el punto correspondiente a la calidad deseada. Este ideal no se alcanza con ningún Plan y por lo tanto debe aceptarse una C.C.O. que des-

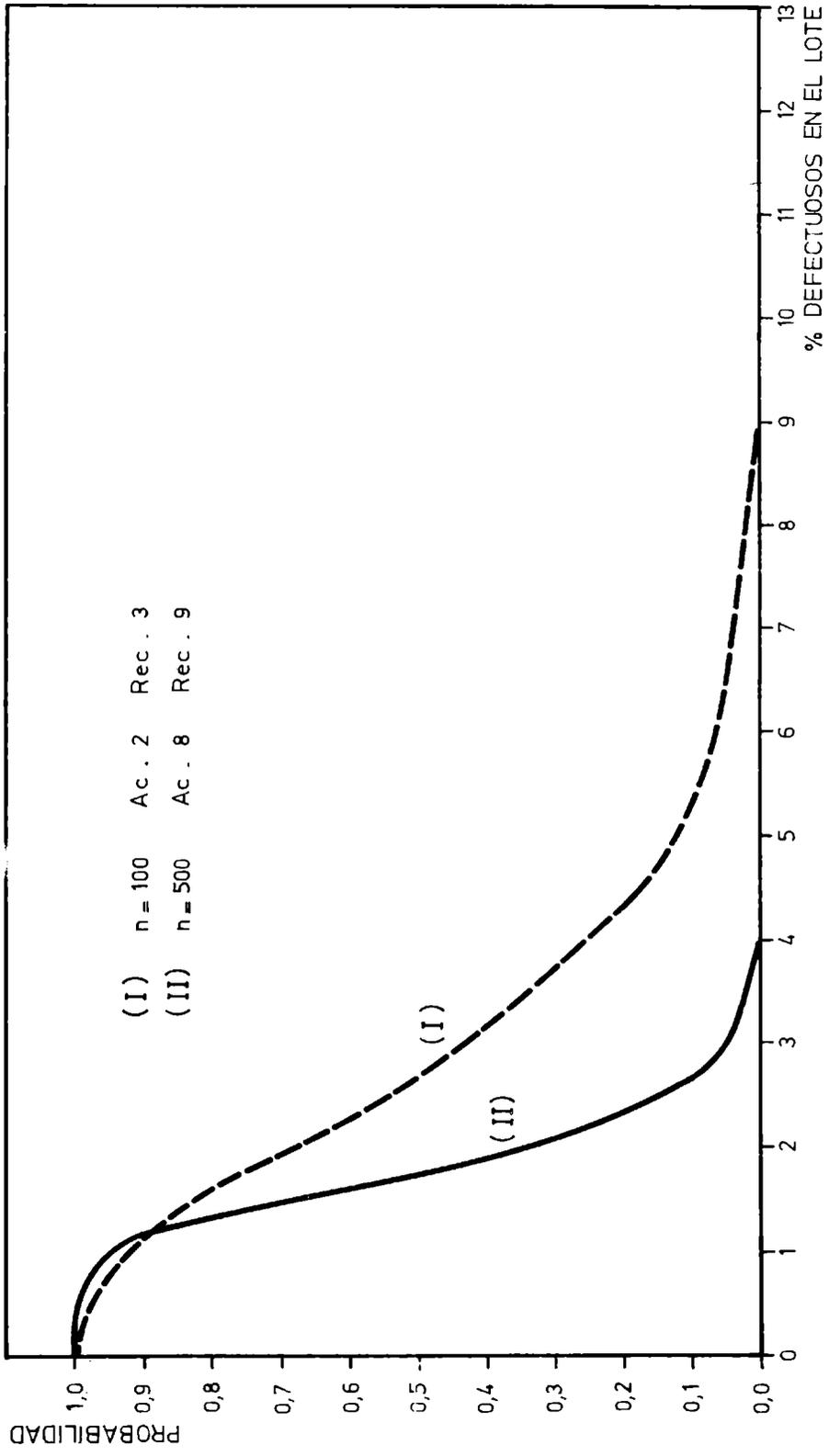


FIGURA 2

ciende con un ángulo menor que la vertical.

Aumentando el tamaño de la muestra se obtiene un mayor poder discriminativo. Esto tiene limitaciones de orden económico pues, por otra parte, si el lote es de tamaño reducido, la limitación es obvia.

El incremento del poder discriminativo puede ilustrarse con un ejemplo. La figura 2 muestra la C.C.O. de los dos Planes:

Plan I. Tamaño de Muestra: 100. Número de Aceptación 2, Número de Rechazo 3.

Plan II. Tamaño de Muestra: 500. Número de Aceptación 8, Número de Rechazo 9.

La curva del Plan II es más empinada que la del Plan I y con Probabilidad 0,1 (10 %) acepta un lote que tiene 2,6 % de defectuosos y con igual probabilidad rechaza un lote con 1,09 %.

En cambio el Plan I con igual Probabilidad, acepta un lote con 5,32 % de Defectuosos y rechaza uno que contiene sólo 1,10 %.

Entonces es razonable adoptar muestras más grandes para lotes mayores en vista de que se disminuyen así los perjuicios económicos derivados de los errores inevitables de muestreo.

Por todas estas consideraciones, en los planes de muestreo adoptados en la Norma, los tamaños de muestra corresponden a los más altos niveles de inspección y los números de Aceptación y de Rechazo le otorgan el carácter de Inspección Estricta y de elevado poder discriminatorio.

En cuanto al muestreo destinado a la inspección mediante la realización de ensayos físicos y análisis químicos, se considera en primer término el muestreo de Cueros.

En este caso se trata de un muestreo por variables cuyos principios básicos se han discutido en nuestro trabajo "Variabilidad y Muestreo de Cueros" (1).

Debe tenerse presente que los ensayos para medir ciertas propiedades físicas y/o evaluar los componentes mediante análisis, son de carácter destructivo. Esto implica el deterioro par-

cial de las unidades que integran la muestra y por consiguiente, una circunstancia más que incide sobre el costo del muestreo.

Entonces el tamaño de la muestra debe ser el mínimo indispensable que satisfaga las condiciones impuestas al Plan de Muestreo.

El plan de muestreo queda definido mediante el tamaño de la Muestra (N) y el valor promedio \bar{X}_0 (máximo o mínimo) de la propiedad que se considere. Este valor debe consignarse en las Especificaciones Técnicas correspondientes al material al cual se aplica el procedimiento de muestreo.

Para el cálculo de \bar{X}_0 se tiene en cuenta: 1) el valor promedio de lotes que se desean aceptar (μ_1); el valor promedio de lotes que deben ser rechazados (μ_2); 3) la Probabilidad del riesgo de aceptar un lote que deberá ser rechazado (α); 4) la Probabilidad del riesgo de rechazar un lote aceptable (β); y 5) el valor de la desviación típica (σ) que expresa la variabilidad entre cueros nominalmente similares para una propiedad en particular.

Si para cada una de las propiedades, la diferencia:

$$\mu_2 - \mu_1 = \delta$$

se expresa en Unidades de la correspondiente desviación típica σ , esto es, $\delta / \sigma = D$, entonces se obtiene un mismo valor de N para todas las propiedades.

El valor $N = 7$ que se ha consignado en la Norma, corresponde a un valor $\delta / \sigma = 2$, para una probabilidad de riesgo $\alpha = 0,01$ (1 %) y $\beta = 0,025$ (2,5 %).

Para obtener el valor se ha basado el esquema de muestreo en la distribución de Student en lugar de la distribución normal.

Esto es preferible en opinión de algunos autores para prevenir la posibilidad de que un lote pudiera estar afectado por un valor de σ diferente al valor previsto en el cálculo.

En estas situaciones si σ fuera mayor, el error de aceptar lotes inferiores no se modifica pero en cambio aumenta el riesgo de rechazar lotes buenos.

El valor \bar{X}_0 límite máximo o mínimo, según la propiedad, se traslada a las especificaciones respectivas y se calcula aplicando la fórmula:

$$\bar{X}_0 = \mu_0 \pm t_{\alpha = 0,01} \cdot \frac{G}{\sqrt{\phi = 6}}$$

Para la realización de análisis químico se utiliza una muestra compuesta, en la que intervienen porciones de cada unidad que integra la muestra para ensayos físicos.

Esto último es factible porque la variabilidad entre cueros, para los resultados de análisis químico, es menor que aquella asociada con los resultados de ensayos físicos y en consecuencia se obtiene un mayor grado de precisión.

Finalmente, en el caso de muestras de artículos manufacturados, destinadas a la realización de ensayos físicos y análisis químicos se presentan algunas dificultades para fijar el tamaño adecuado de las mismas.

Las dificultades son originadas por el carácter destructivo de los ensayos y análisis, lo cual se traduce en un deterioro de los materiales que prácticamente los inutiliza y esto incide lógicamente sobre el costo de la inspección.

Por esas razones en la Norma se indican tamaños de muestra más pequeños que los establecidos para el muestreo de cuero.

Esto no es una solución correcta del punto de vista teórico, pues no se asegura un grado de precisión razonable.

Es por ello que se ha previsto la extracción de una segunda muestra en el caso de que los resultados obtenidos con la primera muestra no satisfagan las exigencias de las especificaciones o den origen a situaciones de controversia entre las partes interesadas.

NORMA PARA EXTRACCION DE MUESTRAS
DE CUERO Y DE ARTICULOS DE CUERO

1. Alcance de esta norma

- 1.1 Esta norma es aplicable a la Inspección de Lotes de Cueros o de Artículos confeccionados con cuero cuya adquisición tramitan organismos del Gobierno de la Provincia de Buenos Aires.
- 1.2 Esta norma debe asociarse con la Norma de Especificaciones Técnicas correspondientes al Material o Artículos manufacturados objeto de la inspección.
- 1.3 Esta Norma forma parte de la documentación preparada para la tramitación del llamado a Licitación, Pedido de Precios, etc.

2. Definiciones

- 2.1 A los fines de la aplicación de esta Norma se establecen las siguientes definiciones:
- 2.1.1 Partida es el conjunto de cueros o artículos de cuero, de características similares, que conforman un pedido.
- 2.1.2 Lote: es la porción de la partida entregada de una sola vez.
- 2.1.3 Unidad: es cada uno de los cueros o artículos (items) que forman parte de un lote o partida.
- En el caso de cueros la unidad puede estar constituida por un cuero entero, una mitad de cuero (chapa) o por alguna de las fracciones en que se suelen comercializar: Crupón, Falda, Pescuezo, etc.
- En el caso de artículos de cuero se entiende que está constituida por todas las partes que completan la unidad del punto de vista funcional. Así por ejemplo, un par de zapatos.
- 2.1.4 Muestra: es la porción segregada de un lote o

partida en las condiciones que se establecen en esta Norma y que se emplea para estimar la calidad del lote o partida.

2.1.5 Inspección: es el proceso que consiste en examinar, ensayar o comparar de algún modo la unidad de una muestra con respecto a los requisitos establecidos en la especificación correspondiente.

2.1.5.1 Inspección por examen visual, dimensional y táctil: es el sistema de Inspección mediante el cual una Unidad se clasifica simplemente como Defectuosa o No Defectuosa o se cuenta el número de defectos por unidad de productos con respecto a un requisito o conjunto de requisitos específicos.

2.1.6 Defecto: un defecto es cualquier incumplimiento de la Unidad de producto, de exigencias o requerimientos especificados.

2.1.7 Unidad Defectuosa: es una Unidad de Producto que contiene uno o más defectos.

3. Clasificación de Defectos

3.1 Defecto Crítico: es aquel defecto que el juicio y la experiencia indican que puede dar lugar a condiciones de inseguridad o peligro para el usuario.

3.2 Defecto Mayor: es un defecto que sin ser crítico puede dar lugar a una falla durante el uso o reducir materialmente la vida útil del artículo o unidad de producto.

3.3 Defecto Menor: es un defecto que no reduce materialmente la utilidad de la Unidad para el fin que está destinada, o que produce una desviación con respecto a requisitos establecidos, pero que tiene poca incidencia detrimental sobre el uso efectivo o funcionamiento de la Unidad.

4. Clasificación de Unidades Defectuosas

4.1 Unidad defectuosa crítica: es aquella que contiene uno o más defectos críticos y puede contener también de-

fectos mayores y/o menores.

- 4.2 Unidad defectuosa mayor: es aquélla que contiene uno o más defectos mayores y que puede también contener defectos menores, pero no contiene defectos críticos.
- 4.3 Unidad defectuosa menor: es aquélla que contiene uno o más defectos menores pero que no contiene defectos críticos y/o mayores.

Muestreo para Inspección

- 5.1 Las muestras del tamaño requerido por el Plan de Muestreo serán aleatorias.

A esos efectos, el procedimiento de obtención debe ser tal que cada unidad de producto (Item) tendrá la misma chance de ser incluida en la muestra.

Las unidades se extraerán de posiciones dispersas en la totalidad del lote, con lo cual se asegura que no se tomarán de una misma porción del lote.

Si hay posibilidad de numerar todos los items que integran el lote es recomendable adoptar un procedimiento por sorteo o uso de una Tabla de números al azar.

Cuando el material se entrega acondicionado en cajas, paquetes, etc., se tomará en lo posible el mismo número de unidades de cada caja, paquete, etc.

Este número será el mínimo posible que permite el número de unidades en cada caja o paquete, el número de paquetes y el número de unidades que conforman la muestra.

Se evitará la incidencia de factores subjetivos por parte del funcionario a cargo de la operación.

- 5.1.1 Tratándose de materiales que deben ser sometidos a ensayos, sus muestras serán acondicionadas en cajas o paquetes que se cerrarán y atarán incluyendo un rótulo de identificación firmado por los funcionarios presentes en el acto, sellado y lacrado.

T A B L A ITAMAÑO DE MUESTRAS PARA EXAMEN VISUAL, TACTIL Y DIMENSIONAL DE CUEROS Y ARTICULOS DECUERO MANUFACTURADOS

<u>Tamaño del lote</u>	<u>Tamaño de muestra</u>	<u>Número de Aceptación</u>	<u>Número de Rechazo</u>
50 o menos			
51 a 280	50	0	1
281 500	80	1	2
501 1200	125	2	3
1 201 3200	200	3	4
3 201 10000	315	5	6
10 001 35000	500	7	8
35 001 150000	800	8	9
150 001 500000	1 250	8	9
más de 500000	2 000	12	13

se inspeccionan todas las unidades (100 %)

5.2 Muestreo para Inspección mediante examen visual, dimensional y táctil.

- 5.2.1 Tamaño de las Muestras: si no se indica otra cosa en las Especificaciones Técnicas respectivas, el Número de items que integra la Muestra se ajustará a lo indicado en la Tabla I.
- 5.2.2 Cuando el lote contiene no más de 50 unidades, se practicará una inspección cien por ciento, esto es, cada uno de los artículos que contienen el lote será inspeccionado individualmente y clasificado como "Defectuoso" o "No Defectuoso". Si se verificara la existencia de uno o más artículos defectuosos, estos serán rechazados y devueltos al proveedor a los efectos de su reposición, por otros artículos No Defectuosos. Cumplido ello se aceptará el lote.
- 5.2.3 Si la inspección se realiza sobre muestra, cada uno de los items de la muestra será examinado individualmente y clasificado como "Defectuosos" o "No Defectuosos" y para cada uno de los items defectuosos se anotará el número y tipo de defectos que contiene.
- 5.2.4 Si el número de Defectuosos es igual o menor que el Número de Aceptación se considerará que el lote es aceptable, pero se rechazarán las unidades defectuosas halladas en la muestra, para su reposición.
- 5.2.5 Si entre las unidades defectuosas algunas son del tipo crítico se rechazará el lote aún cuando el número de defectuosos sea igual o inferior al Número de Aceptación.
- 5.2.6 Si el número de defectuosos en la muestra es igual o mayor que el Número de Rechazo, todo el lote será rechazado.
- 5.2.7 Cuando un lote resulte rechazado en base al resultado del examen visual, dimensional y táctil, no será sometido a ensayos físico-mecánicos y/o análisis químico.

5.3 Muestreo para Ensayos Físicos y Químicos de Artículos de Cuero.

5.3.1 La muestra para estos ensayos será seleccionada a partir de la muestra para el examen visual, dimensional y táctil, con las precauciones enunciadas en 5.1, para asegurar el carácter de aleatorio de la misma.

5.3.2 Tamaño de la Muestra: si no se indica otra cosa en las Especificaciones respectivas, el número de unidades de la muestra para ensayos físicos y químicos de artículos manufacturados será el indicado en la Tabla II.

TABLA II

Tamaño del lote	Tamaño de la muestra
50 o menos	2
51 a 500	3
501 a 3 200	5
3 201 o más	8

5.3.3 Los ensayos físicos: se realizarán sobre cada una de las unidades de la Muestra, ajustándose en cuanto a la forma y tamaño de ejemplares de ensayo y técnicas de ensayo, a las prescripciones adoptadas en las respectivas normas IRAM o en su defecto, a los Métodos Oficiales de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Técnicos del Cuero (IULTCS).

Se promediarán los resultados de los ensayos realizados sobre cada uno de los items de la muestra. Si el valor promedio no satisface los límites establecidos en las especificaciones técnicas respectivas, se repetirán los ensayos sobre una nueva muestra de igual tamaño promediándose los resultados obtenidos sobre todas las unidades de las dos muestras.

5.3.4 Los ensayos químicos: se realizarán sobre muestra compuesta, siguiendo las prescripciones de las normas IRAM, para la preparación de muestra y métodos de análisis, o en su defecto, lo estipulado al respecto en los Métodos IULTCS.

5.4 Muestreo para Ensayos Físicos y Químicos de Cueros

5.4.1 Tamaño de la Muestra: si no se indica otra cosa en las especificaciones técnicas del material objeto de la inspección, se extraen 7 unidades de la muestra utilizada para la inspección mediante examen visual, dimensional y táctil.

Las unidades serán seleccionadas al azar teniendo en cuenta las recomendaciones que se consignan en 5.1.

La muestra se acondiciona e identifica según se indicó en 5.1.1 para su envío al ente fiscalizador.

5.4.2 Ensayos Físicos:

5.4.2.1 Cada una de las unidades, será sometida a ensayos físicos, realizándose como mínimo dos ensayos sobre cada unidad para cada propiedad.

La ubicación de la zona de ensayos físicos y métodos de ensayos serán aquellos adoptados por las respectivas Normas IRAM o aquellos indicados en los Métodos Oficiales de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Tecnólogos del Cuero (IULTCS).

Se promediarán los resultados correspondientes a cada unidad muestral, obteniéndose así el valor promedio de la muestra.

Si este valor promedio es igual o superior al límite mínimo, o es igual o inferior al límite máximo (según el caso) establecidos en la Especificación respectiva, se considerará que el lote satisface el requisito particular.

Si el lote resulta rechazado porque no cumple las exigencias de las Especificaciones con respecto a los resultados de Ensayos Físicos, no será sometido a los correspondientes Análisis Químicos.

5.4.3 Análisis Químico

5.4.3.1 Los Análisis Químicos se efectuarán sobre la muestra compuesta en la que estarán representadas todas las unidades de la muestra.

La preparación de la muestra y los métodos de análisis aplicables, serán los especificados en las Normas IRAM, o en su defecto, en los Métodos Oficiales de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Tecnólogos del Cuero (IULTCS).

6. Aceptación del lote

A menos que se indique de otra manera en las Especificaciones Técnicas respectivas, se considerará que el lote satisface las exigencias específicas si se cumplen las siguientes condiciones:

- 1) Si después de examinar el lote o la muestra, según corresponda, el número de unidades defectuosas es menor que el Número de Rechazo y no contiene unidades defectuosas críticas.
- 2) Si los resultados de Ensayos Físicos y Análisis Químicos realizados sobre las unidades de la muestra o muestra compuesta respectivamente, satisfacen los requisitos de la Especificación respectiva.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. Giovambattista H., Dreón J. y Sofía A.- LEMIT-Anales, 2-1975, Serie II, nº 290, 37-84, 1975.

2. Comisión Panamericana de Normas Técnicas - COPANT nº 327-1972. Inspección por Atributos. Planes de muestra única, doble y múltiple, con rechazo (adoptada por IRAM bajo el número 15, 1973).
3. British Standard - BS 6001/1972: Specification of Sampling Procedures and Tables for Inspection by Attributes.
4. British Standard - BS 6000/1972: Guide to the Use of BS 6001.
5. U.S. Government Federal Test Method Standard STD nº 311 Leather Methods of Sampling and Testing. Section 4 Sampling for Inspection.
6. Giovambattista H., Soffía A., Dreón J. y Dominguez D.- Problemática de las Especificaciones sobre Cueros y su Interpretación. Presentado en el V Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Uruguay, diciembre 1976.
7. Davies, O. L.- Métodos Estadísticos Aplicados a la Investigación y a la Producción. 2ª Edición. Aguilar 1965.

APENDICE

TABLA DE NUMEROS AL AZAR

Instrucciones

Se usa la tabla cuando es factible enumerar y marcar todas las unidades de un lote.

Si el lote contiene 200 unidades y hay que extraer 50 unidades, se utilizarán sólo 3 cifras de cada número.

Se puede empezar a usar la tabla a partir de un número en cualquier columna y filas elegidas al azar. Por ejemplo, Parte I, fila 11, Columna 4. Se seleccionan entonces las unidades números 026, 103, 190, 021, 112.....etc., hasta completar 50 unidades. Los números 603, 798, 772, etc., se omiten porque son mayores de 200.

P A R T E I

0110	9140	2804	8046	7142	6277	6210	8627	3209	6845
5327	3946	6289	6117	0060	2827	6546	2738	8760	6604
5373	8259	4956	8185	0135	8640	7410	6335	0831	2772
9244	9452	8324	8062	9817	9853	7479	9559	4264	6919
4148	3948	5399	8687	3568	4046	4558	0705	5075	4440
2403	4351	8240	3554	3568	4701	7494	6036	7735	4082
1828	1956	1646	1370	9096	0738	8015	0513	6969	0949
7249	9634	4263	4345	0567	1272	5302	3352	7389	9976
7116	9731	2195	3265	9542	2808	1720	4832	2553	7425
6659	8200	4135	6116	3019	6223	7323	0965	8105	4394
2267	0362	5242	0261	7990	8886	0375	7577	8422	5230
9460	9813	8325	6031	1102	2825	4899	1599	1199	0909
2985	3541	6445	7981	8796	9480	2409	9456	7725	0183
4313	0666	2179	1031	7804	8075	8187	6575	0065	2170
6930	5368	4520	7727	2536	4166	7653	0448	2560	4795
8910	3585	5655	1904	0681	6310	0568	3718	3537	8858
8439	1052	5883	9283	1053	5667	0572	0611	0100	5190
4691	6787	4107	5073	8503	6875	7525	8894	7426	0212
1034	1157	5888	0213	2430	7397	7204	6893	7017	7038
7472	4581	3837	8961	7931	6351	1727	9793	2142	0812
2950	7419	6874	1128	5108	7643	7335	5303	2703	8793
1312	7297	3848	4767	5386	7361	2079	3197	8904	4332
8734	4921	6201	5057	9228	9938	5104	6662	1617	2323
2907	0737	8496	7509	9304	7112	5528	2390	7736	0475
1294	4883	2536	2351	5860	0344	2595	4880	5167	5370'

P A R T E II

0430	5819	7017	4512	8081	9198	9786	7388	0704	0138
5632	0752	8287	8178	8552	2264	0658	2336	4912	4268
7960	0067	7837	9890	4490	1619	6766	6148	0370	8322
5138	6660	7759	9633	0924	1094	5103	1371	2874	5400
8615	7292	1010	9987	2993	5116	7876	7215	9714	3906
4968	8420	5016	1391	8711	4118	3881	9840	5843	0751
9228	3232	5804	8004	0773	7886	0146	2400	6957	8968
9657	9617	1073	0469	3564	3799	2784	3815	3611	8362
9270	5743	8129	8655	4769	2900	6421	2788	4858	5335
8206	3008	7396	0340	0524	3384	6518	4268	4988	9096
1562	7953	0607	6254	0132	3860	6630	2865	9750	9397
1528	4342	5173	3322	0026	7513	1743	1299	1340	6470
5697	9273	8609	8442	1780	1961	7221	5630	8036	4029
3186	0656	3248	0341	9308	9853	5129	3956	4717	7594
3275	7697	1415	5573	9661	0016	4090	2384	7698	4588
7931	1949	1739	3437	6157	2128	6026	2268	5247	2987
5956	2912	2698	5721	1703	2321	8880	3288	7420	2121
1866	7901	4279	4715	9741	2674	7148	8392	2497	8018
2673	7071	4948	8100	7842	8208	3256	3217	8331	7256
7824	5427	0957	6076	2914	0336	3466	0631	5249	7289
2251	0864	0373	7808	1256	1144	4152	8262	4998	3315
7661	8813	5810	2612	3237	2829	3133	4833	7826	1897
6651	6718	1088	2972	0673	8440	3154	6962	0199	2604
2917	4989	9207	4484	0916	9129	6517	0889	0137	9055
5970	3582	2346	8356	0780	4899	7204	1042	8795	2435

P A R T E I I I

1564	8048	6359	8802	2860	3546	1117	7357	9945	5739
6022	9676	5768	3388	9918	8897	1119	9441	8934	8555
8418	9906	0019	0550	4223	5586	4842	8786	0855	5650
5948	1652	2545	3981	2102	3523	7419	2359	0381	8437
6945	3629	7351	3502	1760	0550	8874	4599	7809	9474
0370	1165	8035	4415	9812	4312	3524	1382	4732	2303
6702	6457	2270	8611	8479	1419	0835	1866	1307	4211
3740	4722	3002	8020	0182	4451	9389	1730	3394	7094
3833	3356	9025	5749	4780	6042	3829	8458	1339	6948
8683	9747	4719	9403	7863	0701	9245	5960	9257	2588
6794	1732	4809	9473	5893	1154	0067	0899	1184	8630
5054	1532	9498	7702	0544	0087	9602	6259	3807	7276
1733	6560	9758	8586	3263	2532	6668	2888	1404	3887
6609	6263	9160	0600	4304	2784	1089	7321	5618	6172
3970	7716	8807	6123	3748	1036	0516	0607	2710	3700
9504	2769	0534	0758	9824	9536	7825	2985	3824	3449
0668	9636	6001	9372	8746	1579	6102	7990	4226	3429
4364	0606	4355	2395	2070	8915	8461	9820	6811	5873
8875	3041	7183	2261	7210	6072	7128	0825	8081	6815
4221	3391	6695	5986	2416	7979	8106	7759	6379	2101
5066	1454	9642	8675	8767	0582	0410	5515	2697	1575
9138	5003	8633	2670	7575	4021	0391	0118	9493	2291
0975	1836	7629	5636	7824	3916	0542	2614	6567	3015
1049	9925	3408	3029	7244	1766	1013	0221	8496	3801
0682	1343	7454	8600	8598	9953	5773	6482	4439	6708

P A R T E IV

0263	4909	9832	0627	1155	4007	0446	6988	4699	1740
2733	3398	7630	3824	0734	7736	8465	0849	0459	8733
1441	2684	1116	0758	5411	3365	4489	6241	6413	3615
5014	5616	1721	8772	4605	0388	1399	5993	7459	4445
3745	5956	5512	8577	4178	0031	3090	2296	0124	5896
8384	8727	5567	5881	3721	1896	3758	7236	6860	1740
9944	8361	7050	8783	3815	9768	3247	1706	9355	3510
3045	2466	6640	6804	1704	8665	2539	2320	9831	9442
5939	5741	7210	0872	3279	3177	6021	2045	0163	3706
4294	1777	5386	7182	7038	8408	7674	1719	9068	9921
3787	2516	2661	6711	9240	5994	3068	5524	0932	5520
4764	2339	4541	5415	6314	7979	3634	5320	5400	6714
0292	9574	0285	4230	2283	5232	8830	5662	6404	2514
7876	1662	2627	0940	7836	3741	3217	8824	7393	7306
3490	3071	2967	4922	3658	4333	6452	9149	4420	6091
3670	8960	6477	3671	9318	1317	6355	4982	6815	0814
3665	2357	8144	9663	0990	6155	4520	0294	7504	0223
3792	0557	8489	8446	8082	1122	1181	8142	7119	3200
2618	2204	9433	2527	5744	9330	0721	8866	3695	1081
8972	8829	0962	5597	8834	5857	9800	7375	9209	0630
7305	8852	1688	3571	3393	2990	9488	8883	2476	9136
1794	4551	1262	4845	4039	7760	1565	4745	1178	8370
3179	1304	7767	4769	7373	5195	5013	6894	5734	5852
2930	3828	7172	3188	7487	2191	1225	7770	3999	0006
8418	9627	7048	6243	1176	9393	2252	0377	9798	8648

CURTICION RAPIDA DE CUEROS PARA SUELA EMPLEANDO
EXTRACTO DE QUEBRACHO

Dr. Alberto R. Angelinetti **

Ing. Carlos S. Cantera

Dr. Alberto Sofia ***

Tco. Juan Martínez ****

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT e INTI - La Plata - Argentina. Trabajo presentado al XV Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Tecnólogos del Cuero, Hamburgo, Setiembre 1977.
- ** Jefe Area Planta Experimental de Curtiduría del CITEC.
- *** Director del CITEC - Carrera del Investigador Científico (CONICET).
- **** Becario de la Organización de los Estados Americanos (OEA).

INTRODUCCION

El curtido en seco en fulón con extractos atomizados es un procedimiento que reviste sumo interés ya que permite obtener una suela de calidad en corto tiempo. No obstante, involucra dificultades que no están presentes en los curtidos en baño empleando piletas y fulones, motivo por el cual el tratamiento previo de la piel para lograr su óptimo acondicionamiento tiene clara importancia.

Los principales problemas que presenta este tipo de curtición son los siguientes:

1) Durante el curtido en fulón en seco, se elimina de la piel aproximadamente un 25 % de agua, lo que equivale a que al final del proceso quedará una cierta cantidad de licor residual en el fulón. Como al completarse cualquier curtido debiera existir un cierto equilibrio entre el licor externo e interno, el licor residual deberá ser necesariamente rico en material curtiente. Por lo tanto, cuanto mayor sea el volumen residual, mayor será la pérdida de taninos al completarse el curtido y mayor el contenido de polifenoles en las aguas residuales.

2) Acentuamiento de arrugas naturales de la piel y graneado de la misma, originado por la intensa acción mecánica.

Estos problemas pueden atenuarse por el tratamiento previo de la piel con sales de cromo, curtientes sintéticos o con sulfato de sodio anhidro, este último de reciente aplicación.

Este tratamiento previo o precurtido producirá en la piel una pérdida de agua y por lo tanto al iniciar la curtición vegetal, el volumen del licor residual será menor e inferior la cantidad de taninos que se pierdan.

En esencia, la protección de la piel dependerá de una completa penetración de la misma por el agente precurtiente que prevendrá el severo efecto deshidratante de los extractos vegetales atomizados.

De los agentes precurtientes enunciados precedentemente el más atrayente es sin duda el sulfato de sodio anhidro por la gran disponibilidad y bajo costo del mismo.

Atkinson ha trabajado con sulfato de sodio anhidro como agente acondicionante para el curtido en fulón en seco con extracto de mimosa como agente curtiente (1, 2, 3).

Sin embargo, la bibliografía consultada no suministra resultados concretos sobre la utilización de extracto de quebracho como curtiente de pieles tratadas con sulfato de sodio anhidro. En vista de lo expuesto, se han ejecutado en el CITEC experiencias para estudiar el comportamiento de dicho extracto frente a pieles pretratadas con la sal anhidra, que se informan en el presente trabajo.

DESARROLLO DEL TRABAJO

Experiencia 1

Se estudió la aplicación del extracto de quebracho soluble sobre pieles desescaladas, piqueladas, y acondicionadas con sulfato de sodio anhidro.

Se trabajó en escala de laboratorio (fulones de 0,35 m por 0,70 m) ajustando la etapa de ribera, la acidificación, y el tratamiento con la sal anhidra previo al curtido.

Al cabo de varias pruebas se logró optimizar el proceso, lo que se tradujo en una adecuada penetración del sulfato de sodio anhidro y por ende del curtiente.

A continuación se dan los lineamientos generales del proceso que brindó los mejores resultados.

Remojo: 24 horas (se trabajaron pieles saladas secas).

Pelambre-apelambrado: En un tiempo total de 48 horas.

Primeras 24 horas con $\text{SNa}_2\text{-SHNa-Ca(OH)}_2$. Segunda jornada en calero con Ca(OH)_2 .

Descarnado: al finalizar el calero.

Lavado: 100 % agua 25-30°C, cuatro veces, incorporando en el último lavado 0,2 % de HCl.

Desencalado: 100 % agua (35°C); 2,5 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 1 % NaSO_3H . Tiempo total 3 horas. Reacción neutra a la fenolftaleína. Escurrido y lavado.

Piquelado: 6 % NaCl; 0,8 % ácido fórmico; 0,8 % ácido sulfúrico. Tiempo total 3 horas. Color del corte: amarillo con verde de bromocresol. pH final del baño de piquelado 3,3. Escurrir muy bien las pieles.

Acondicionado: 10 % sulfato de sodio anhidro. Tiempo total de fulonado (10 r.p.m.): 7 horas. pH final del baño: 3,9. Penetración total de la sal anhidra controlada por observación del cambio operado en la estructura fibrosa de la piel.

Curtido: Pieles bien escurridas. 15 % extracto de quebracho soluble (agregado en 3 veces). 0,5 % NaSO_3H . Temperatura 35°C, mantenida. A las 3 horas de movimiento se incorporó 50 % de agua a 40°C y 1 % de aceite sulfonado. Tiempo total de fulonado (10 r.p.m.): 12 horas (hasta penetración completa del curtiente).

Lavado: Una vez penetrado el curtiente se elimina el exceso de sales con tres lavados (100 % agua a 40°C en cada uno de ellos).

Experiencia 2

Se estudió la aplicación del extracto de quebracho soluble sobre pieles desencaladas, piqueladas y acondicionadas en una sola etapa.

Se trabajó en escala de laboratorio optimizando la acción del sulfato de sodio anhidro mezclado con un sulfato ácido de sodio para lograr simultáneamente los efectos que en la experiencia 1 se llevaron a cabo en tres etapas.

Se dan a continuación los lineamientos generales del proceso simplificado que brindó los mejores resultados.

Remojo, pelambre, apelmbrado, descarnado y lavado: En

TABLA I. RESULTADOS DE LOS CUEROS OBTENIDOS DE LA EXPERIENCIA 3

Propiedad	Desencalado-piquelado y acondicionado en 3 etapas *	Desencalado-piquelado y acondicionado en 1 etapa *
1. Resistencia a la tracción (kg/cm ²)..	314	300
2. Índice de cuarteadura.....	38	37
3. Absorción de agua (Kubelka):		
A la hora (%).....	25	21
A las 24 horas (%).....	41	37
4. Equipo Bally Permeometer:		
Tiempo de penetración (min).....	120	150
Absorción de agua:		
Al tiempo de penetración (%)...	20	21
A la hora (%).....	16	17
A las dos horas (%).....	20	20
A las tres horas (%).....	23	24
5. Grado de curtido.....	74	79
6. Materias hidrosolubles (22°C), %...	17	17
7. pH.....	3,6	3,6
8. Rendimiento en peso:		
Seco/tripa x 100.....	71	73
Seco/salado x 100.....	77	80
9. Espesor (mm).....	5,0	5,1

*. Valores promedio de 12 unidades.

un todo similar a la Experiencia 1.

Desencalado, piquelado y acondicionado: Sobre pieles bien escurridas, 7 % de sulfato de sodio anhidro. Rotar 30'. Adicionar 3 % de SO_4HNa en 3 veces (una cada 30'). Tiempo total de fulonado 12 horas.

Curtido: En un todo similar a la Experiencia 1.

Experiencia 3

Se estudió en escala de planta piloto la elaboración de cuero para suela según los dos sistemas desarrollados (experiencias 1 y 2).

Se procesaron 12 pieles vacunas (24 mitades en fulones de 2 metros de diámetro por 1 metro de ancho).

Las mitades izquierdas fueron desencaladas, piqueladas y acondicionadas según la técnica empleada en la experiencia 1, y las mitades derechas según la técnica desarrollada en la experiencia 2.

Las veinticuatro mitades fueron luego curtidas como en las experiencias citadas y luego de 24 horas de caballete, recurtidas con un 25 % de extracto de quebracho soluble. Se hizo rodar 18 horas a una temperatura de 32-35°C, al cabo de las cuales se adicionó 5 % de extracto de quebracho "ordinary" (atomizado) rotando el fulón 6 horas más.

Luego de escurrirlos, los cueros fueron terminados en forma convencional en lo atinente al blanqueo, carga, engrase, secado y cilindrado.

DETERMINACIONES REALIZADAS

Sobre los cueros para suela obtenidos en la experiencia 3 se ejecutaron las siguientes evaluaciones:

Ensayos físico-mecánicos

1. Resistencia a la tracción
2. Índice de cuarteadura

3. Absorción de agua (Kubelka), a la hora y a las 24 horas
4. Equipo Bally Permeometer, tiempo de penetración y absorción de agua (al tiempo de penetración; 1, 2 y 3 horas)

Análisis químicos

1. Grado de curtido
2. Valor de pH

Además, fue calculado el rendimiento en peso, seco/tri-
pa (%) y seco/salado (%).

RESULTADOS OBTENIDOS

En la tabla I se informan los resultados promedio obtenidos para ambos tipos de suelas.

Del análisis de los mismos queda en evidencia que se ha obtenido un cuero para suela de buena calidad por ambos sistemas. No obstante, cabe señalar que las suelas obtenidas por el proceso de desencalado, piquelado y acondicionado en una sola etapa evidenciaron mejores propiedades finales. De igual modo, si bien se observó sólo un ligero graneado en ambos tratamientos, éste era más acentuado en los cueros provenientes del proceso en tres etapas.

Sin lugar a duda, ha quedado demostrada la factibilidad de aplicar el extracto de quebracho soluble a pieles preacondicionadas con sulfato de sodio anhidro.

Además, el proceso de desencalado, piquelado y acondicionado en una sola etapa empleando una mezcla de sulfato de sodio anhidro y sulfato ácido de sodio, muestra ventajas sobre el proceso anterior.

En efecto, el volumen y la calidad del efluente final fueron reducidos y mejorados respectivamente, gracias a una merma en el volumen de aguas de lavado y en la cantidad de sales empleadas en los procesos de desencalado y piquelado

de la piel.

El proceso descrito en el presente trabajo involucra además, una tecnología que bien puede asemejarse a un curtido cromo tradicional, más aún si consideramos que los tiempos que hemos necesitado para alcanzar adecuadas penetraciones de materiales precurtientes y curtientes deberán acortarse al aumentar la acción mecánica por un cambio a escala industrial.

BIBLIOGRAFIA

1. Atkinson, J. H. y A. Cutting.- I.U.L.T.C.S., Scheveningen, Agosto 1963.
2. Atkinson, J. H. y F. Scowcroft.-I.U.L.T.C.S., Vienna, Septiembre 1973.
3. Atkinson, J. H. y F. Scowcroft.-I.U.L.T.C.S., Barcelona, Septiembre 1975.

**RELACION DE LA FIRMEZA DE FLOR DEL CUERO CON EL MODULO
DE ELASTICIDAD DE SUS CAPAS FLOR Y CORIUM ***

Lic. Jorge A. Vergara **

Dr. Alberto Sofía ***

Tco. José H. Van Dyck ****

Lic. Víctor D. Vera *****

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT e INTI, La Plata, Argentina. Trabajo presentado al XV Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Tecnólogos del Cuero, Hamburgo, setiembre 1977.
- ** Jefe del Sector Macromoléculas del CITEC.
- *** Director del CITEC. Miembro de la Carrera del Investigador Científico (CONICET).
- **** Becario de la Organización de los Estados Americanos (OEA).
- ***** Jefe del Area Investigación y Desarrollo del CITEC.

INTRODUCCION

En los trabajos previos (1 a 13) hemos estudiado el comportamiento de algunas emulsiones acrílicas impregnadas comerciales y señalado causas que pueden provocar variaciones en determinadas propiedades del cuero. Nos hemos también permitido efectuar ciertas disquisiciones con respecto al mecanismo involucrado en la firmeza de la flor del cuero (break) en base a resultados propios y sobre las teorías que sustentan otros autores respecto a la mejora del break por aplicación de impregnantes poliméricos.

El objetivo de este trabajo es obtener nuevos conocimientos sobre el proceso de impregnación analizando la influencia que tiene el tipo de polímero empleado sobre el aumento del break del cuero y su relación con otras propiedades del mismo.

En este caso no podemos emplear emulsiones comerciales puesto que ello requeriría disponer de una gama variada de polímeros impregnantes de diferentes propiedades fisicoquímicas manteniendo constantes otras características del polímero y de la emulsión en sí misma. Por ello, sintetizamos en el CITEC los impregnantes acrílicos a utilizar en el estudio.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Impregnantes

Se elaboraron en el CITEC cuatro emulsiones de homopolímeros acrílicos diferentes con el objeto de obtener una gama de temperatura de transición vítrea (T_g) y módulos elásticos.

La tabla I consigna para cada emulsión sintetizada su composición monomérica y temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero.

Se utilizó el método de adición demorada para la polimerización de los distintos monómeros. El emulsivo empleado consistió en una mezcla de 3 por ciento de lauril sulfato de sodio y 2 por ciento de Tritón X-405 (porcentajes referidos al peso de monómero). Como iniciador se usó 0,4 por ciento de persulfato de potasio, y como activador 0,1 por ciento de metabisulfito de potasio, porcentajes también referidos a peso de monómero.

La polimerización se efectuó en un reactor de vidrio bajo atmósfera inerte (N₂), al cual se adicionó, en una primera etapa, agua y metabisulfito de sodio y elevó la temperatura hasta alcanzar los 65°C, que se mantuvo durante la reacción.

A dicha temperatura se comenzó la adición lenta de los componentes. El emulsivo con el iniciador por un lado y el monómero correspondiente por otro. Esta adición se completó en una hora y media y luego se agregó una cantidad adicional de persulfato de potasio y metabisulfito de potasio, equivalente al 1 por ciento de la utilizada al comienzo de la reacción.

Prolongada la misma por espacio de 15 minutos, de forma de agotar el monómero que no hubiera reaccionado, se elevó la temperatura hasta los 85°C y se mantuvo 30 minutos.

Cada emulsión resultante se enfrió a temperatura ambiente y filtró.

Cuero y aplicación del impregnante

Se utilizaron cueros vacunos curtidos al cromo, recurtidos al vegetal, flor corregida, provenientes de una curtiembre local. Este material fue dividido en trozos según un diseño de cuadrados latino, existiendo cueros controles que no recibieron impregnación.

Cada una de las emulsiones acrílicas impregnantes elaboradas fue formulada al 10 por ciento de sólidos con 4 por ciento de Tritón X-100, 20 por ciento de alcohol etílico y agua.

Los impregnantes así obtenidos se aplicaron a los correspondientes trozos de cuero a razón de 30 g/pie² (322 g/pie²) mediante felpa.

Los cueros luego se secaron a 40°C durante 1 hora y acondicionó convenientemente (14) a los efectos de evaluar diver-

T A B L A I

COMPOSICION DE LAS EMULSIONES

Emulsión	Monómero polimerizado	Tg (°C)
CITEC 1	Acrilato de Etilo	- 23
CITEC 2	Acrilato de Butilo	- 70
CITEC 3	Metaacrilato de Metilo	105
CITEC 4	Acrilato de Metilo	3

T A B L A II

BREAK (0 = malo; 10 = muy bueno)

(Score correspondiente al cuero control = 5,0)

Resina	Break del cuero impregnado	Aumento de Break respecto al control
CITEC 1	8,5	3,5
CITEC 2	7,8	2,8
CITEC 3	8,5	3,5
CITEC 4	10,0	5,0

Las propiedades.

ENSAYOS Y RESULTADOS

Firmeza de la Flor del Cuero (Break)

El break o soltura de flor se evaluó subjetivamente, antes y después del proceso de impregnación, doblando al cuero en la palma de la mano con su lado flor hacia adentro y ordenándolo según una escala 0 a 10, donde los valores más altos representan muy buena firmeza de flor.

La tabla II exhibe los resultados de esta evaluación del break.

Rigidez

Fue evaluada subjetivamente antes y luego de impregnar los cueros, doblandolos en la palma de la mano con su flor hacia el interior y ordenándolos en seis grupos (0 a 5). Los valores más elevados indicando una mayor rigidez. En la tabla III se consignan los resultados obtenidos para cada resina impregnante en estudio y los incrementos operados con respecto al cuero control sin impregnar.

Módulo Elástico

El módulo elástico del cuero fue medido mediante un dinamómetro INSTRON, graficando la deformación versus el esfuerzo.

Este ensayo se practicó sobre probetas duplicadas de cueros controles e impregnados, y sus respectivas capas flor y corium obtenidas por hendido de dichos cueros al nivel de las raíces de los pelos mediante un equipo Fortuna.

La tabla IV exhibe los valores de módulos elásticos de los cueros impregnados medidos a 2 por ciento de deformación y su incremento respecto al cuero control.

T A B L A III

RIGIDEZ (0 = muy flexible; 5 = muy rígido)
(Score correspondiente al cuero control = 2,0)

Resina	Rigidez cuero impregnado	Aumento rigidez sobre control
CITEC 1	4,8	2,8
CITEC 2	4,2	2,2
CITEC 3	4,6	2,6
CITEC 4	4,8	2,8

T A B L A IV

MODULO ELASTICO DEL CUERO IMPREGNADO MEDIDO AL 2 POR CIENTO DE DEFORMACION (g/mm^2)

(Módulo del cuero control = 1.444 g/mm^2)

Resina	Módulo del Cuero impregnado	Aumento del Módulo respecto control
CITEC 1	2.504	1.060
CITEC 2	2.381	937
CITEC 3	2.406	962
CITEC 4	2.517	1.073

En la tabla V se muestran ahora los módulos elásticos a igual deformación de las capas flor y corium de tales cueros impregnados. En ambas tablas se indican la resina impregnante empleada.

Conclusiones

De la tabla II es fácil detectar que el mayor incremento de break lo provocó la resina CITEC 4 (acrilato de metilo), seguida por las resinas CITEC 1 y 2 (acrilato de etilo y metaacrilato de metilo respectivamente). El menor aumento de break correspondió a los cueros impregnados con la resina CITEC 2 (acrilato de butilo).

Con respecto a la rigidez del cuero (tabla III) se observa que cuando se aplicó un polímero formador de película (emulsiones CITEC 1, 2 y 4), aumenta al incrementarse la dureza de dichos polímeros. Sin embargo, cuando se aplicó un polímero que no forma película (emulsión CITEC 3), bajo las condiciones de impregnación del cuero (temperatura y presión), la rigidez de dicho cuero no puede deducirse a partir de la dureza del polímero.

De esta forma, la resina CITEC 3, a base de metaacrilato de metilo, otorgó al cuero un menor aumento de rigidez que la CITEC 1 a base de acrilato de etilo, a pesar de la gran diferencia existente entre las temperaturas de transición vítrea de ambos polímeros (tabla I).

Estos resultados coinciden con las comprobaciones que al respecto cita Zurabjan en un minucioso estudio (15).

Así mismo, la ordenación de resultados de las mediciones del módulo elástico del cuero entero (tabla II y IV) coincide con aquella correspondiente a la medición subjetiva de la rigidez, hecho que ya señaláramos en un estudio previo (3).

Pero en verdad, el punto importante y objetivo fundamental de este trabajo, es la variación relativa (ΔRM) que se provoca en el valor de los módulos elásticos de las capas flor y carne del cuero impregnado con respecto a igual relación de valores del cuero control no impregnado, que se expresa mediante la ecuación:

T A B L A V

MODULOS ELASTICOS DE LAS CAPAS FLOR Y CORIUM DEL CUERO IMPREGNADO MEDIDOS AL 2 POR CIENTO DE DEFORMACION
(g/mm²)

(Módulos del cuero control, capa flor = 6074
y capa corium = 414)

Resina	Módulos	
	Capa flor	Capa corium
CITEC 1	8.021	224
CITEC 2	6.857	241
CITEC 3	6.619	194
CITEC 4	11.006	214

T A B L A VI

VARIACION DE LA RELACION DE LOS MODULOS ELASTICOS DE LAS CAPAS FLOR Y CORIUM DEL CUERO IMPREGNADO CON RESPECTO AL CUERO CONTROL (Δ RM) E INCREMENTO DE BREAK OBTENIDO CON CADA RESINA EN ESTUDIO

Resina	Δ RM	Incremento de Break
CITEC 1	21,1	3,5
CITEC 2	13,8	2,8
CITEC 3	19,4	3,5
CITEC 4	36,8	5,0

$$\Delta RM = \left(\frac{MF}{MC} \right)_{\text{impregnado}} - \left(\frac{MF}{MC} \right)_{\text{control}}$$

donde: MF = módulo elástico de la capa flor
 MC = módulo elástico de la capa corium

En la tabla VI se consignan los valores de estas relaciones para las resinas en examen y los incrementos de break producidos en el cuero impregnado.

De dicha tabla se aprecia la importancia de la diferencia de relaciones de módulos elásticos. Ward (16) intentó infructuosamente establecer una correlación semejante entre las deformaciones a baja carga de la capa flor y capa corium y el break del cuero.

Nosotros no pretendemos desmentir esos resultados de Ward, pero sí debemos señalar que este autor comparó distintos tipos de cueros, en número relativamente restringido.

Tampoco establecemos en este estudio que un cuero debe exhibir una alta relación MF/MC para que su break sea bueno, pero sí que por impregnación con una emulsión acrílica se produce una variación de dicha relación con respecto al cuero control no impregnado y que cuando mayor es esta diferencia de relaciones (ΔRM) mayor es el aumento de la firmeza de la flor del cuero.

Esta conclusión está por otra parte de acuerdo con la hipótesis del mecanismo del break del cuero que adelantáramos en un estudio previo (11). Naturalmente, atento a nuestra teoría, el ΔRM no es el único factor a tener en cuenta en el mejoramiento del break, también juegan un rol importante la ligazón entre las capas flor y corium del cuero, el ángulo de tejido, etc.

Finalmente, quedaría por estudiar si la correlación hallada es válida para cueros vacunos de diferente fabricación.

COMENTARIO FINAL

Los resultados obtenidos en este trabajo pueden resumir-

se del siguiente modo:

1. El break del cuero aumentó en el siguiente orden de las resinas aplicadas: acrilato de butilo < acrilato etilo = metaacrilato de metilo < acrilato de metilo.

2. La rigidez del cuero impregnado aumentó en un orden similar al señalado para su firmeza de flor (break).

3. La resina de metaacrilato de metilo ($T_g = 105^{\circ}\text{C}$) otorgó menor rigidez al cuero que aquella de acrilato de metilo ($T_g = 3^{\circ}\text{C}$).

4. Cuando se aplican polímeros formadores de películas el módulo elástico del cuero aumenta según el siguiente ordenamiento de las resinas: acrilato de butilo < acrilato etilo < acrilato de metilo.

5. Se correlacionó el aumento de break por impregnación con la diferencia existente entre las relaciones de módulos de capa flor y corium para cuero impregnado y control original (ΔRM).

BIBLIOGRAFIA

1. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- J. Soc. Leather Trades Chem., 56, 271, 1972.
2. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- J. Soc. Leather Trades Chem., 56, 299, 1972.
3. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 15, 33, 1972.
4. Sofía A., Vera V. D., Matamala L. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 14, 89, 1973.
5. Sofía A., Vera V. D., Sherffel O. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 14, 106, 1973.
6. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 14, 53, 1973.
7. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Arg.

- Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 14, 20, 1975.
8. Vera V. D., Sofía A., Vergara J. A. y Egüen D.- LEMIT-ANALES, 1-1975, Serie II, nº 228, 99-110, 1975.
 9. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 15, 111, 1974.
 10. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- LEMIT-ANALES, 2-1975, Serie II, nº 228, 1/13, 1975.
 11. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Química Española Ind. Cuero, 57 (4), 106-117, 1976. LEMIT-ANALES, 2-1976, Serie II, nº 316, 19/39, 1976.
 12. Vergara J. A., Sofía A. y Vera V. D.- LEMIT-ANALES, 2-1976, Serie II, nº 321, 101/155, 1976.
 13. Vergara J. A. y Sofía A.- Memorias 5º Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Uruguay, diciembre 1976.
 14. Método I.U.P./5.- Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Tecnólogos del Cuero (IULCTS).
 15. Zurabjan K. M.- Das Leder 21, 17, 1970.
 16. Ward A. G. y Brooks F. W.- J. Soc. Leather Trades Chem., 51, 199 (1967).

CUEROS DE GUANACO ADULTO
I. PRODUCCION Y APLICACION*

Dr. Alberto R. Angelinetti**

Tco. Daniel L. Egüen

Dr. Alberto Sofía***

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT e INTI, La Plata. Argentina. Trabajo presentado al 1er. Encuentro Nacional del Guanaco, S. C. de Bariloche, junio 1977.
- ** Jefe Area Planta Experimental de Curtiduría del CITEC.
- *** Director del CITEC. Carrera del Investigador Científico (CONICET).

INTRODUCCION

Este trabajo forma parte de un "Estudio Integral del Guanaco en la Provincia de Río Negro", generado por la Dirección de Ganadería del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Minería de dicha provincia y en el cual intervienen: el citado Ministerio a través de varios Departamentos y Servicios, el Departamento de Biología del Centro de Investigaciones Científicas de la Provincia de Río Negro, la Dirección Nacional de Fauna Silvestre de la Secretaría de Recursos Naturales y Ambiente Humano de la Nación, el Laboratorio de Tecnología Lanar de la Universidad Nacional del Sur, la Facultad de Ciencias Veterinarias de la Universidad Nacional de Rosario, el Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por el LEMIT e INTI, y diez organismos e instituciones nacionales y provinciales que colaboran en tareas de muestreo y asesoramiento.

El objetivo del citado estudio integral es otorgarle al guanaco (*Lama guanicoe*) la importancia que merece como recurso natural renovable y lograr un uso racional del mismo que evite además la extinción de esta especie.

Actualmente es un recurso desaprovechado porque solamente existe interés por la piel del guanaco muy joven, lo que incide también negativamente en los esfuerzos para preservar la especie.

Con respecto al guanaco salvaje adulto cabe señalar que presenta una serie de ventajas que lo ubica en muy buena posición en comparación con algunos animales domésticos. Además, está muy bien adaptado al medio, bastándole pocas pasturas y agua para satisfacer sus necesidades energéticas, lo que no sucede con el ovino en las zonas más inhóspitas de la Provincia de Río Negro. En las épocas de sequía se observa gran mortandad de ovinos, mientras que es mucho menos elevada en el caso de los guanacos.

Las metas parciales del proyecto involucran examinar:

- Rendimiento económico del guanaco adulto.

- Clínica, parasitología, etc.
- Domesticación.
- Ubicación del nivel trófico.
- Aspectos ecológicos.

La meta Rendimiento Económico estudia las materias primas que derivan de la especie, sus productos y subproductos industriales, mercado, etc.

Las materias primas actualmente en investigación son:

- Lana
- Carne
- Cuero

Este último rubro es el que ha encarado el CITEC y se han previsto para el mismo dos etapas. En la primera, objetivo del presente informe, se estudia la factibilidad de utilizar la piel de guanaco adulto para elaborar cueros destinados a vestimenta y empeine de calzado. La segunda etapa prevé la evaluación de las propiedades de cueros procedentes de guanacos de diferente edad.

ANTECEDENTES

La búsqueda de antecedentes sólo permitió detectar un informe que el señor J. E. Richelet elevara en 1925 a los Ministerios de Guerra y Agricultura de la Nación. En el mismo se destacaba que el cuero de guanaco debía considerarse como muy apto para la confección de calzado por su elevada resistencia.

Sin embargo, no se indicaba método de elaboración del citado cuero.

Completando dicho informe, el autor envió al Ministro de Guerra de esa época un par de polainas que confeccionara con cuero de guanaco, las que fueron ensayadas por la sección Vestuarios del Ejército Argentino con un informe positivo. También en este caso no se disponen de los datos obtenidos en dichos ensayos.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

De acuerdo a lo solicitado por el CITEC para ejecutar este estudio, la Dirección de Ganadería del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Minería de la Provincia de Río Negro, suministró pieles secas de guanaco adulto.

Con las mismas se efectuaron varias pruebas en escala de laboratorio con el objeto de determinar el proceso standard de transformación en cuero a ejecutarse en escala piloto, el cual se detalla a continuación:

Remojo

300 % de agua a 20°C

1 g/litro de pentaclorofenato de sodio

18 horas en fulón detenido. Al cabo de las mismas se dio movimiento al fulón por espacio de 1 hora, y luego se evacuó el baño, sustituyéndolo por un nuevo agregado de agua y pentaclorofenato de sodio. En esta ocasión, el fulón estuvo en movimiento 30 minutos cada 2 horas de detención.

Tiempo total 18 horas

Depilado (Pelambre)

Se efectuó a "bandera" con SNa_2 , Ca(OH)_2 y caolín. Tiempo de apelmbrado 18 horas. Luego se deslanaron las pieles y lavó con 300 % de agua a 30°C durante 10 minutos.

Calero

Estático con 300 % agua a 20°C

3 % Ca(OH)_2

Tiempo: 18 horas

Lavado

300 % agua a 30°C, durante 10 minutos

Descarnado

Lavado

300 % agua a 30°C, durante 20 minutos. Se escurrieron las pieles antes del desencalado

Desencalado

En fulón con:

100 % agua a 35°C

1,5 % $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$

0,5 humectante no iónico

Tiempo: 40 minutos

Lavado

300 % agua a 20°C, durante 20 minutos

Piquelado

80 % agua a 20°C

8 % cloruro de sodio

Rotación en fulón por espacio de 10 minutos

1 % formiato de calcio

Rotación en fulón por 10 minutos

2,5 % ácido sulfúrico

Rotación: 3 horas

pH final del baño: 3,3

Curtido

80 % agua a 20°C

3 % cloruro de sodio

Rotación: 5 minutos

10 % sulfato básico de cromo

Rotación: 2 horas

2 % bicarbonato de sodio adicionado en un período de 2 horas

Rotación : 5 horas más

pH final del baño: 3,7

Lavado

300 % agua a 25°C, 15 minutos
Luego se dejaron reposar los cueros en caballete por espacio de 48 horas y rebajaron a máquina a un espesor de 0,8 mm

Recurtido

100 % agua a 30°C
3 % sulfato básico de cromo
Rotación: 1 hora
1 % formiato de sodio
Rotación: 30 minutos
pH del baño: 4,4
Lavado con agua: 100 % a 25°C, durante 10 minutos
Luego adición de:
100 % agua a 40°C
1,5 % formiato de sodio
0,5 % bicarbonato de sodio
Rotación: 45 minutos
pH del baño: 5,6
Lavado con 100 % de agua a 25°C, 10 minutos
200 % de agua a 60°C
3 % recurtiendo resínico
Rotación: 45 minutos
0,3 % ácido fórmico
Rotación: 20 minutos
Lavado con 100 % de agua a 25°C, 10 minutos y escurrido en caballete

Tintura y Engrase

300 % agua a 50°C
1 % amoníaco
Rotación: 10 puntos
6 % colorante aniónico
Rotación: 30 minutos
3 % aceite sulfatado
1 % aceite sulfitado
1 % aceite de patas crudo
Rotación: 45 minutos
0,6 % ácido fórmico

Rotación: 20 minutos

pH del baño: 4,2

Luego los cueros se escurrieron, dejaron reposar en cabellete y secaron al aire.

La mitad de ellos se trataron mecánicamente con el objeto de destinarlos a la confección de vestimenta (cuero gamuzado) y la otra mitad, se terminó con formulaciones poliméricas (sin desflorar) para su uso en empeine de calzados.

RESULTADOS

Cuero de guanaco adulto gamuzado

Los cueros obtenidos exhibieron propiedades subjetivas (plenitud, blandura, felpa corta, rasa y cerrada, etc.) que los ubicaron al respecto en un buen nivel de calidad, que incluso supera a la de los cueros similares caprinos. Sin embargo, la superficie gamuzada presenta una elevada densidad de venas que desmerece al material para su empleo en la confección de vestimenta.

Cuero de guanaco adulto para empeine de calzado

Estos cueros arrojaron los siguientes resultados (valores promedio del ensayo de 5 cueros): espesor IUP/4: 0,8 mm; resistencia al desgarramiento IUP/8: 7,5 kg; resistencia a la tracción IUP/6: 338 kg/cm²; alargamiento a la rotura por tracción IUP/6: 60 %; distensión de la flor a la rotura IUP/9: 8,8 mm.

Asimismo, con dichos cueros se confeccionó calzado para dama, informando el fabricante del mismo su conformidad con el comportamiento del cuero durante la manufactura del calzado, habiéndose incluso utilizado los flancos del citado cuero como forro de los tacos.

COMENTARIO FINAL

Los resultados consignados precedentemente indican que la piel de guanaco adulto es una materia prima valiosa para la elaboración de cuero para empeine de calzado. En efecto, el cuero resultante se caracterizó por su elevada resistencia mecánica y adaptabilidad en la manufactura de calzado.

Por lo tanto, del punto de vista del cuero se abren muy buenas perspectivas para la explotación del guanaco adulto.

Asimismo, estos primeros resultados alientan la prosecución del estudio prevista en un segundo capítulo dedicado a las propiedades del cuero emergente de pieles procedentes de animales de diferente edad.

PROBLEMATICA DE LAS ESPECIFICACIONES SOBRE
CUEROS Y DE SU INTERPRETACION*

Dr. Humberto Giovambattista**

Dr. Alberto Soffa***

Lic. Jorge R. Dreón

Ing. Qco. Daniel Domínguez

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC) promovido por LEMIT e INTI. La Plata. Argentina. Trabajo presentado al V Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos del Cuero, Punta del Este, Uruguay, diciembre 1976.
- ** Asesor del CITEC.
- *** Director del CITEC. Carrera del Investigador Científico, CONICET, Argentina.

INTRODUCCION

La interpretación de algunas especificaciones sobre cueros suelen plantear dudas cuando hay que juzgar resultados de análisis o ensayos efectuados sobre una muestra extraída de una partida de material objeto de inspección.

Esto es más frecuente con las especificaciones anexas a órdenes de compra emitidas por firmas foráneas y en ocasiones se solicita opinión al CITEC a los efectos de solucionar diferendos entre las partes interesadas.

En general, la causa de esos desacuerdos se debe a que el documento de especificaciones omite la indicación de como debe procederse para la verificación del cumplimiento de las mismas.

En este trabajo se puntualizan esas omisiones y se proponen algunas soluciones que se analizan del punto de vista de su factibilidad.

Además, se exponen procedimientos a seguir para determinar los valores límites de cada propiedad a incluir en las especificaciones.

ESPECIFICACIONES Y MUESTREO

La verificación del cumplimiento de una especificación por parte de un lote de cueros se hace a través de los resultados de análisis y/o ensayos efectuados sobre una muestra segregada de un lote. No hay otra manera de hacerlo.

La muestra debe ser aleatoria, es decir, las unidades que la integran deben ser extraídas al azar, con un procedimiento tal que, cada una de las unidades del lote deben tener la misma chance de ingresar a la muestra.

Tratándose de una propiedad mecánica, cada uno de las unidades de la muestra es sometida a ensayo y los valores individuales obtenidos son los elementos básicos para verificar

si la propiedad medida satisface o cumple la exigencia de una especificación.

En la práctica uno de los procedimientos más generalizados es utilizar el valor del promedio muestral. Esto es, se calcula la media aritmética de todos los datos individuales y el valor resultante se confronta con el de la especificación y según lo que resulte se adopta una decisión sobre el lote.

Recordemos que un promedio muestral (\bar{x}) es un estimador del verdadero promedio del lote μ y que, como todo estimador, está afectado de cierto grado de incertidumbre debido a las fluctuaciones muestrales.

La medida de esta incertidumbre está dada por los límites de confianza de la media verdadera.

Estos límites de confianza abarcan un intervalo, dentro del cual, con una Probabilidad determinada, se encuentra el valor verdadero del promedio del lote.

Estos límites se calculan mediante las expresiones:

$$\bar{x} \pm U_{\alpha} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

donde:

\bar{x} = promedio muestral

σ = desviación típica entre cueros del lote

n = tamaño de la muestra

U_{α} = valor de la Desviación normal que tiene una Probabilidad α de ser superado.

A manera de ejemplo aclaratorio, podemos suponer un lote de cueros que tiene un valor promedio de resistencia a la tracción igual a 250 kg/cm^2 , y una variación entre cueros definida por una Desviación Típica, $\sigma = 50 \text{ kg/cm}^2$.

Se supone que los valores individuales están referidos a una posición definida, dentro del área de cada piel, y que su distribución de frecuencia, a los fines prácticos, puede considerarse normal. Se puede entonces calcular que aproximadamente el 95 por ciento de los cueros del lote tendrán valores de Resistencia a la Tracción comprendidos entre 150 y 350 kg/cm^2 .

Ahora bien, si del lote antes mencionado se extrae una muestra aleatoria constituida por N cueros, y se efectúa un ensayo de tracción en cada uno de ellos, el promedio muestral estará comprendido, con una Probabilidad del 95 por ciento, entre 200 kg/cm^2 y 500 kg/cm^2 .

En cambio, si el tamaño de la muestra fuera de 16 cueros, esos límites, para la misma Probabilidad, serán de 225 kg/cm^2 y 275 kg/cm^2 .

Resulta entonces evidente que especificación y muestreo son dos circunstancias inseparables y que a los efectos prácticos los valores exigidos en una especificación deben estar referidos a un determinado tamaño de muestra.

En relación con esto, en la práctica se siguen algunos de los siguientes criterios:

Primero: Se prescribe un tamaño constante de muestra. Como ejemplo pueden mencionarse los Métodos Oficiales de ensayos físicos aprobados por la American Leather Chemists' Association, que especifican una muestra de 15 cueros, para cada lote de cueros equivalente a una superficie máxima de 2 325 metros cuadrados (25 000 pie cuadrados).

Segundo: Se adopta un tamaño de muestra que varía con el tamaño del lote según se indica en una tabla inserta en las respectivas Normas IRAM, COPANT, UNIT, etc. para extracción de muestras.

Se recuerda también que en los Métodos Oficiales de la SLTC se indicaba un tamaño de muestra dado por la relación:

$$\sqrt{\frac{N}{2}}$$

donde N es el tamaño del Lote. Esta relación ha sido suprimida actualmente, aunque figura en algunos manuales técnicos y se la aplica en algunos institutos por tradición.

Tercero: No se indica tamaño de muestra. Este es el caso de los Métodos Oficiales de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Técnicos del Cuero (IULTCS). No obstante de que en el método de muestreo, se aclara que no es posible especificar el número de piezas que deben tomarse porque ello depende de varios factores, tales como la exactitud requerida y la variabilidad entre pieles para un ensayo determinado.

Los tamaños muestrales mencionados en los dos primeros casos, no obedecen a consideraciones de orden estadístico, pero del punto de vista formal son útiles, porque con ello se elimina cualquier duda en cuanto a la forma de aplicación de una especificación.

El tercer criterio es deficitario, ya que así no se tiene una guía para resolver los problemas que pueden suscitarse en torno a la interpretación de la especificación.

Una solución racional sería la adopción de un Plan de Muestreo fundado en consideraciones de carácter estadístico, tal como ha sido descrito por los autores en un trabajo anterior (1) en el que se discuten las posibilidades de su aplicación al cuero.

En estos planes, el tamaño de la muestra se determina mediante la relación:

$$n = (U_{\alpha} + U_{\beta})^2 \frac{\sigma^2}{\delta^2} \quad (1)$$

$$\delta = \mu_0 - \mu_1 \quad (2)$$

siendo:

- n : número de cueros que integran la muestra
- μ_0 : promedio verdadero de un lote de cueros que se considera no aceptable
- μ_1 : promedio verdadero de un lote que se considera aceptable
- U_{α} y U_{β} : valores de la desviante normal que corresponden a las probabilidades α y β , respectivamente.
- α y β : probabilidades correspondientes a los errores de primera y segunda clase, respectivamente (riesgo del comprador y del vendedor)
- σ : Desviación Típica (D.T.) entre los cueros de un lote para una propiedad, en la zona de ensayo.

Obtenido el valor de n, se calcula el valor de \bar{X}_0 , mediante:

$$\bar{X}_0 = \mu_0 + U_{\alpha} \sigma \sqrt{n} \quad (3)$$

siendo \bar{x}_0 el valor límite que debe ser superado por el promedio (\bar{x}) obtenido con una muestra aleatoria de n cueros.

Entonces en la especificación debe consignarse el valor límite y el tamaño de la muestra (n).

Si en la fórmula (1) hacemos $\delta/\sigma = D$ esto es, expresamos la diferencia $\mu_0 - \mu_1$ en unidades de Desviación Típica σ , aquélla se transforma en:

$$n = (U_\alpha + U_\beta)^2 / D^2 \quad (4)$$

ecuación de la que se evidencia que el tamaño (n) de muestra crece a medida que disminuye el cuadrado de la diferencia entre las medias verdaderas de los lotes expresadas en unidades de σ que el Plan es capaz de discriminar.

En otras palabras, a igualdad de toda otra condición, el poder discriminativo crece con el tamaño de la muestra.

En la práctica se pueden confeccionar tablas que dan el valor de n para cualquier combinación de α , β y D .

Para un Plan en el que las condiciones son $\mu_0 = 200 \text{ kg/cm}^2$, $\mu_1 = 280 \text{ kg/cm}^2$, $\alpha = 0,05$, $\beta = 0,01$ y $D = 1,6$, se tiene: $n = 7$ y $\bar{x}_0 = 251,6 \text{ kg/cm}^2$.

Entonces, del lote que se va a inspeccionar se extraen 7 unidades al azar y si el promedio muestral es superior a $251,6 \text{ kg/cm}^2$ se acepta el lote. En caso contrario se lo rechaza.

Si el Plan se hace más riguroso, fijando por ejemplo $\alpha = 0,01$ y manteniendo iguales todas las otras condiciones resultará $n = 9,85$ (en la práctica se toman 10 unidades) y $\bar{x}_0 = 256,9 \text{ kg/cm}^2$.

Se podrá objetar que un Plan de esa índole resulta gravoso en razón del número de cueros que se desvalorizan y esto nos lleva a proponer, a manera tentativa, una variante con la que en determinados casos pueden economizarse algunos cueros de la muestra.

Esta variante consiste en aplicar a la muestra, un tratamiento similar al que se sigue en un Procedimiento de Ensayos Secuenciales. (2).

Normalmente, estos procedimientos se aplican directamente

a la inspección de partidas de materiales y lo que aquí se propone es una adaptación de los mismos a una muestra de tamaño reducido.

Cada unidad de la muestra se va ensayando en una secuencia establecida al azar y cada resultado, a medida que se va obteniendo, se adiciona a los registrados previamente.

La suma (T) obtenida después de cada observación, se somete a prueba y según lo que resulte se llega a una de las 3 conclusiones siguientes: 1) se acepta el lote, 2) se lo rechaza y 3) se continúa ensayando más cueros. Para la prueba se utiliza un gráfico (figura 1) en el que se trazan dos líneas paralelas que representan valores límites T_0 y T_1 , en función del número de ensayos acumulados. Estas líneas dividen la superficie del gráfico en 3 zonas; de aceptación, de rechazo y de prosecución de los ensayos.

Los valores de T se van representando en el gráfico y tan pronto como uno de ellos sale de la zona de indefinición se dan por terminadas las pruebas, adoptándose la decisión que corresponda.

Para construir el gráfico se utilizan los mismos datos básicos que se requieren para diseñar el Plan de Muestreo no secuencial tratado previamente, esto es: δ , σ , a y β .

Con esos datos se calculan las ecuaciones de las líneas T_0 y T_1 .

$$T_0 = h_0 + nS \quad (5)$$

$$T_1 = h_1 + nS \quad (6)$$

$$S = \mu_0 + \frac{1}{2} \delta \quad (7)$$

$$h_0 = -b \sigma^2 / \delta \quad (8)$$

$$h_1 = a + \sigma^2 / \delta \quad (9)$$

siendo:

h_0 y h_1 = ordenadas en el origen

S = coeficiente angular de las rectas

DIAGRAMA SECUENCIAL

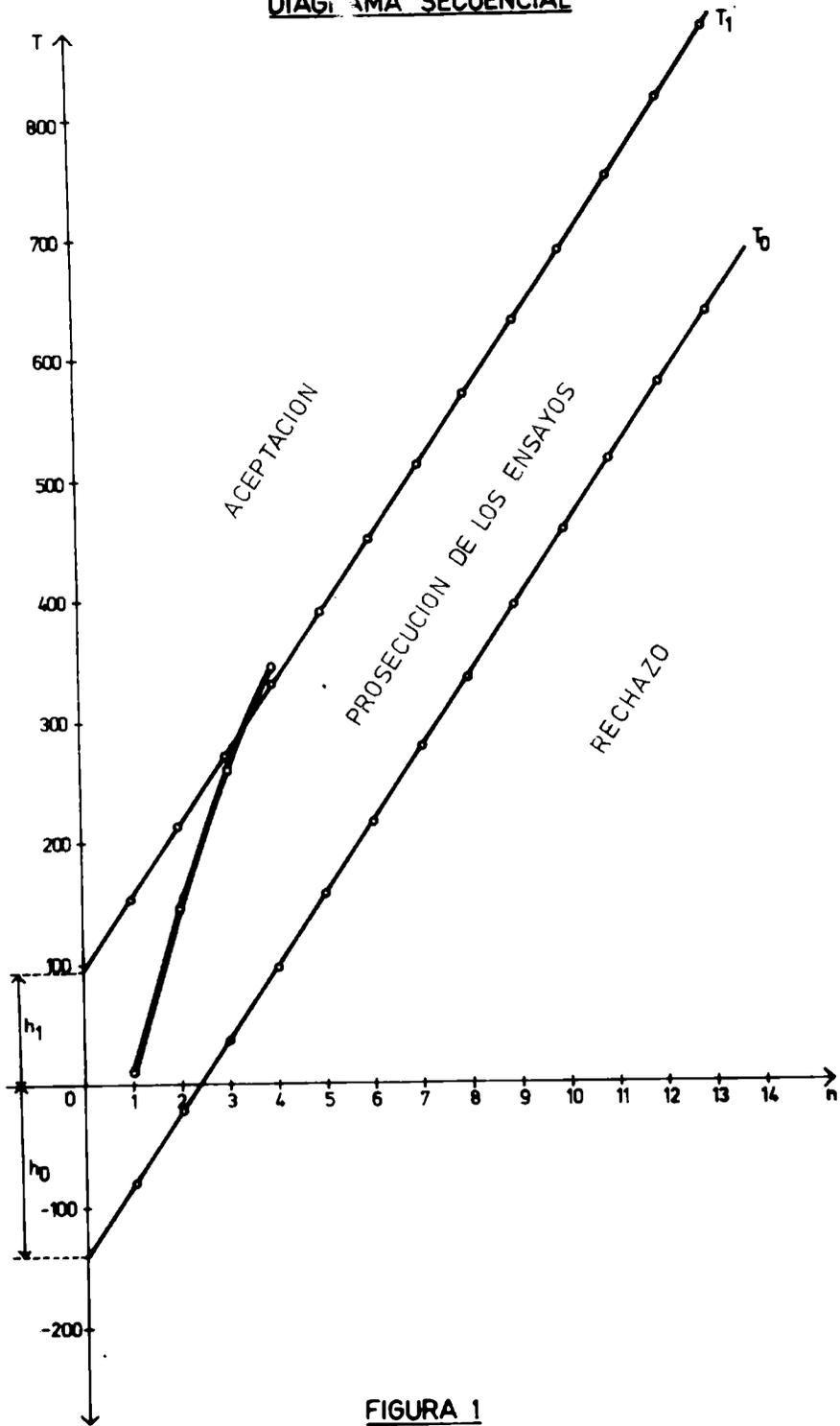


FIGURA 1

a y b = coeficientes que están dados por las ecuaciones:

$$a = \ln(1 - \beta) / \alpha \quad (10)$$

$$b = \ln(1 - \alpha) / \beta \quad (11)$$

En la práctica el gráfico se suple con una tabla en la que se indican los valores de T_0 y T_1 que corresponden a cada valor de n.

Usualmente, con un Procedimiento Secuencial se requiere un número menor de pruebas para detectar si el material se acepta o se rechaza. Con frecuencia este número es la mitad del que se necesitaría para un Plan de Muestreo no secuencial.

La probabilidad de un número menor de pruebas crece, a medida que el promedio real del lote se aproxima a uno u otro de los valores fijados para μ_0 y μ_1 . En otras palabras, cuando el lote sometido a inspección tiene una elevada probabilidad de ser rechazado o, en el otro extremo, de ser aceptado.

En cambio, cuando el promedio real del lote se aleja de ambos valores extremos, el número de pruebas necesarias para alcanzar una definición aumenta y puede inclusive superar el número n calculado.

Para casos en los que se hayan agotado los n cueros de la muestra y no se hubiera logrado una definición, se podría proceder de la siguiente forma. Se calcula el promedio de los n valores obtenidos y si el resultado supera el valor límite \bar{x}_0 deducido para el plan no secuencial se acepta el lote. De lo contrario se rechaza.

Es evidente que en estos casos no se logra reducción alguna en el número de cueros, pero vale la pena considerar la variante propuesta porque siempre existe una probabilidad de que así ocurra.

El criterio del Promedio Muestral como parámetro de confrontación con el valor límite requerido en la especificación aplicable a un determinado material está siendo abandonado en las Especificaciones Federales del Gobierno de los EE.UU.

En su lugar se adoptan valores límites mínimos que deben ser cumplimentados por cierto porcentaje de los ejemplares

ensayados.

Por ejemplo, se especifica un valor mínimo de 15 Lb para la resistencia al desgarre en la costura y se exige, como criterio de aceptación de un lote, que no menos del 80 por ciento de los ejemplares ensayados deben cumplir con aquel requisito.

Más estricta resulta esta exigencia cuando se expresa a continuación, que el 20 por ciento remanente de los ejemplares ensayados tendrán valores mínimos de 10 Lb.

Es evidente que por este camino se quiere brindar al comprador cierta protección mediante la limitación de la proporción de unidades cuya resistencia es débil.

En efecto, en el ejemplo precedente sólo un 20 por ciento de los ejemplares ensayados tendrían valores de resistencia inferior a 15 Lb, pero superior o igual a 10 Lb.

No obstante, cabe señalar que en los Métodos de Análisis y Muestreo adoptados por las Especificaciones a las cuales nos venimos refiriendo, se prescribe una muestra de 15 unidades para cada lote de cueros en forma semejante a los Métodos ALCA ya mencionados.

Se indica además que sobre cada unidad se efectuará un solo ensayo para cada propiedad.

Vale decir entonces que una proporción de 0,2 equivale a 3 ejemplares para un total de 15.

Es evidente que esa proporción es un estimador muestral de la verdadera proporción en el lote, la cual también varía dentro de límites de confianza amplios (0,650 a 7,21) equivalentes a 4,3 por ciento y 48 por ciento para un intervalo de confianza del 95 por ciento.

LA DESVIACION TIPICA
ENTRE CUEROS

Para diseñar un Plan de Muestreo aplicando la metodología

estadística se requiere el conocimiento del valor de la D.T. entre las unidades de un lote de cueros de una misma producción y para una determinada posición dentro de la piel.

Ese valor puede obtenerse fácilmente si se ensayaran todos los cueros de un lote, cosa que por razones obvias no es fácil de realizar. No obstante en la literatura se encuentran unos pocos ejemplos (3, 4 y 5) de aplicación de este procedimiento.

El Control Estadístico de calidad sería el camino idóneo para reunir esa información, pero lamentablemente esa práctica no ha logrado aún introducirse en la mayoría de las curtiembres.

En el CITEC realizamos, hace algunos años, un trabajo de verificación del grado de regularidad de cueros para empeine elaborados por 6 curtiembres radicadas en Argentina (6). Este trabajo brindó una muy interesante y útil información, la que incluye el valor de la D.T. entre cueros referida a la Zona Oficial de Muestreo IULTCS, para cada una de las curtiembres involucradas.

Si no queda otro camino, puede recurrirse al empleo de un estimador de la verdadera D.T. obtenido en base a muestras de pequeño tamaño, que lógicamente está afectado a cierta incertidumbre por las fluctuaciones propias del muestreo. Se puede mejorar esto si se combinan los resultados obtenidos a través de varias muestras periódicas de una misma procedencia.

Es importante señalar que además del valor promedio de una propiedad, es muy útil conocer el valor de la D.T. asociada con la misma. Esto nos brindará una información más precisa acerca de la calidad de una partida de cueros porque se puede calcular la probabilidad de que la misma contenga algunas unidades cuyo nivel es inferior a ciertos límites considerados críticos y por lo tanto propensa a presentar fallas durante las operaciones de ensamble.

OTRAS INDICACIONES COMPLEMENTARIAS

Toda especificación debe indicar los Métodos Oficiales de

CUERO Nº 7 – DISTENSION ROTURA DE FLOR

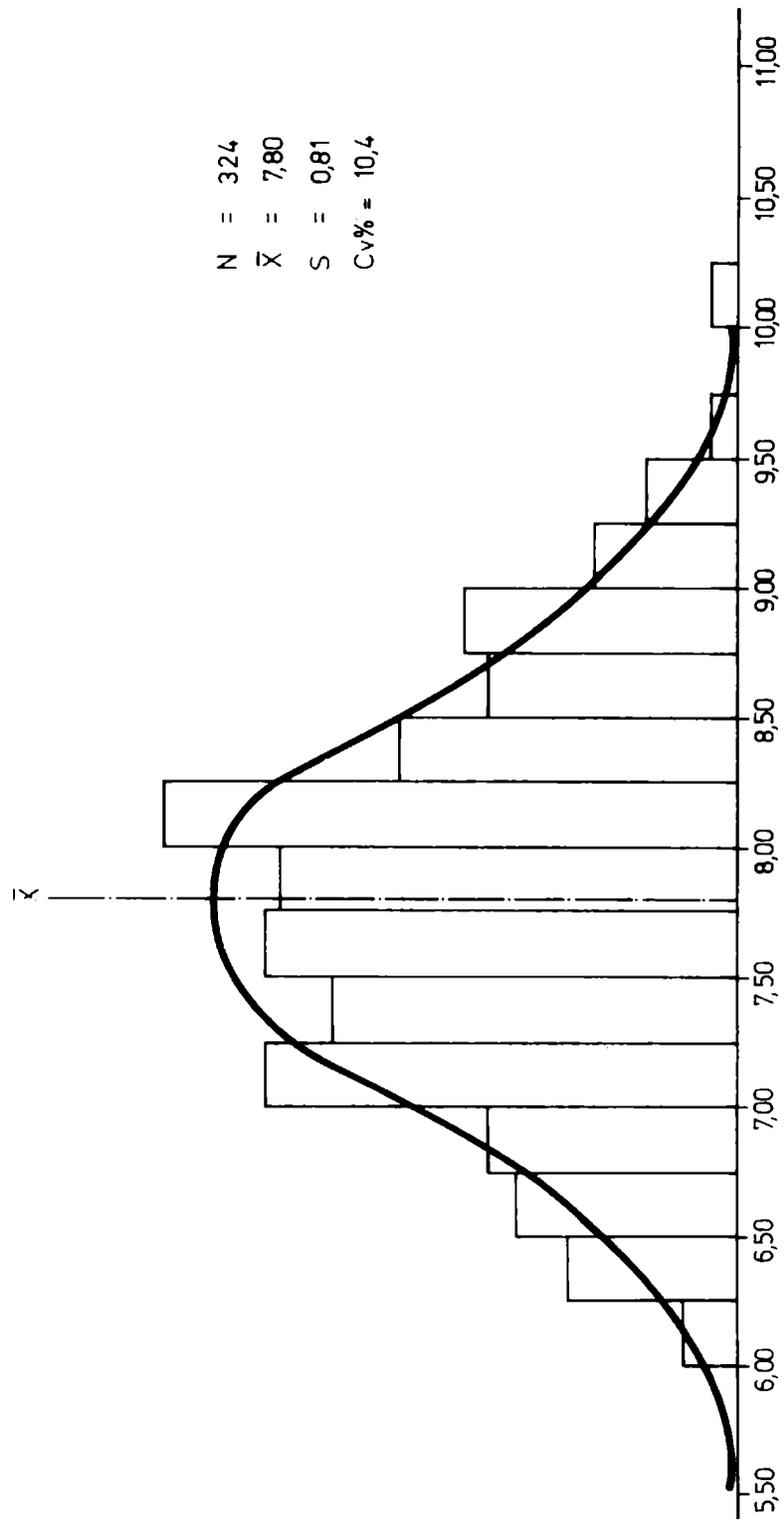


FIGURA 2

Ensayos aplicables, los cuales incluyen, a su vez, las Normas que determinan la ubicación y dimensiones de la zona del cuero de donde deben extraerse los ejemplares de ensayo. Esto es importante porque el resultado de una medición depende en mayor o menor grado del método utilizado para su determinación y sobre todo de la zona anatómica empleada para extraer los ejemplares de ensayos físicos y para análisis químico.

Tratándose de ensayos físicos, debe especificarse el número de determinaciones que se ejecutarán en cada unidad de la muestra, la precisión y criterio a seguir para promediar los resultados.

Asimismo, cuando el resultado de un ensayo depende de la dirección en que se ejerce el esfuerzo, debe mencionarse la orientación que deben tener los ejemplares con relación a la línea del espinazo.

Esto es particularmente importante para el ensayo de resistencia y elongación por tracción.

Estadísticamente en la dirección paralela la resistencia es 20 a 50 por ciento superior a la dirección perpendicular, pero esto depende de la zona del cuero. En CITEC hemos verificado algunos casos de cueros capellada en los cuales dentro de la Zona Oficial IULTCS el resultado obtenido en la dirección paralela superaba en más del 100 por ciento el valor obtenido en la dirección transversal al espinazo.

También se da el caso en que las diferencias son mínimas e inclusive otros en los cuales se invierte la relación.

Esto señala la necesidad de especificar la dirección en que deben orientarse los ejemplares. En ese sentido es oportuno consignar que en el Método Nº 2021 adoptado en las Especificaciones Federales de los EE.UU., se menciona que los ejemplares deben cortarse con su mayor dimensión perpendicular a la espina dorsal, en cambio para los cueros para usos mecánicos, correajes, cinturones de seguridad, etc. se prescribe la dirección paralela.

Este es un criterio razonable pues en ciertas aplicaciones, por ejemplo en la fabricación de calzado, los esfuerzos de tracción se aplican en una dirección aleatoria. Resulta entonces más conveniente en estos casos optar por la dirección

CUERO Nº 8 - DISTENSION ROTURA DE FLOR

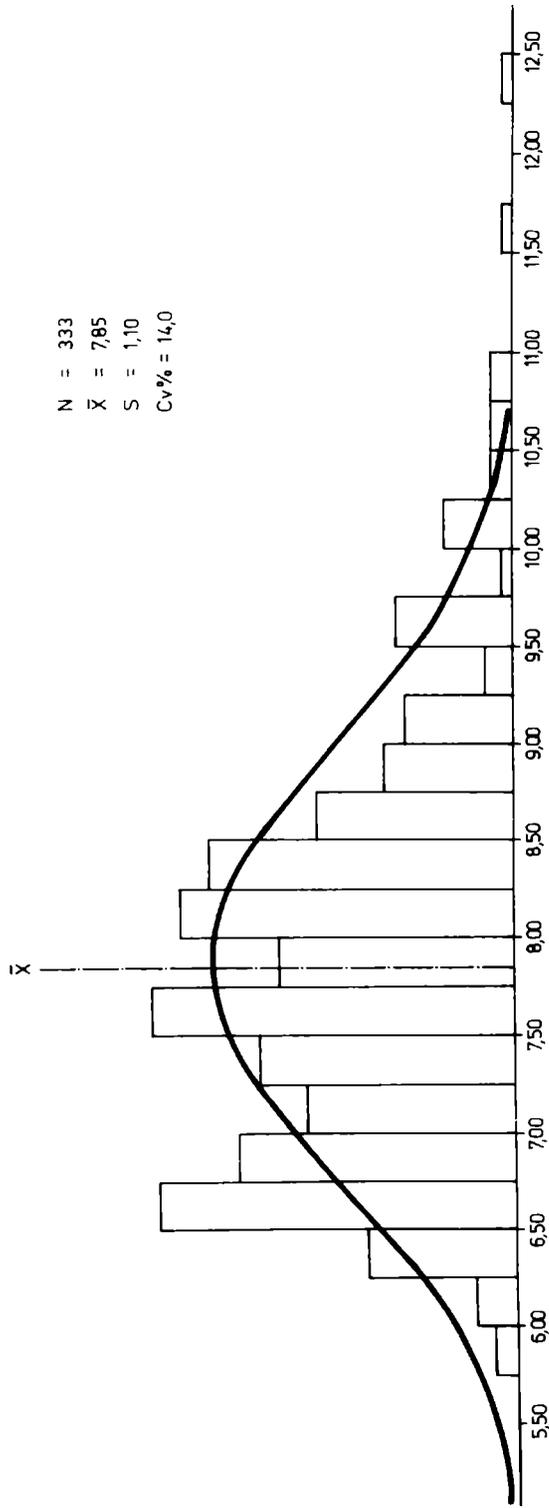


FIGURA 3

en que con mayor probabilidad el cuero ofrece menos resistencia a la tracción.

En cambio, este problema no existe en los cueros destinados a usos mecánicos donde el material se corta en la dirección paralela al espinazo.

Finalmente, podemos acotar que recientemente algunos compradores foráneos de cueros están especificando para la resistencia a la tracción el valor promedio de ensayos efectuados en ambas direcciones.

EL PROBLEMA DE LOS VALORES LIMITES DE ESPECIFICACION

El cuero resistirá los esfuerzos a que está sometido durante las operaciones de ensamble y observará buen comportamiento en el uso sin mostrar fallas prematuras, en la medida que sus propiedades físico-mecánicas superen ciertos valores críticos.

Para establecer dichos valores se necesitaría conocer la naturaleza y magnitud de los diferentes esfuerzos que actúan en cada operación de ensamble. Este es un problema de difícil solución, no sólo por su misma complejidad, sino porque además, las técnicas de fabricación pueden cambiar de un establecimiento a otro.

No obstante, existen algunos valores que la experiencia ha consagrado como límites críticos para algunas propiedades y que dentro de márgenes estrechos gozan de una aceptación generalizada.

Estos límites críticos deben ser aplicables a cualquier posición que se considere dentro de toda el área del cuero, si se pretende eliminar la posibilidad de fallas en servicio por parte de algunos cortes.

En la práctica, la verificación de las propiedades del cuero se hace en base a mediciones efectuadas en una determinada posición de muestreo, y sobre cada una de las unidades

CUERO Nº 11 - DISTENSION ROTURA DE FLOR

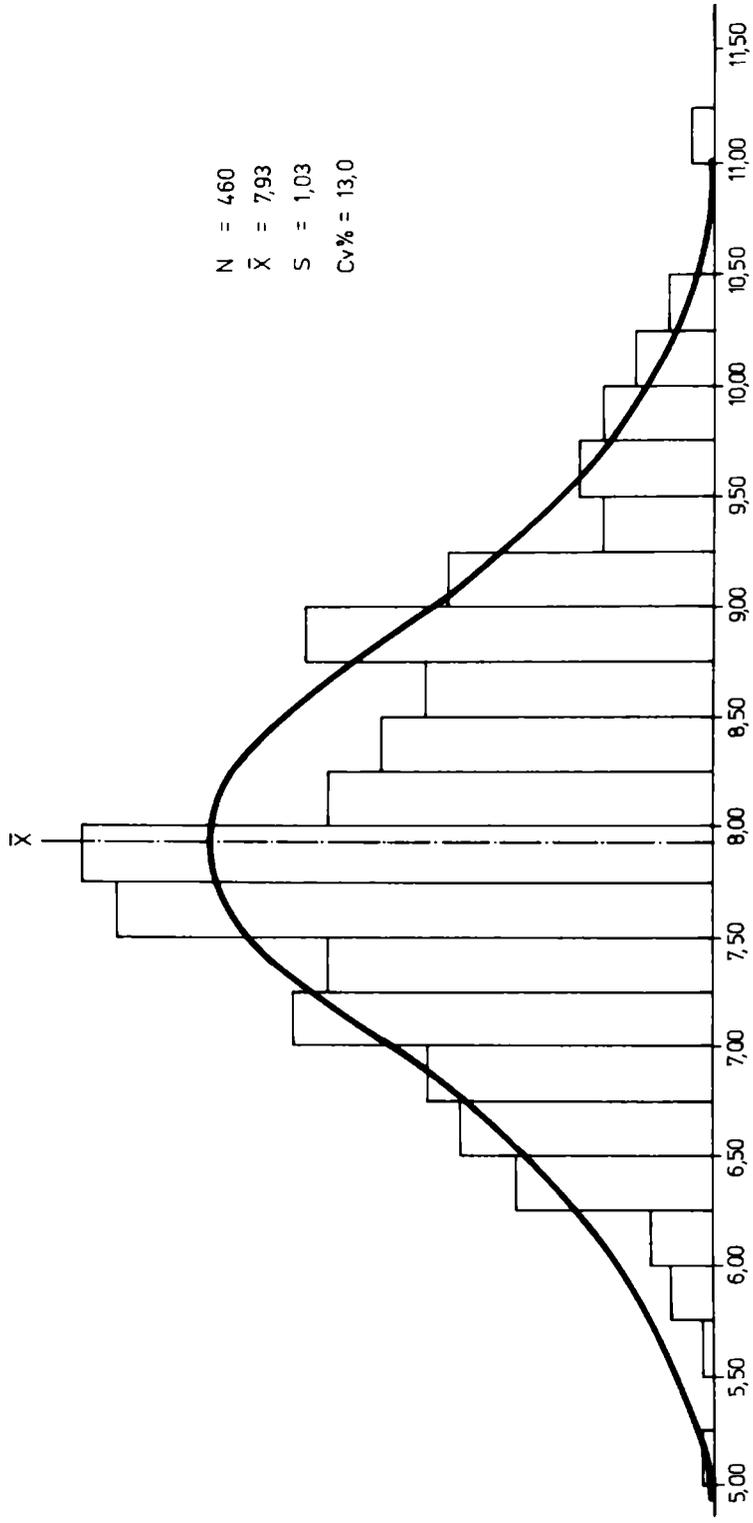


FIGURA 4

que integran la muestra.

Entonces, tomando como punto de partida uno de esos valores límites, tenemos que calcular cuál es el valor promedio que debe exigirse a un lote de cueros. Posteriormente, este valor promedio, servirá de base para determinar el valor promedio que corresponde especificar, para un determinado tamaño de muestra.

En una primera etapa calcularíamos el valor que corresponde al cuero más débil del lote en la posición de muestreo. En principio esto se resolvería recurriendo a métodos estadísticos lo cual sería factible si se cumplieran los siguientes supuestos:

Primero: que para un ensayo en particular, el valor determinado en la posición de muestreo adoptada coincida aproximadamente, con el valor promedio de una serie de resultados de ensayos diseminados en toda el área del cuero.

Segundo: que estos resultados observen una distribución que sea aproximadamente normal.

Tercero: que se conozca el valor de la D.T. asociada con las mismas.

En cuanto a la primera condición, Vos y Van Vlimmeren (7) verificaron, en base a sus propios datos experimentales y a los aportados por otros autores, que ésta se cumple para la Zona Oficial de Muestreo IUP/2 (IULTCS), si se promedian resultados de varias mediciones esparcidas en toda el área de dicha Zona Oficial. Esta coincidencia está referida a ensayos de Resistencia a la Tracción en dirección paralela al espinazo y a la Distensión de Rotura de Flor (Lastómetro).

Los autores (8) también hicieron una comprobación similar, para ensayos de Distensión de Flor a la Rotura, en base a resultados obtenidos sobre 10 cueros para capellada curtidos al cromo y recurtidos con extractos vegetales.

En cambio para resultados de ensayos al desgarre (Método ALCA, E 10) en el trabajo citado (7), se halló que el valor promedio en la Zona IUP/2, representa el 82 por ciento del valor promedio para todo el cuero.

Por otra parte, en un trabajo que estamos desarrollando actualmente en el CITEC sobre 10 cueros capelladas, se encon-

CUERO Nº 2 - DESGARRAMIENTO IUP/8 - DIRECCION PARALELA AL ESPINAZO

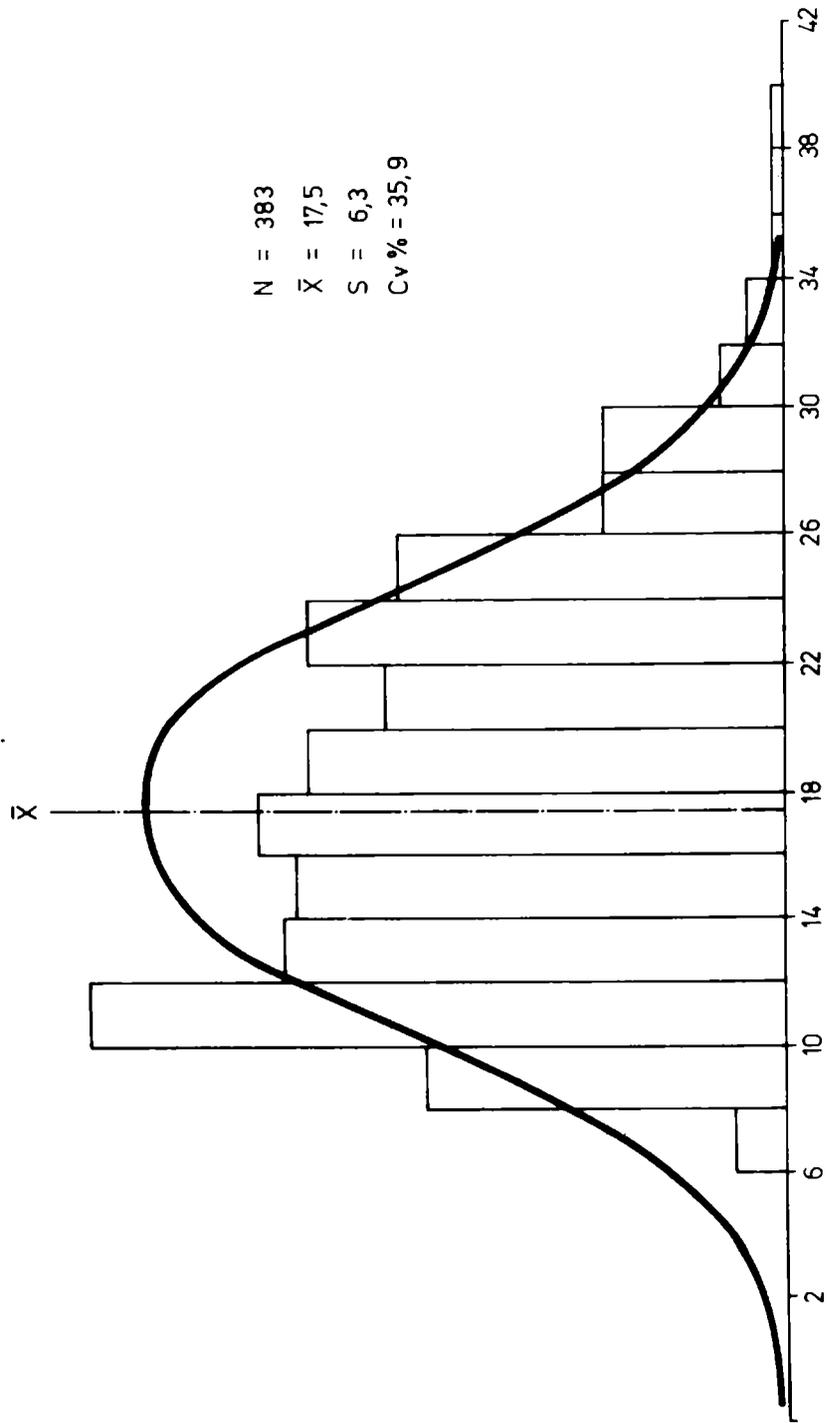


FIGURA 5

tró para ensayos de desgarramiento, (Método IUP/8) sobre ejemplares orientados en la dirección paralela al espinazo, que el valor promedio en la Zona Oficial IUP/2 representa el 81 por ciento del promedio de 21 ensayos diseminados en toda el área del cuero.

En cambio, para los ejemplares orientados en la dirección perpendicular, se encontró que la proporción es del 91 por ciento.

En cuanto a la Segunda Condición, Landmann (4) ha comprobado que la distribución de resultados de ensayos de D.R.F. (Lastómetro) dentro de toda el área de la piel, es aproximadamente normal. Con referencia al ensayo de desgarre (IUP/8) sus resultados no son concluyentes por lo que considera que se requiere reunir aún más pruebas complementarias.

En CITEC (8) se hicieron ensayos de D.R.F. sobre tres cueros para capellada, obteniéndose un total de 324, 333 y 460 observaciones para cada uno de ellos. Los histogramas de las figuras 2, 3 y 4, muestran que las distribuciones pueden considerarse normales en 2 casos, mientras que en el tercero es dable observar cierto grado de asimetría.

Por otra parte los histogramas de las figuras 5 y 6 correspondientes a resultados de 350 ensayos de Desgarramiento (IUP/8) en dirección paralela y 383 en dirección perpendicular de un mismo cuero, exhiben distribuciones de frecuencias que del punto de vista práctico pueden considerarse normales.

El valor de la Desviación Típica asociada con los resultados dentro de toda el área de la piel puede ser estimado fácilmente mediante los resultados de ensayos realizados sobre varias posiciones que abarcan toda el área utilizable del cuero.

Teniendo en cuenta que se trata de un estimador muestral y dadas las características de variabilidad del cuero, no debe sorprendernos que el valor obtenido en esas condiciones debe variar de un cuero a otro.

Esto lo hemos verificado mediante ensayos con Lastómetro (8) sobre 11 cueros para capellada, en cada uno de los

CUERO Nº 2 - DESGARRAMIENTO IUP/8 - DIRECCION PERPENDICULAR AL ESPINAZO

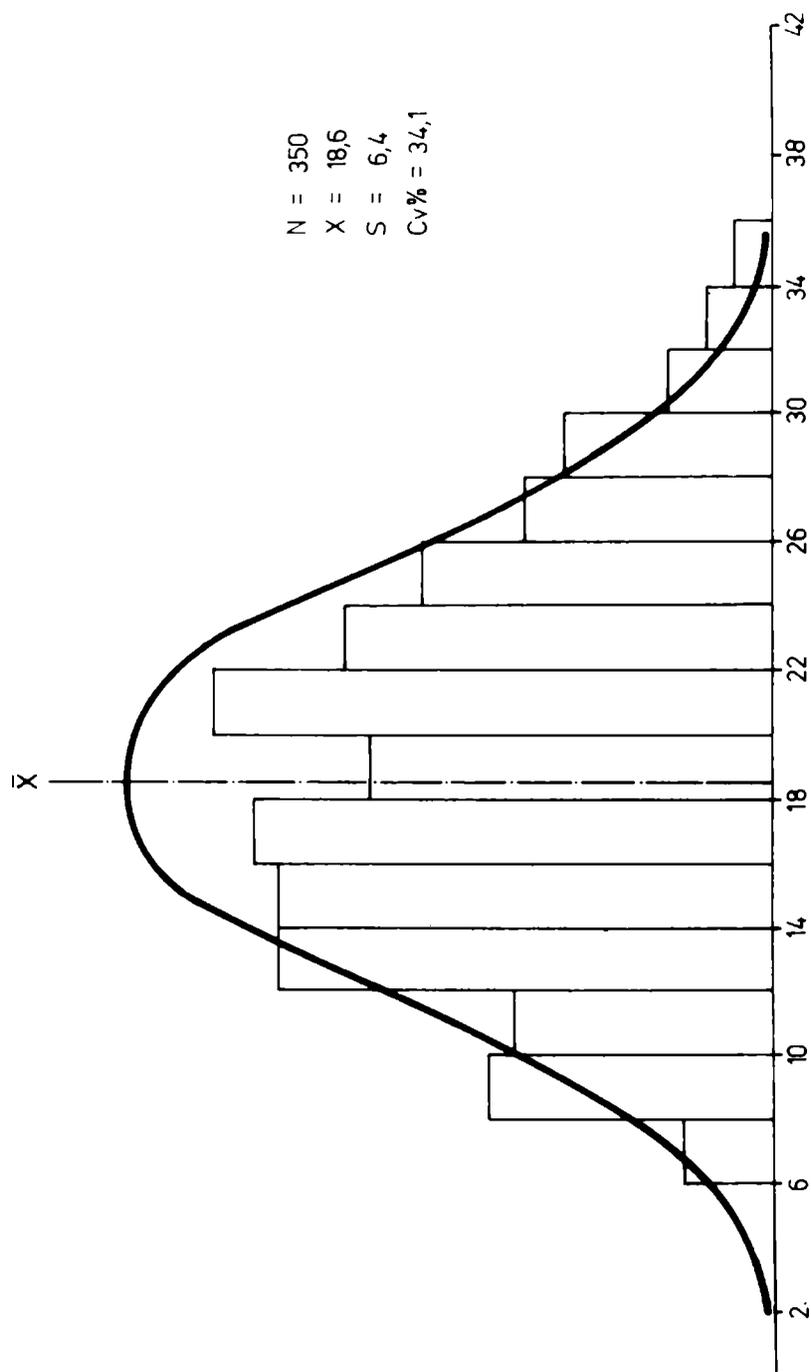


FIGURA 6

cuales se hicieron 21 observaciones. Comprobación análoga se hizo sobre un lote de diez cueros de una misma producción, para ensayos de desgarramiento (IUP/8) sobre igual número de ejemplares orientados en dirección paralela y perpendicular al espinazo.

Consecuentemente, lo aconsejable en estos casos sería computar como valor de la D.T. aquel que resulta de combinar los respectivos valores de las varianzas de varios cueros.

De lo expresado precedentemente se infiere que, aún cuando hace falta reunir más información básica acerca de los parámetros discutidos, haciéndola extensiva a otras propiedades, el método estadístico parece viable para la posición Oficial de Muestreo IUP/2 siempre que se compute para la misma, el valor promedio de varios ensayos esparcidos dentro de los límites que la definen, como así también, el valor de la D.T. deducido mediante el procedimiento de combinación de las varianzas de varios cueros. Vale decir utilizar parámetros cuyos valores son estadísticamente, los más probables.

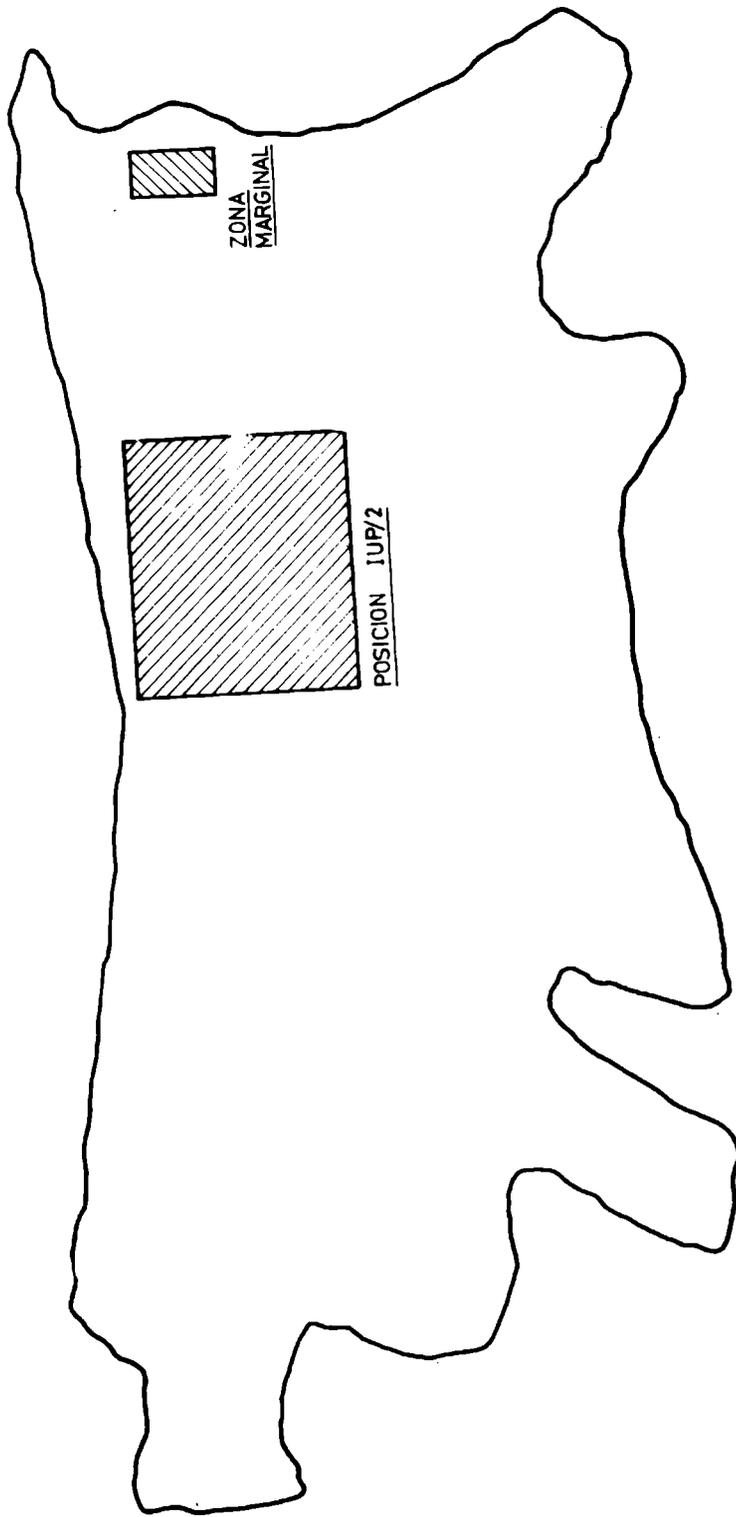
En el caso particular de los ensayos de desgarramiento se ha mostrado que el valor promedio en la Zona Oficial es inferior al valor promedio de todo el cuero. Es decir que no cumple el primer supuesto que condiciona la posibilidad de aplicación del método estadístico.

No obstante el método puede ser utilizado si se calcula primero el valor correspondiente al promedio del cuero y luego se ajusta este valor multiplicándolo por un coeficiente que se calcula mediante la relación:

$$q = \frac{\text{Valor promedio en la zona de muestreo}}{\text{Valor promedio para todo el cuero}}$$

De esta manera se obtiene el valor corregido que corresponde a la zona de muestreo.

Una vez que se ha calculado el valor límite mínimo que debe tener el cuero más débil de un lote en la posición de muestreo, para tener cierta seguridad de que con ese cuero, la probabilidad de que aparezca algún punto de falla, es muy pequeña, nos restaría calcular cuál debe ser el valor mínimo para el promedio del lote.



MITTON R.G. y OTTERWAY D. J.S.L.T.C. - 54, 210, 1970.

FIGURA 7

Para esto se aplica una fórmula simple que requiere conocer el valor de la D.T. entre cueros, para la propiedad que se trate y en la posición de muestreo, y un coeficiente que depende del grado de seguridad que asignemos al resultado.

Así por ejemplo para una seguridad del 97,5 por ciento tendremos aproximadamente:

$$\bar{X}_{\text{Mín}} = \bar{X} + 1,96 \sigma$$

donde:

$\bar{X}_{\text{Mín}}$ = promedio del lote

\bar{X} = valor promedio del cuero más débil

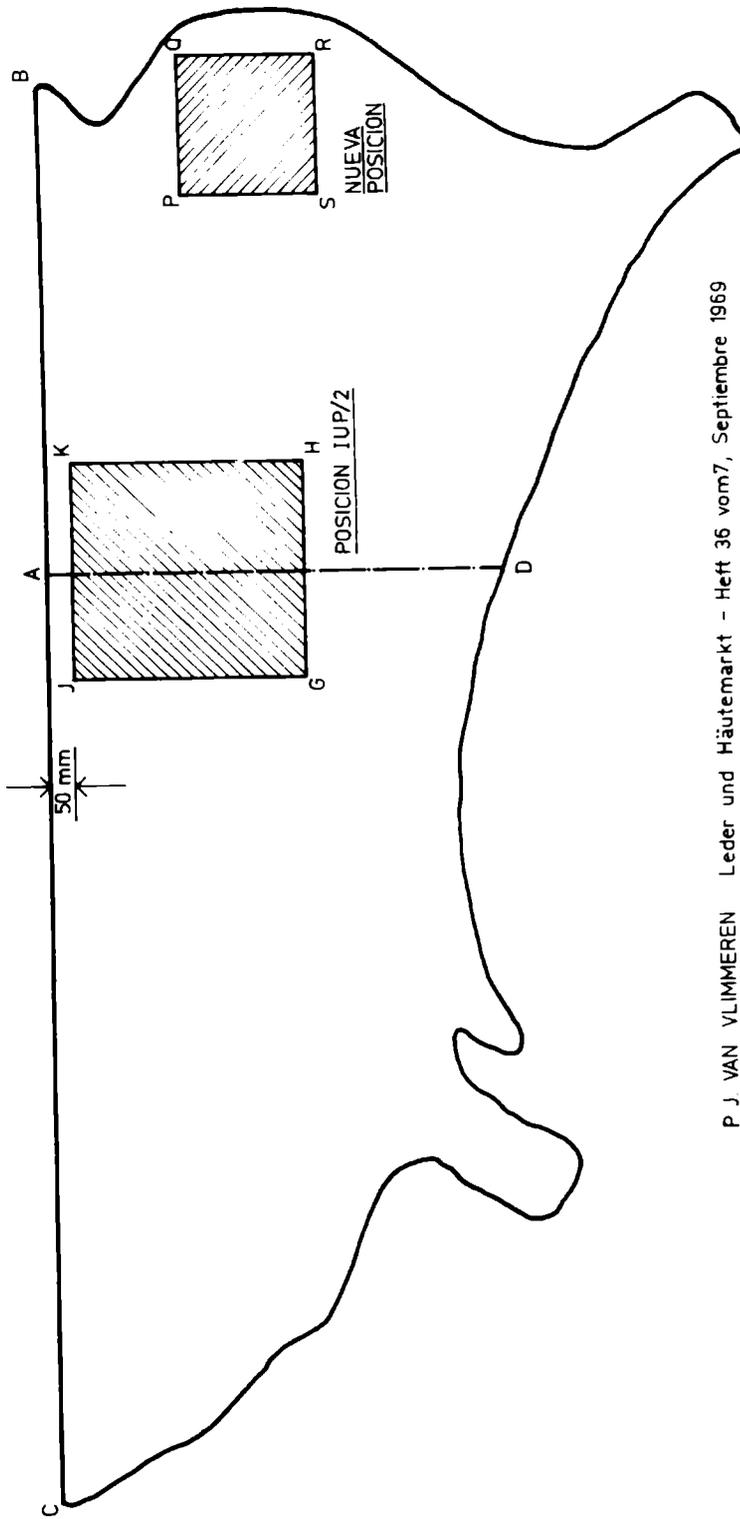
σ = D.T. entre cueros

Este valor ($\bar{X}_{\text{Mín}}$) será básico para diseñar un plan de muestreo, esto es, el tamaño de la muestra y el valor límite \bar{X}_0 a fijar en la especificación.

La posibilidad de una zona de muestreo ubicada en las proximidades del borde de la piel en sustitución de la zona oficial IUP/2, ha sido tratada por Mitton y Otterway (9) y Van Vlimmeren (10) (Figuras 7 y 8). Más recientemente Sykes (3) y Landmann (4) han utilizado la posición seleccionada por Mitton, la cual se sitúa en las proximidades de la raíz de la cola, a una distancia de 280 mm de la línea del espinazo y 50 mm del borde posterior de la piel. Comparada con la IUP/2 tiene la ventaja de su menor superficie (75 mm x 125 mm), resultando entonces que lesiona menos al cuero y es más fácil de disimular mediante un recorte.

En cambio tiene la desventaja de ser menos uniforme y representativa. Sin embargo, puede ser utilizada con fines de rutina siempre que los resultados de ensayos de una propiedad para todos los cueros de una misma producción, observen una distribución aproximadamente normal.

Esto último, ha sido comprobado para algunos ensayos: Resistencia al Desgarre (IUP/8), Distensión de Rotura de Flor (Lastómetro), contenido de Materias Grasas (4) y Resistencia al Desgarre en la Costura (3).



P. J. VAN VLIMMEREN Leder und Häutemarkt - Heft 36 vom 7. September 1969

FIGURA 8

Si nuevos trabajos mostraran que esto es aplicable a otras propiedades se tendría una fundamentación sólida para su adopción como posición de ensayos en el contralor de las propiedades de lotes de cueros.

Por otra parte se ha comprobado que en esa posición, algunas propiedades exhiben una marcada tendencia a valores mínimos. Tal es el caso de la Resistencia a la Tracción en la dirección paralela al espinazo, la Resistencia al Desgarramiento y la Distensión de Rotura de Flor (10).

Entonces, si en esa posición se especifica un valor considerado límite mínimo para una buena performance del cuero, podemos tener cierta seguridad, como lo señalara Sykes (2) de que el resto del cuero lo superará.

Esto facilitaría la solución del problema referente a la fijación del valor límite para el cuero más débil de un lote. Bastaría para ello trasladar a esa zona marginal el valor crítico mínimo aceptado por la experiencia como el nivel de una propiedad que permite esperar un comportamiento satisfactorio del cuero. Luego, conociendo el valor de la D.T. entre cueros para esa posición de muestreo, se puede calcular el valor medio mínimo de un lote.

No obstante, debe tenerse muy en cuenta que la citada tendencia es una de carácter estadístico, esto es, una tendencia promedio, y por esta razón debe ser manejada con prudencia, pues es posible que, en algunos cueros del lote, esa circunstancia no se cumpla estrictamente.

De cualquier manera, ofrece una posibilidad que merece ser tenida en cuenta y evaluada a la luz de nuevos trabajos experimentales. Esto así, porque puede ocurrir que otras propiedades no exhiban la tendencia antes mencionada y obviamente, en esos casos tampoco sería aplicable ese criterio simplista.

Este parece ser el caso de la Resistencia a la Tracción en la dirección perpendicular a la línea del espinazo según se desprende de los datos publicados por Kanagy et al (11), los cuales corresponden a un lote de cueros que fueron divididos en 21 posiciones (figura 9) y en cada una de ellas, se efectuó una determinación.

Esos datos han sido utilizados por Mann et al (12), pa-

ESQUEMA DE MUESTREO

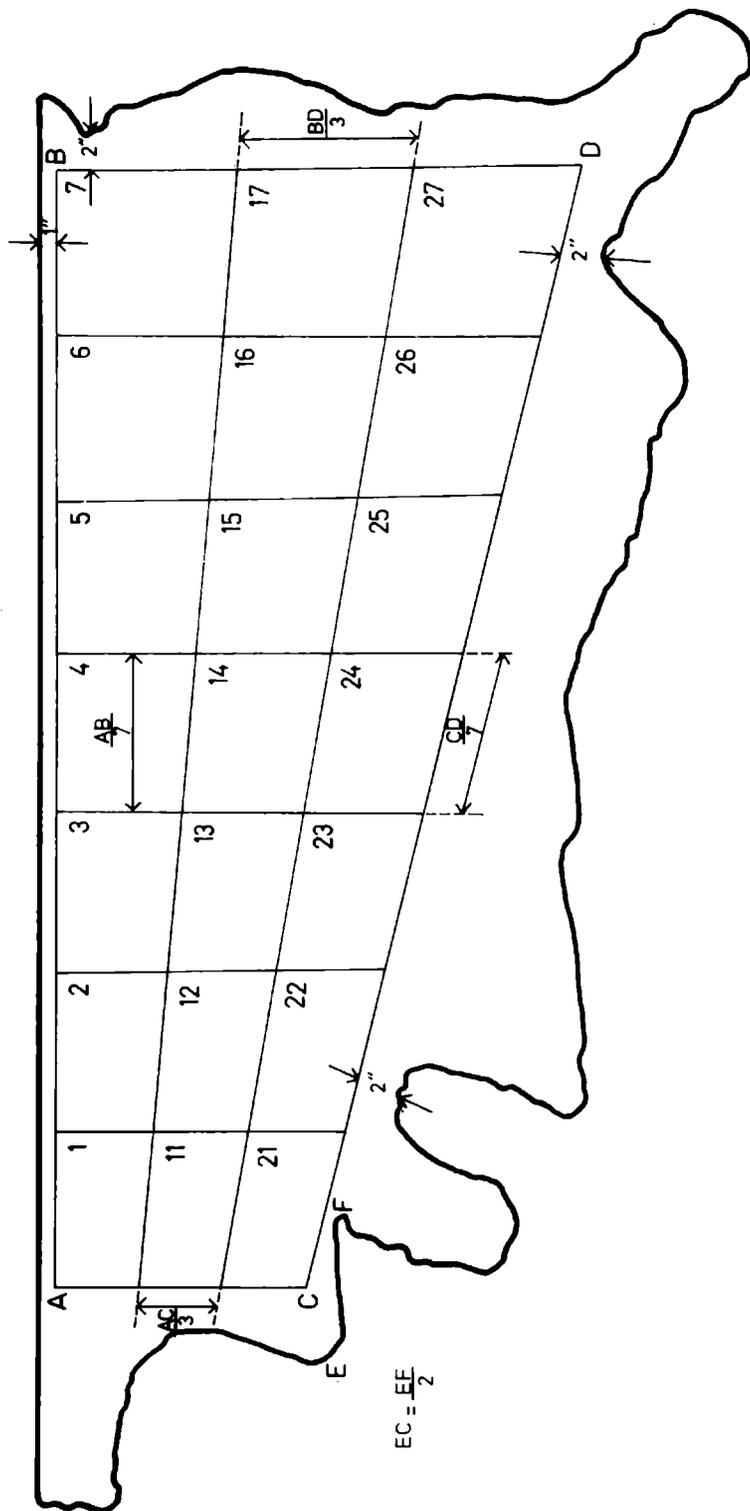


FIGURA 9

ra ilustrar un ejemplo de un método simple de cálculo para deducir el valor límite de especificación.

El promedio del lote en la posición 1, la más débil, era de $139,3 \text{ kg/cm}^2$ (1 990 psi), mientras que en la posición 7 era de $224,7 \text{ kg/cm}^2$ (3 210 psi). Entonces calculan el valor promedio que correspondería a la posición 7 para que en la posición 1 no sea inferior al valor crítico de 126 kg/cm^2 (1 800 psi) aplicando la relación:

$$139.3/224.7 = 126/X$$

de la que resulta:

$$X = 204 \text{ kg/cm}^2$$

Este valor es un promedio y para asegurar que con cierto grado de confianza ningún valor caerá debajo de esa cifra, debe aplicarse un factor de corrección.

Este factor se basa en el coeficiente de variación para la Posición 7, igual a 17,1 por ciento y en el número de cueros de la muestra.

El límite mínimo basado en una muestra de 15 cueros, con una confianza de 97,5 será:

$$204 + 2 \times 0,171 \frac{204}{\sqrt{15}} = 220,6 \text{ kg/cm}^2 \quad (13)$$

Entonces en la especificación se consigna el valor de 221 kg/cm^2 , el cual deberá ser satisfecho por una muestra aleatoria de 15 cueros.

Un último criterio ha sido entrevisto por los autores partiendo de la metodología desarrollada por Landmann (4).

Con esa metodología se propone evaluar la proporción del área total de un lote de cueros, que tiene un nivel inferior a cierto valor crítico.

Para su desarrollo utilizó los resultados de ensayos de distensión de flor a la rotura, efectuados en la posición próxima a la raíz de la cola, sobre la totalidad de los cueros del lote. Con esos datos obtuvo el valor promedio del lote para la posición de ensayos (S_B) y el valor de la D.T. entre cueros para la misma posición (\bar{U}_A).

En cuanto a la tercera condición, se considera dudosa la constancia del valor de q . Esto así, porque si bien es cierto que las variaciones topográficas dentro de una piel, responden a esquemas típicos para cada propiedad, estos esquemas se refieren a valores promedios. En cambio varían cuando están referidos a cueros individuales.

Por otra parte en el CITEC se determinó para la distensión a la rotura de flor, en la posición 7 de once cueros, que los valores de q variaban dentro de un ámbito comprendido entre 0,805 y 1,034, con un promedio de 0,898. Entonces lo aconsejable sería computar el valor de q promediando los resultados obtenidos sobre varios cueros de una misma producción.

En la práctica no será posible ensayar la totalidad de los cueros de un lote, sólo se puede hacer una estimación del verdadero valor promedio del lote a través de una muestra, pero aún así es posible obtener límites confidenciales sobre este promedio muestral, que incluirán siempre al valor promedio verdadero.

El método es bastante interesante y su aplicación permitiría al curtidor ofrecer una información sobre las características del material que produce, lo cual, seguramente, constituirá una guía muy útil para el comprador. No obstante será necesario someterlo a la prueba de la experiencia y además realizar más trabajo experimental abarcando otras propiedades del cuero.

Por nuestra parte pensamos que el método puede ser útil también, para la estimación de valores límites de especificación, enfocando el problema con igual criterio pero siguiendo un camino inverso al utilizado en su desarrollo. Es decir, el punto de partida sería un valor límite crítico, por debajo del cual, sólo se aceptaría un pequeño porcentaje de la superficie total, por ejemplo, 2,5 por ciento.

Esto requiere, lógicamente, conocer los valores de la D.T. entre cueros para la zona de muestreo (σ_A), la D.T. dentro del cuero (σ_B) y el factor q .

Para tomar un ejemplo real, podemos extraer de nuestro trabajo (8) los siguientes valores correspondientes al

Por otra parte, uno de los cueros se ensayó en 20 posiciones, incluyendo la de muestreo, y obtuvo el valor promedio para un cuero y la D.T. dentro del cuero (σ_B). Calculó luego un factor de corrección q, definido por la relación:

$$q = \frac{\text{Valor en la posición de muestreo de un cuero}}{\text{Valor promedio de las 20 posiciones del mismo cuero}}$$

El factor q lo utilizó para estimar el valor del promedio del cuero para todo el lote (S_p), aplicando la relación:

$$S_p = S_B/q \quad (15)$$

Finalmente obtuvo el valor de la D.T. total del Lote (σ), combinando la varianza entre cueros (σ_A^2) y la varianza dentro del cuero (σ_B^2)

$$\sigma = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2/q} \quad (16)$$

Esta fórmula ha sido desarrollada en el Departamento de Matemáticas del Royal Holloway College, Inglaterra.

Con los valores de S_p y de σ se puede estimar el porcentaje de la superficie total del cuero que tiene un valor de distensión de flor debajo de un valor límite, por ejemplo 7 mm.

La validez de este método depende, lógicamente, de que se cumplan los siguientes supuestos:

- 1) Que los resultados obtenidos en la posición de muestreo observen una distribución aproximadamente normal.
- 2) Que los valores correspondientes a todas las posiciones dentro de una piel también se distribuyan en forma aproximadamente normal.
- 3) Que la relación q se mantiene constante de un cuero a otro dentro de un lote.

Las dos primeras condiciones ya han sido objeto de comentario en este informe.

ensayo de distensión de rotura de flor.

$$\bar{G}_A = 1,47 \quad \bar{G}_B = 1,10 \quad q = 0,90$$

Estos valores están referidos a la posición 7 del esquema que hemos adoptado (figura 7) que está próxima a la raíz de la cola de la piel.

La D.T. para todo el lote (\bar{G}) se obtiene aplicando la ecuación (16):

$$\bar{G} = \sqrt{(1,47)^2 + (1,10)^2 / 0,90}$$

$$\bar{G} = 1,84$$

Fijando como valor límite 7 mm y con una seguridad de que sólo el 2,5 por ciento de la superficie total estará por debajo de ese nivel, el promedio para todo el lote (S_p) se calcula como sigue:

$$S_p = 7,0 + 1,96 \times 1,84 \quad (17)$$

$$S_p = 10,60 \text{ mm}$$

A partir de este valor se calcula el correspondiente promedio en la posición de muestreo aplicando la ecuación (15):

$$S_B = 10,60 \times 0,90$$

$$S_B = 9,54 \text{ mm}$$

Entonces adoptando para la posición de muestreo nº 7 el valor promedio mínimo de 9,5 mm podemos esperar que aproximadamente el 2,5 por ciento de la superficie total del lote tendrá una Distensión de rotura de flor inferior a 7 mm.

COMENTARIO FINAL

En este trabajo se han puntualizado problemas que plantea

la interpretación de algunas especificaciones sobre cueros.

Se señalan las omisiones que originan los mismos y se da una guía en cuanto a los criterios que podrían seguirse para subsanarlos.

Se pone en evidencia que especificación y muestreo deben considerarse conjuntamente.

Se describe un Plan de Muestreo elaborado en base a métodos estadísticos que permite calcular el tamaño de una muestra y el valor límite que debe ser especificado para una propiedad.

Se propone un tratamiento para la muestra en forma similar a la de un Procedimiento de Ensayos Secuenciales que puede redundar en una economía del número de cueros a ensayar.

Se puntualizan además, otras indicaciones que deben complementar las especificaciones o los métodos de ensayo aplicables, a los efectos de una mayor precisión de las mismas.

Se exponen criterios para determinar el valor promedio mínimo que debe exigirse a un lote de cueros para tener cierta garantía de que la probabilidad de aparición de fallas sea mínima.

El punto de partida para esos cálculos es un dato empírico abonado por la experiencia.

El enfoque estadístico predomina en la mayoría de las soluciones posibles que se han esquematizado, lo que es razonable teniendo en cuenta que el cuero es un material cuyas características son altamente variables. Para llevar a la práctica esas soluciones se requiere ampliar la información disponible actualmente lo que sólo es factible a través del trabajo experimental.

No obstante se estima que el trabajo constituye un avance en el conocimiento de las causas que originan ciertos problemas de interpretación que nos enseña a no aplicar criterios erróneos

BIBLIOGRAFIA

1. Giovambattista H., Dreón J. R. y Sofía A.- Rev. Asoc. Arg.

- Químicos y Tcos. Ind. Cuero, 16, 38, 1975; y LEMIT-ANALES, 2-1975, Serie II, nº 291, 55/84.
2. Davies O. L.- The Design and Analysis of Industrial Experiments. 2a. Edición. Oliver and Boyd (Edinburgh 1971).
 3. Sykes R. L.- J. Soc. Leather Tech. Chem., 57, 123, 1973.
 4. Landmann A. W.- Asociación Química Española de la Industria del Cuero. Comunicaciones al XIV Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Técnicos del Cuero, Tomo IV, pág. 250, Barcelona, Octubre de 1975.
 5. Lollar R. M.- J. Am. Leath. Chem. Ass., 48, 60, 1963.
 6. Giovambattista H., Sofía A., Bernardi C., Egüen D. y Urrizmendi J.- Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 12, 128, 1971; y LEMIT-ANALES, 1-1972, Serie II, nº 206, 115/136.
 7. Vos A. y van Vlimmeren P. J. - J. Soc. Leather Tech. Chem., 57, 93, 1973.
 8. Giovambattista H., Dreón J. R. y Ciacciarelli J. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 16, 73, 1975; y LEMIT-ANALES, 1-1973, Serie II, nº 234, 196/231.
 9. Mitton R. G. y Otterway D.-J. Soc. Leather Trades' Chem., 54, 210, 1970.
 10. Van Vlimmeren P. J. - Leder und Häutemarkt Gerbereiwissenschaft und Praxis, 21, 352/68 y 374, 1969.
 11. Kanagy J. R., Randall E. B., Carter T. J., Kinmonth R. A. y Mann C. W. - J. Am. Leat. Chem. Assoc., 47, 726, 1952.
 12. Mann C. W., Mandel J., Steel M. N. y Kanagy J. R. - J. A. Leath. Chem. Ass., 47, 352, 1952.

Abstracts of Papers in this Issue