



ANALES

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

LA PLATA — ARGENTINA

1 · 1973



ANALES

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES
LA PLATA — ARGENTINA

1-1973

AUTORIDADES DEL MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS

Ministro, Ing. Leonardo D. Bertoni
Subsecretario de Obras Públicas, Ing. Rodolfo A. Montalvo
Subsecretario de Urbanismo y Vivienda, Ing. Raúl R. Ronco
Subsecretario de Programación, Dr. Carlos A. Coloma

L E M I T

Director, Dr. Pedro J. Carriquiriborde
Subdirector, Ing. Mecánico y Electricista Américo O. Boero
Jefe del Departamento de Ingeniería Eléctrica, Mecánica e Hidráulica,
Ing. Mecánico y Electricista Héctor P. Alcalde
Jefe del Departamento de Ingeniería Civil y Tecnología de la Construcción,
Ing. Civil Luis M. Fossa
Jefe del Departamento Tecnología Aplicada y Plantas Experimentales,
Dr. en Química Luis A. Mennucci
Jefe del Departamento Análisis y Ensayo de Materiales,
Dr. en Química Vicente J. D. Rascio

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

Diagramación: Sra. Elba D. Ardenghi de Lacabe

Fotografía: Tco.Qco. Sr. Francisco Da Cruz

Impresión: Talleres Gráficos del M. O. P.

Compaginación: Sr. Carlos Sosa

L. E. M. I. T.

52, entre 121 y 122

LA PLATA - ARGENTINA

I N D I C E

- pág. 1 IMPREGNACION SUPERFICIAL DEL CUERO. III. LA CONCENTRACION DEL HUMECTANTE
- Dr. Alberto Sofía
Lic. Víctor D. Vera
Ing. Qco. Luis Matamala
Lic. Jorge Vergara
- pág. 25 INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL NUTRIENTE Y OTROS FACTORES SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO VACUNO SEMITERMINADO. III. ACEITES CLOROSULFONADOS
- Dr. Alberto R. Angelinetti
Lic. Norman Lacour
Prof. Flavio A. Lucchese
- pág. 47 INFLUENCIA DE LOS METODOS DE DEPILADO SOBRE LA CANTIDAD Y COMPOSICION DE LAS AGUAS RESIDUALES. II. INVESTIGACIONES ULTERIORES.
- Ing. Willy Frendrup
Dr. Alberto Angelinetti
- pág. 63 IMPREGNACION SUPERFICIAL DEL CUERO. IV. ADICION DE ACEITE Y SOLVENTES
- Dr. Alberto Sofía
Lic. Víctor D. Vera
Prof. Oscar Jacó Scheffel
Lic. Jorge A. Vergara
- pág. 83 CUERO A IMPREGNAR. II. RECURTIDO Y NUTRICION
- Dr. Alberto Sofía
Lic. Víctor D. Vera
Lic. Jorge A. Vergara
- pág. 99 POROSIDAD DEL CUERO PARA CAPELLADA. ESTUDIO DE LOS METODOS DE PREPARACION DE LA MUESTRA
- Lic. Víctor D. Vera
Dr. Alberto Sofía
Lic. Jorge A. Vergara
Tco. Qco. Daniel Eguen

- pág. 111 IMPREGNACION EN FULON DEL CUERO EN ESTADO HUMEDO
Dr. Alberto Sofia
Lic. Víctor D. Vera
Lic. Jorge A. Vergara
- pág. 125 RECURTIMIENTO CON EXTRACTO DE QUEBRACHO SULFITADO SEMISOLUBLE. I. FACTORES CONDICIONANTES DE LA ACCION RECURTIENTE
Dr. Alberto R. Angelinetti
Lic. Norman A. Lacour
Tco. Qco. León E. Lasta
- pág. 143 RECURTIMIENTO CON EXTRACTO DE QUEBRACHO SULFITADO SEMISOLUBLE. II. NATURALEZA DEL NUTRIENTE
Lic. Norman A. Lacour
Dr. Alberto R. Angelinetti
Ing. Qco. Breno Santos
Prof. Ariberto Scheffler
- pág. 159 RECURTIMIENTO CON EXTRACTO DE QUEBRACHO SULFITADO SEMISOLUBLE. III. MEZCLA CON TANINOS SINTETICOS
Dr. Alberto R. Angelinetti
Lic. Norma A. Lacour
Ing. Qco. Breno Santos
- pág. 179 NUTRICION CON ACEITES CLORADOS. NIVELES DE CONCENTRACION
Lic. Norman A. Lacour
Dr. Alberto R. Angelinetti
Tco. Qco. León E. Lasta
Tco. Qco. Carlos Bernardi
- pág. 195 VARIABILIDAD DE PROPIEDADES FISICAS DEL CUERO. I. ENSAYOS CON LASTOMETER
Dr. Humberto Giovambattista
Lic. Jorge Breón
Ing. Qco. Jorge Ciacciarulli

APENDICE

Resúmenes de los trabajos (Abstracts)

EL CENTRO DE INVESTIGACION DE TECNOLOGIA DEL CUERO (CITEC)

promovido por LEMIT, INTI y CICA

El CITEC es una entidad no lucrativa, y fue organizado como tal a partir del año 1962, mediante un Convenio efectuado entre el Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires (LEMIT) y el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), ad referendum del Poder Ejecutivo de la Provincia. Posteriormente, en el año 1964, se incorporó como miembro promotor la Cámara de la Industria Curtidora Argentina (CICA).

Según lo acordado en el Convenio de creación, el LEMIT aporta al CITEC su experiencia y la de sus profesionales en la materia, así como también las instalaciones, equipos y maquinarias necesarias para el cumplimiento de los planes de trabajo. El INTI realiza anualmente un aporte monetario, sobre la base de un programa presupuesto y de planes de trabajo aprobados, y ocasionalmente asigna subsidios especiales para adquisición de equipos indispensables para los fines del Centro. Por su parte, la contribución de CICA se canaliza a través del INTI.

La orientación de los trabajos que desarrolla el CITEC, está a cargo de un Comité Ejecutivo, constituido por el Director del LEMIT, un delegado de CICA y un representante del INTI, y los mismos se cumplen bajo la responsabilidad de su Director Técnico, designado por las tres Instituciones promotoras.

De esta forma, las actividades que hasta la fecha indicada más arriba había cumplido el LEMIT a través de sus Secciones Planta Experimental de Curtiduría y Curtientes y Productos de Curtiembre, experimentaron una amplia expansión al incrementarse sus posibilidades de realización a favor de una mayor disponibilidad de recursos y de un régimen de operación más ágil, como así también por el estímulo que un acto de gran trascendencia como éste lleva implícito en sí mismo.

Desde su creación el CITEC realiza una vasta labor al servicio de la industria del cuero mediante la ejecución de sus planes de investigación, brindando asesoramiento técnico a los industriales en aquellos problemas que requieren solución inmediata, ejecutando pericias, etc.

Los servicios que se ofrecen al sector industrial no se limitan a la industria curtidora, sino que se extienden a todas aquellas conexas, entre las que pueden citarse las de manufacturas de artículos de cuero y aquellas que producen materiales curtientes vegetales y minerales, nutrientes, materias solventes, productos de terminación, etc.

Las tareas de investigación pueden ser generadas en el mismo Centro, o en ocasiones son convenidas con empresas privadas y, generalmente, las memorias con los resultados obtenidos se difunden en revistas técnicas del país y del extranjero. También se presentan en los Simposios, habitualmente organizados por el CITEC, y en los Congresos nacionales e internacionales de la especialidad.

Asimismo, el CITEC colabora estrechamente con los organismos de Normalización nacionales e internacionales, y asesora permanentemente en sus adquisiciones, a las reparticiones oficiales de la Provincia de Buenos Aires.

Por otra parte, el CITEC se preocupa por la formación de personal técnico para la industria curtidora y afines, las que utilizan este servicio con bastante frecuencia. A su vez, también procura la permanente superación del personal profesional del Centro, apoyando su concurrencia a Institutos especializados de reconocido prestigio internacional.

El desarrollo logrado por el CITEC y la importancia de la acción cumplida, le ha significado un reconocimiento que se proyecta más allá de nuestras fronteras. Testimonio de ello, lo constituye el hecho auspicioso de haber sido distinguido por el Consejo Interamericano para la Educación, la Ciencia y la Cultura de la Organización de los Estados Americanos, al designarlo como Centro Coordinador del Proyecto Multinacional Tecnología de la Curtición en 1969. Este Proyecto está incluido dentro del Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, creado por resolución de los Presidentes de los Estados Americanos, en el acta firmada en la reunión de Punta del Este, en abril de 1967.

El Proyecto es una contribución al desarrollo Científico y Técnico de la Región en cuanto tiende a facilitar la expansión de los Centros de Investigación ya existentes en el área de la Tecnología del Cuero, y a la instalación de nuevos Centros en Universidades e Institutos de Investigaciones Tecnológicas oficiales, privados o mixtos de aquellos países que carecen de ellos.

Al presente, se ha logrado incorporar al Proyecto como Centros Participantes de las actividades programadas, a las siguientes Instituciones: Departamento de Química de la Universidad de Costa Rica, San José de Costa Rica, América Central; Escuela de Ingeniería de la Universidad de Concepción, Chile; Escola Técnica de Curtimento - SENAI -, Estancia Velha, Rfo Grande do Sul, Brasil; e Instituto Nacional de Tecnología y Normalización (INTN), Asunción, Paraguay.

El CITEC ha tenido activa participación en la organización y desarrollo de los Congresos Latinoamericanos de Químicos del Cuero, realizados hasta el presente (Buenos Aires, 1966 y 1970; Porto Alegre, 1972). En este tomo se presentan las memorias de los trabajos remitidos al último de los Congresos citados.

Como corolario de lo expuesto precedentemente se concluye que los resultados logrados por el CITEC constituyen una demostración de las posibilidades de desarrollo de la investigación aplicada en el país, cuando se cuenta con el apoyo de organismos técnicos (en este caso el LEMIT y el INTI) y de la industria.

IMPREGNACION SUPERFICIAL DEL CUERO

III. LA CONCENTRACION DE HUMECTANTE *

Dr. Alberto Sofia **

Lic. Víctor D. Vera

Ing. Quím. Luis Matamala Simmonds ***

Lic. Jorge Vergara

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC) -
Proyecto Multinacional Curtición - O.E.A.
- ** Carrera del Investigador Científico, CONICET, Argentina.
- *** Escuela de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile.

INTRODUCCION

En estudios previos se verificó que la concentración de humectante en la formulación jugaba un rol destacado en el proceso de impregnación del cuero (1,2).

En el segundo capítulo de estas investigaciones se había detectado que, al emplear 6 % de humectante el break del cuero era menor que el máximo logrado a otras concentraciones de humectante(2). Es decir, parecía que a concentraciones mayores a las correspondientes a la zona óptima, el break descendía.

En vista de ello se estimó conveniente extender el estudio hasta una concentración del 10 % para confirmar esta tendencia. Además, el examen de los resultados de profundidad de penetración del impregnante se efectuará con miras a determinar si el citado descenso de break se debe a una localización más superficial del impregnante en el cuero.

Ello permitiría también ganar conocimiento sobre la importancia del nivel de profundidad, teniendo en cuenta en que condiciones se alcanzaron esas profundidades de penetración.

La estimación del tiempo de penetración del impregnante parece un camino idóneo para predecir su comportamiento en el cuero. Por ello y ante la interacción verificada entre la concentración de alcohol etílico y la de humectante (2), resalta la conveniencia de examinar nuevamente el factor concentración de alcohol, al que se destinarán dos niveles.

Se podrá así lograr mayor información sobre el valor de este ensayo previo y observar en que medida está relacionado con la tensión superficial del impregnante.

Este trabajo involucrará también a dos emulsiones acrílicas, representativas de las anteriormente estudiadas (1, 2) por su naturaleza química, tamaño de partícula, etc.

Un factor nuevo es la procedencia del soporte cuero. En efecto, a cada capítulo previo le correspondió cueros de

T A B L A I

PROPIEDADES DE LOS CUEROS A SER IMPREGNADOS

PROPIEDAD	PROCEDENCIA	
	Curtiembre 1	Curtiembre 2
Humedad (%)	17,6	18,0
Materias grasas (%) *	5,1	12,8
Oxido de cromo (Cr ₂ O ₃) (%) *	4,4	4,5
pH	4,0	3,7
Espesor (mm)	1,8	2,0
Absorción de agua (mg) (3)	122	51
Firmeza de flor (Break) (4)	4,4	4,4
Firmeza de flor luego de 100 flexiones en equipo SATRA	2,6	2,6
Rigidez Flor hacia el interior	2,4	1,8
Flor hacia el exterior	2,6	2,2
Rotura de la flor (5) Distensión (mm)	8,3	8,6
Carga (kg)	47	37
Rotura del cuero (6) Distensión (mm)	10,8	12,7
Carga (kg)	72	70
Resistencia a la tracción (7) Carga de rotura (kg)	51	44
Elongación a la rotura (%)	45	56
Resistencia específica (kg/cm ²)	283	220

* Datos referidos a muestra libre de humedad.

diferentes fabricantes (curtiembre n° 1 y 2 para capítulos I y II, respectivamente):

Ahora se utilizarán cueros de ambas curtiembres y se observará que incidencia tiene este factor sobre el proceso de impregnación.

La tabla I consigna varias propiedades del cuero original según su procedencia.

FACTORES Y NIVELES EN ESTUDIO

ABC - Concentración de Humectante (Triton X-100)

- (i), 1 %
- a, 2 %
- b, 3 %
- ab, 4 %
- c, 5 %
- ac, 6 %
- bc, 8 %
- abc, 10 %

D - Emulsiones Acrílicas

- (i), Emulsión n° 1 (100 % de X)
- d, Emulsión n° 2 (100 % de W)

E - Concentración de alcohol etílico

- (i), 0 %
- e, 20 %

F - Procedencia del Cuero

- (i), Curtiembre n° 1
- f, Curtiembre n° 2

TRATAMIENTO ESTADISTICO

Se utilizó un diseño factorial 2^6 , cuyos generadores de interacciones confundidas con bloques correspondieron a ACDE, ABDF (BCEF). Este diseño requirió el uso de 64 unidades experimentales y permitió evaluar la influencia simultánea de los factores en examen a su distintos niveles y estimar el efecto y alcance de sus interacciones.

DESARROLLO DEL TRABAJO

Se estudiaron 2 resinas acrílicas impregnantes (X y W), cuyas principales características se consignan en la tabla II. Dichas resinas se utilizaron tal como el fabricante las suministra a la industria curtidora.

T A B L A II

Resina acrílica	X	W
Concentración sólidos (%)	22	40
Densidad (g/cm ³)	1,03	1,04
Valor de pH	6,4	4,1
Naturaleza del polímero (1)	Acrilato de etilo	Acrilato de butilo
Tamaño de partícula (micrones) (2)	0,05	0,09

(1) Espectrografía de infrarrojo

(2) Microscopio electrónico

T A B L A I I I

ESQUEMA DE TERMINACION DEL CUERO IMPREGNADO

Pastel o capa cubriente (Partes)

- a) Pigmento negro sin caseína (11 %) = 15
- b) Ligante acrílico (40 %) = 22
- c) Agua = 30

Se aplicó a felpa y una vez secos, los cueros recibieron dos aplicaciones a soplete automático (total depositado = 300 g/m²).

Planchado: 120 kg/cm² presión y 65°C

Apresto o top (Partes)

- a) Emulsión nitrocelulósica (11 %) = 10
- b) Agua = 10

Se aplicó con soplete automático y secó a temperatura ambiente.

Planchado: 80 kg/cm² presión y 60°C

Las dos emulsiones estudiadas (nº 1 y 6), se ajustaron a una concentración de sólidos de resina del 10 %. Se adicionó como agente tensioactivo TRITON X-100 según las concentraciones indicadas para el factor ABC, y alcohol etílico absoluto como solvente (factor E).

Las 32 formulaciones impregnantes generadas por las distintas combinaciones de factores, se aplicaron a felpa sobre 64 muestras de cuero vacuno curtido al cromo, recurtido, flor corregida procedentes de dos curtiembres diferentes (factor F), a razón de 322 g/m² (30g/pie²).

Una vez secos a temperatura ambiente, los cueros se plancharon a 120 kg/cm² de presión y 80°C de temperatura.

Posteriormente, se les aplicó capas cubrientes pigmentadas y un apresto o top según la forma indicada en la tabla III.

Antes de efectuar los ensayos programados, los cueros fueron acondicionados durante una semana a 65 % H.R. y 22°C de temperatura.

ENSAYOS Y RESULTADOS

En este capítulo sólo se hará mención de aquellos factores y sus interacciones cuyos efectos sobre las propiedades examinadas se consideran estadísticamente significativos por haber superado el nivel de 95 % de probabilidad.

Firmeza de la flor (Break)

Se evaluó utilizando como referencia una escala patrón (4) de enumeración 0 a 10 (los valores más elevados representando muy buena firmeza de flor). Este ensayo se efectuó luego del proceso de impregnación; de terminación y de haber sometido al cuero acabado a 100 flexiones en un equipo SATRA Flexometer.

En el gráfico 1 se exhiben los resultados de break del cuero impregnado (curva I) y del cuero impregnado y acabado luego de 100 flexiones (curva II) frente a la concentración de humectante.

T A B L A IV
FIRMEZA DE FLOR (BREAK)

EMULSIONES ACRILICAS	TRATAMIENTO		
	Impregnación	Acabado	100 flexiones
Emulsión nº 1	5,6	6,1	4,0
Emulsión nº 6	7,4	6,9	4,8
Promedio	6,5	6,5	4,4

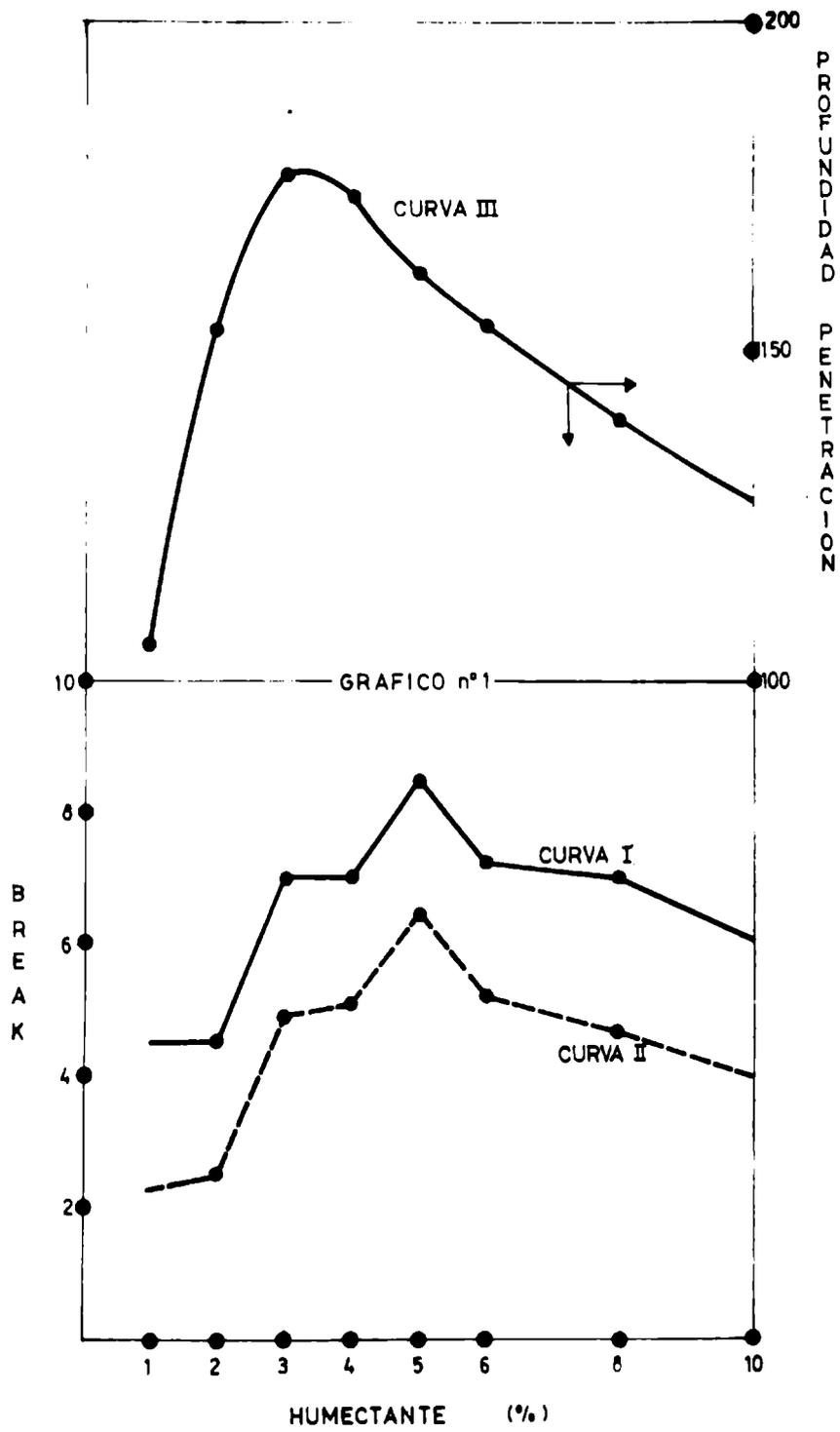


Gráfico nº 1

La tabla IV consigna los valores promedio de break obtenidos para el factor Emulsiones acrílicas, luego de cada uno de los tratamientos citados.

Tiempo de penetración

Tres gotas de cada formulación impregnante fueron vertidas en rápida sucesión sobre la capa de flor del cuero que le correspondió por sorteo (altura = 12 mm). Se midió el tiempo necesario para su completa penetración, el que se expresó en segundos.

En el gráfico 2 se pueden apreciar las curvas que representan la interacción verificada entre la concentración de alcohol (0 % = curva IV; 20 % = curva V) y la concentración de humectante.

Por otra parte, la emulsión acrílica n° 1 exhibió mayor tiempo de penetración (82 segundos) que la emulsión n° 6 (68 segundos).

Profundidad de penetración

Se determinó microscópicamente mediante la tinción de microsecciones transversales de los cueros impregnados y secos con Alcovar Red. La profundidad de penetración del impregnante se expresó porcentualmente con respecto al espesor de la capa flor tomado como unidad. Como espesor de la capa flor consideramos la distancia que media entre la superficie de la flor y la base de las raíces de los pelos.

La curva III del gráfico 1 representa los resultados promedio correspondientes a cada concentración de humectante.

Asimismo, las formulaciones impregnantes carentes de alcohol etílico penetraron a mayor profundidad (promedio = 171 %) que aquellas que contenían 20 % de alcohol (promedio = 127 %).

Tensión superficial

Se midió la tensión superficial de las 32 formulaciones impregnantes mediante el empleo de un tensiómetro Du Noüy (22,5°C). Los resultados se expresan en dinas/cm.

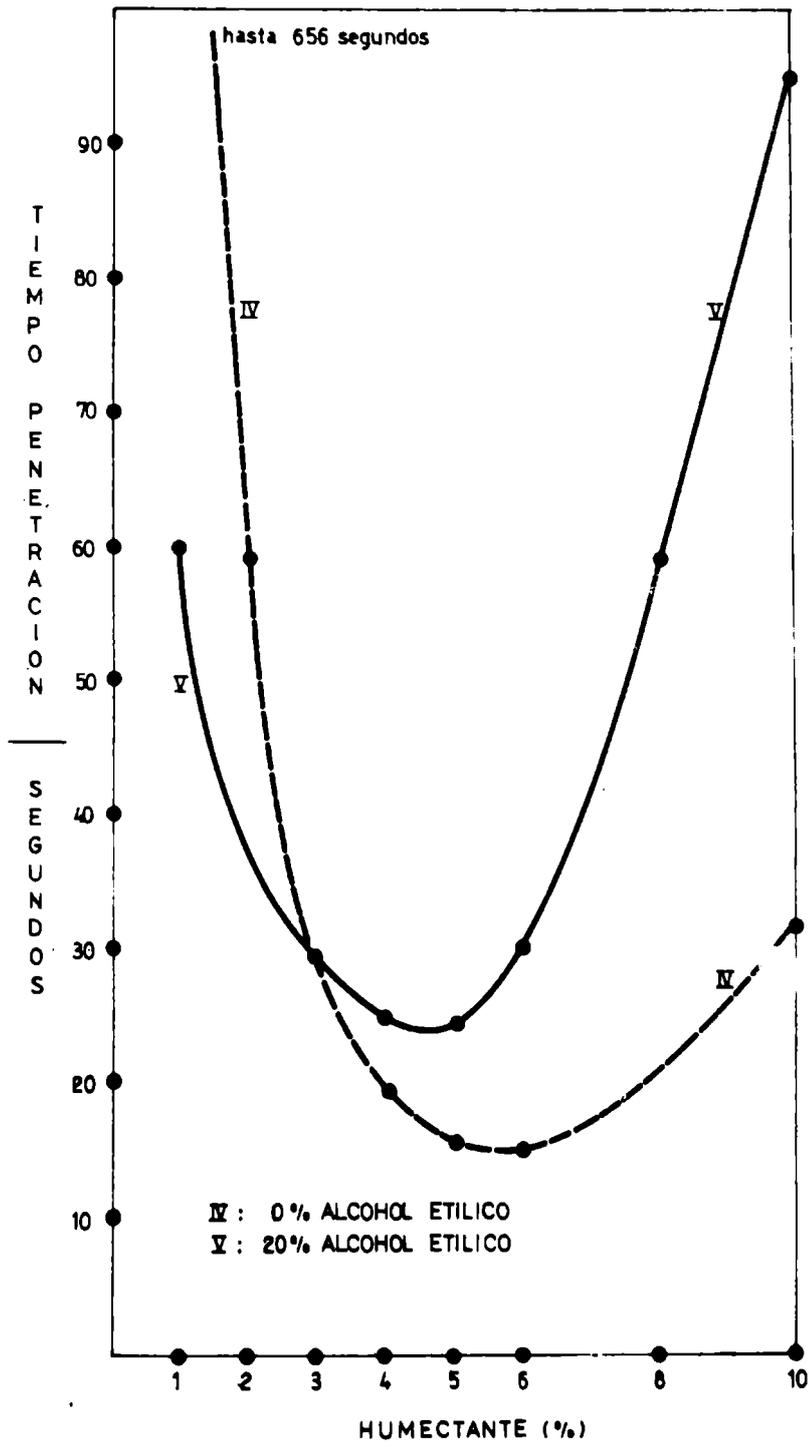


Gráfico nº 2

T A B L A VRIGIDEZ (SCORES)

PROCEDENCIA DEL CUERO	METODO DE EVALUACION					
	Flor hacia el exterior		Flor hacia el interior			
	Original	Impregnado	Aumento	Original	Impregnado	Aumento
Curtiembre nº 1	2,6	3,8	46 %	2,4	4,3	79 %
Curtiembre nº 2	2,2	2,2	0 %	1,8	3,2	78 %

El gráfico 3 exhibe las curvas que representan la interacción detectada entre los factores Concentración de alcohol y Concentración de humectante, (0 % de alcohol = curva VI; 20 % de alcohol = curva VII).

La tensión superficial de la emulsión acrílica nº 1 en promedio fue mayor (34,0 dinas/cm) que la correspondiente a la emulsión nº 6 (33,6 dinas/cm). Conviene recordar que las tensiones superficiales de las emulsiones diluidas al 10 % sólidos sin ningún tipo de aditivos fueron:

Emulsión nº 1 = 40,5 dinas/cm
 Emulsión nº 6 = 43,9 dinas/cm

Rigidez

Fue evaluada doblando el cuero en la palma de la mano con su lado flor hacia el interior y el exterior; ordenándose los cueros en siete grupos (0 a 6). Los valores más elevados indicando una mayor rigidez.

En la tabla V se consignan los resultados obtenidos para el factor Procedencia del cuero, y los incrementos operados con respecto a los promedios del cuero sin impregnar expresados porcentualmente.

T A B L A VI

ABSORCION DE AGUA (mg)

Concentración de humectante	1 % = 100
	2 % = 120
	3 % = 220
	4 % = 290
	5 % = 370
	6 % = 430
	8 % = 500
	10 % = 600
Promedio	328

T A B L A VII

ABSORCION DE AGUA (mg)

Emulsión acrílica nº 1 = 390

Emulsión acrílica nº 6 = 266

Absorción de agua

Este ensayo se efectuó sobre la flor del cuero impregnado, utilizándose un equipo SATRA de frotamiento (3). Los cueros se pesaron antes y después de ser frotados durante un minuto con un fieltro humedecido (peso mayor sobre la plataforma). Los resultados se expresaron en mg de agua absorbida por el cuero durante el ensayo.

Las tablas VI y VII presentan los resultados obtenidos para los factores Concentración de Humectante y Emulsiones Acrílicas respectivamente.

Resistencia al frotamiento húmedo

Se empleó un equipo SATRA de frotamiento (3) y se determinó el número de revoluciones necesarias para producir daño en la película de terminación del cuero.

El único factor que modificó la resistencia del acabado al frote húmedo fue Procedencia del cuero (factor F). En efecto, se verificó que en promedio, los cueros de la Curtiembre nº 1 exhibían mayor resistencia (260 revoluciones) que los procedentes de la Curtiembre nº 2 (120 revoluciones).

Resistencia de la flor a la rotura

Se utilizó un equipo SATRA Lastometer (5), verificándose esta resistencia luego de impregnar y también de acabar los cueros. La extensibilidad de la flor a la rotura se expresó en mm, y la correspondiente carga en kg.

La tabla VIII registra los resultados obtenidos para el factor Emulsiones acrílicas.

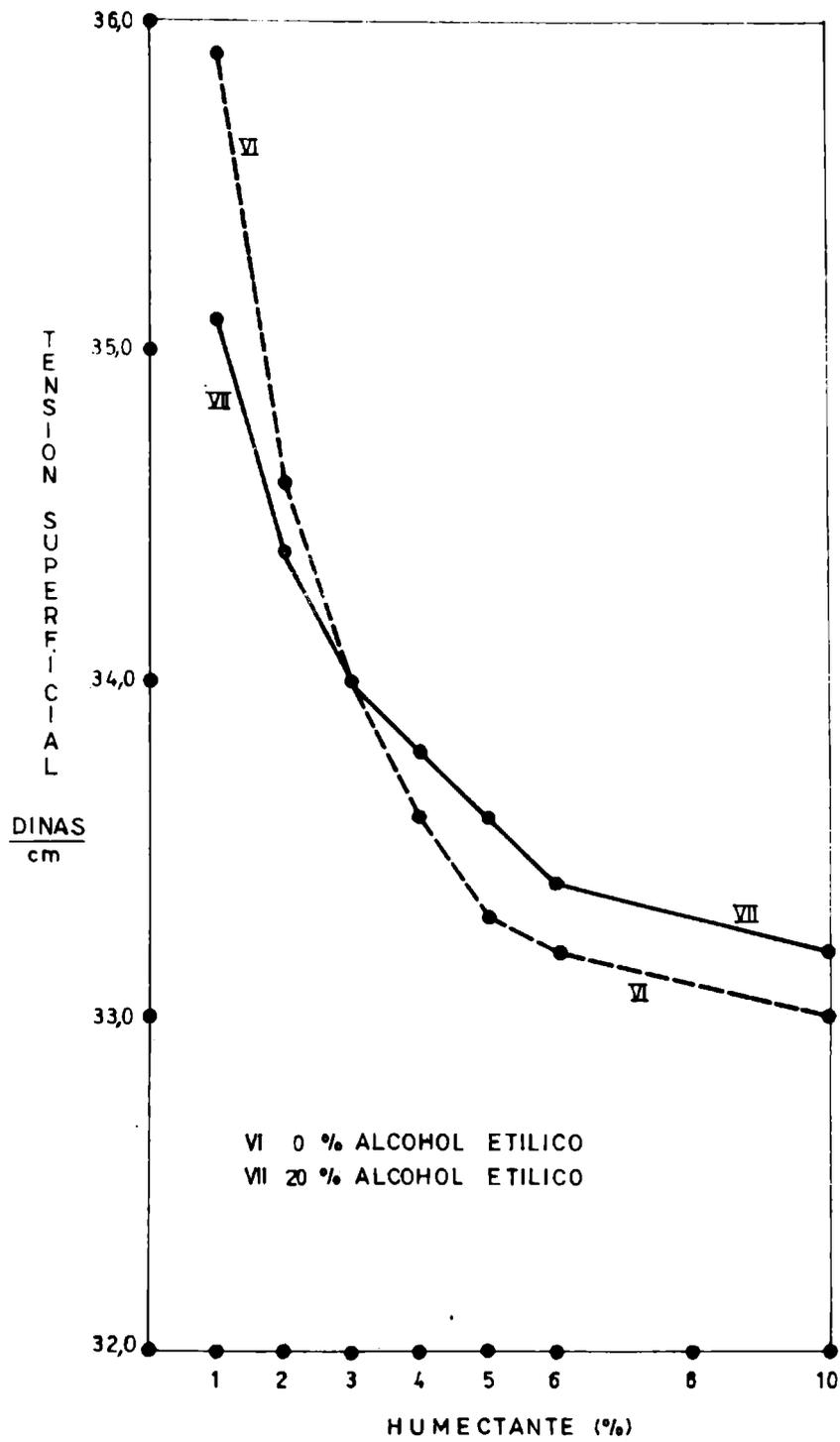


Gráfico nº 3

T A B L A VIII

RESISTENCIA DE LA FLOR A LA ROTURA

FACTOR	CUEROS			
	Impregnados		Terminados	
Emulsiones Acrílicas	Distensión (mm)	Carga (kg)	Distensión (mm)	Carga (kg)
Emulsión nº 1	9,8	58	9,4	44
Emulsión nº 6	8,0	39	7,8	33
Promedios	8,9	44	8,6	38

T A B L A IX

RESISTENCIA A LA TRACCION

PROPIEDAD	CUERO		
	Original	Impregnado	Terminado
Espesor (mm)	1,9	1,9	1,8
Elongación (%)	50	60	58
Carga de rotura (kg)	48	50	49
Resistencia específica (kg/cm ²)	253	263	272

Desgarramiento

La resistencia del cuero al desgarramiento se verificó según lo prescrito en la norma internacional I.U.P/8 (6).

Ningún factor modificó significativamente esta propiedad, siendo el valor promedio general de los cueros impregnados de 21 kg.

Resistencia a la tracción

Este ensayo se llevó a cabo sobre el cuero original; impregnado, y luego de su terminación, de acuerdo al método especificado en la norma IRAM 8511 (7).

Ningún factor modificó esta propiedad y la tabla IX consigna los valores promedio para cada etapa de la terminación del cuero.

Resistencia a la flexión

Se determinó mediante el uso de un Bally Flexometer (8), registrándose el número de flexiones requeridas para que se operara una falla en la película de terminación del cuero.

T A B L A X

RESISTENCIA A LA FLEXION

<u>FACTOR</u>	<u>NIVEL</u>	<u>FLEXIONES PROMEDIO</u>
D - Emulsiones	(i) Emulsión nº 1	9 500
Acrílicas	d, Emulsión nº 6	4 500
F - Procedencia del Cuero	(i) Curtiembre nº 1	11 000
	f, Curtiembre nº 2	3 000

La tabla X consigna los datos promedio obtenidos para los factores Emulsiones acrílicas y Procedencia del cuero, respectivamente.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Iniciaremos la discusión analizando los resultados obtenidos para la propiedad firmeza de flor (break), la que da una idea de la eficacia del proceso de impregnación.

Los factores Concentración de humectante (ABC) y Emulsiones acrílicas (D), fueron los únicos que incidieron significativamente sobre el break del cuero.

El gráfico 1 (parte inferior) revela que el break mejora sensiblemente luego de sobrepasar el 2 % la concentración de humectante, llegando a su máxima expresión para el nivel de 5 %. Posteriormente, un nuevo incremento de humectante provoca una disminución del break (curva I). Idéntico fenómeno se observa para el break del cuero terminado y sometido a flexiones repetidas (curva II).

Por otra parte, tanto el gráfico 1 como la tabla IV indican que el break de los cueros impregnados disminuye sensiblemente al ser sometidos a un ensayo de flexión.

Sin embargo, aunque es un hecho real no debe inducirnos a dudar de la efectividad del proceso de impregnación. En efecto, el cuero original (sin impregnar) al ser también flexionado disminuye su break hasta alcanzar valores muy bajos (ver tabla XI).

En otras palabras, la impregnación compensa la acción negativa del trabajo fisicomecánico de flexión.

En cuanto al factor Emulsiones acrílicas, la n° 6 (acrilato de butilo) otorgó al cuero mejor break que la n° 1 (acrilato de etilo), y este predominio se mantuvo aún luego de terminar y flexionar los cueros (ver tabla IV).

T A B L A X I
FIRMEZA DE FLOR (SCORES)

TRATAMIENTO	CUERO	
	Original	Impregnado y acabado
Sin flexionar	4,4	6,5
Luego de 100 flexiones	2,6	4,4

En el gráfico 1 (parte superior) se puede apreciar que la mayor profundidad de penetración del polímero en el cuero, se logró para una concentración de humectante del 3 % (curva III). Esto es las concentraciones de humectante para máxima PP y máximo break, son diferentes.

También se pudo detectar que existe una tendencia a obtener pobres incrementos de break cuando el polímero se deposita a menor profundidad. Aunque el incremento fue nulo para 1 % y 2 % humectante, para el rango de 6 % a 10 %, es aceptable.

Por otra parte, si consideramos el factor concentración de alcohol etílico, la gran diferencia en PP entre formulaciones con 0 % y 20 % de alcohol no se vio reflejada en el break del cuero, al punto que en promedio fue similar en ambos casos (promedio de break = 6,5).

Recordemos también que la PP de las emulsiones nº 1 y 6 es similar (promedio = 149 %) y sin embargo, como ya mencionáramos, se lograron diferentes breaks.

En conclusión, es difícil extraer una simple relación entre la profundidad alcanzada por el impregnante en el cuero y su break.

Esa relación parece depender del factor que se considere, puesto que en algunos casos para igual break final el impregnante penetró a distintas profundidades (ejemplo, factor concentración alcohol etílico); en otros, para igual profundidad se obtuvieron diferentes breaks (ejemplo, factor emulsiones acrílicas), y en un tercer caso hubo cierta in-

terdependencia entre ambas propiedades (ejemplo, factor concentración de humectante).

Examinemos ahora el tiempo de penetración (T.P). Del gráfico 2 se aprecia que su relación con la concentración de humectante se modifica según se considere formulaciones con 0 % o 20 % de alcohol etílico (curvas IV y V respectivamente).

En efecto, por debajo del 3 % de humectante se verificaron tiempos de penetración menores para impregnantes con 20 % de alcohol, y a la inversa por arriba del 3 %.

En general, los menores TP se observaron para el rango 4-6 % humectante, el que coincide con los mayores incrementos de break. Desde este punto de vista se concluye que el tiempo de penetración puede predecir con eficiencia qué formulación entre las varias en examen tendrá mayor posibilidad de éxito para aumentar apreciablemente el break del cuero a impregnar.

Asimismo, como el alcohol permite modificar tiempo y profundidad de penetración, se desprende que variando la concentración de este alcohol se puede modificar PP y TP sin alterar el break del cuero. Esto es importante, dado que se puede gobernar con el factor alcohol la aplicabilidad del impregnante.

En cuanto a la tensión superficial de las 32 formulaciones estudiadas, el gráfico 3 señala que también hubo una interacción humectante-alcohol similar a la descripta para el tiempo de penetración.

La tensión superficial de formulaciones con 20 % alcohol etílico (curva VII) fue menor, para concentraciones inferiores al 3 % de humectante, que aquellas exentas de alcohol (curva VI). Sucediendo lo contrario al sobrepasar dicho 3 % humectante. Relacionando este hecho con los tiempos de penetración se concluye que a una determinada concentración de humectante, a mayor tensión superficial le corresponde un mayor tiempo de penetración.

Cabe también destacar que para 3 % humectante, las formulaciones con 0 % y 20 % de alcohol exhibieron igual tensión superficial y tiempo de penetración, y además se

logró la mayor profundidad de penetración del impregnante (ver gráficos nº 1, 2 y 3).

Esta circunstancia parece ser algo más que una mera coincidencia, pero con los elementos de juicio disponibles no resulta posible explicarla.

Por otra parte, es significativo que a concentraciones de humectante mayores del 4 %, la caída de tensión superficial por unidad de concentración de humectante fue menor que la operada entre 1 % y 3 %. Recordemos que luego del 4 %, obtuvimos los mínimos tiempos de penetración y máximos breaks.

Teniendo en cuenta esto último, que el tiempo de penetración es independiente del tipo de cuero, y que los TP mínimos se alcanzaron para ambas emulsiones acrílicas a igual concentración de humectante, se llega a la conclusión de que se podrá formular un impregnante en forma óptima de acuerdo a las variaciones de su tensión superficial.

Es decir, formularlo a una concentración de humectante tal, que a ella se opere un punto de inflexión en la curva que registra la variación de la tensión superficial en función de la concentración de humectante.

Esto es lógicamente válido para las condiciones de trabajo descritas en el presente estudio, y se tratará de ratificarlo para otros tipos de cueros y emulsiones acrílicas.

Otra propiedad importante es la rigidez del cuero. Los resultados indican que la procedencia del cuero jugó un rol preponderante. Para ambos métodos de evaluación la impregnación acentuó la diferencia de rigidez exhibida por los cueros originales de la curtiembre nº 1 frente a los de la curtiembre nº 2.

Si se analizan los datos para cada método de evaluación, referidos a la rigidez del cuero original, se verifica que al doblar el cuero con su lado flor hacia el interior el incremento provocado por la impregnación es similar para ambas procedencias (78 %). Pero si se dobla ahora el cuero con su lado flor hacia el exterior, este incremento es menor y bien diferente para cada curtiembre, a punto tal

que para los cueros de la curtiembre nº 2 es nulo (0 % incremento).

De acuerdo con lo expresado, este método de evaluación con la flor hacia el exterior parece aconsejable cuando se desea detectar fenómenos como el descrito precedentemente.

Por otra parte, el hecho de que las emulsiones acrílicas estudiadas no difieran entre sí en cuanto a la rigidez impartida al cuero indicaría la inexistencia de compromiso al respecto, por lo que la elección debería gobernarse por la incidencia de ambas emulsiones sobre otras propiedades.

La absorción de agua del cuero impregnado se ve incrementada al aumentar la concentración de humectante en la formulación (ver tabla VI). Esto ya había sido observado en nuestros estudios previos (1, 2), y es una lógica consecuencia de la incorporación al cuero de cantidades crecientes de agente humectante.

Por otra parte, independientemente de este factor, aquellos cueros impregnados con la emulsión nº 1 absorbieron en promedio más agua (390 mg) que aquellos que recibieron la emulsión nº 6 (promedio = 266 mg).

Esto se vio confirmado por el ensayo de absorción de agua efectuado sobre las películas obtenidas por evaporación de las citadas emulsiones (ver tabla XII, película A). Sin embargo, la marcada diferencia de absorbencia entre emulsiones, no puede atribuirse a la naturaleza del polímero dado que para las películas obtenidas por eliminación previa de la fase acuosa (precipitación y redisolución del polímero en solventes orgánicos), las absorciones de agua son ahora similares (ver tabla XII, película B).

Esto indicaría que la emulsión nº 1 posee originalmente mayor cantidad de agentes humectantes que la emulsión nº 6, hecho también puesto de manifiesto por la menor tensión superficial exhibida por la citada emulsión nº 1.

La mayor hidrofilia del cuero impregnado no modificó la solidez de la película de acabado frente al frotamiento húmedo, hecho que ya fuera señalado y discutido en un trabajo previo (1).

T A B L A XII

ABSORCION DE AGUA DE LAS PELICULAS (%)

TIEMPO (h)	Película A		Película B	
	Emulsión nº 1	Emulsión nº 6	Emulsión nº 1	Emulsión nº 6
1	10	5	2	3
3	19	8	3	4
24	96	24	6	7

La procedencia del cuero fue el único factor que incidió sobre esta propiedad (curtiembre nº 1 = 260 revoluciones y curtiembre nº 2 = 120 revoluciones).

Esta diferente solidez de la película de acabado según la procedencia del cuero, también se verificó para su resistencia ante flexiones repetidas, donde nuevamente los cueros de la curtiembre nº 1 arrojaron en promedio mayor resistencia (11 000 flexiones) que los de la curtiembre nº 2 (3 000 flexiones).

En cuanto a la resistencia a la flexión, la emulsión acrílica nº 1 otorgó a la película el doble de resistencia (9 500 flexiones) que la emulsión nº 6 (4 500 flexiones); y también la emulsión nº 1 fue superior a la nº 6 en lo que respecta a la distensión y carga necesaria para provocar la rotura de la flor del cuero (ver tabla VIII).

Finalmente, ningún factor modificó significativamente la resistencia del cuero impregnado a la tracción y al desgarramiento, hecho que era previsible si se tiene en cuenta que el proceso de impregnación involucra particularmente la superficie "flor" del cuero.

BIBLIOGRAFIA

1. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. - Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Téc. Ind. Cuero, 12, 147/163, 1971.
2. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. - Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Téc. Ind. Cuero, 12, 164/178, 1971.
3. Norma S.L.F.5. - Sociedad Británica de Químicos del Cuero, 1967.
4. Landmann A. W. y Thomson R. - J. Soc. Leather Trades' Chem., 47, 431, 1963.
5. Norma S.L.P. 9 (IUP/9). - Sociedad Británica de Químicos del Cuero, 1967.
6. Norma I.U.P./8. Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero.
7. Norma IRAM 8511. - Instituto Argentino de Racionalización de Materiales.
8. Norma S.L.P. 14 (IUP/20) - Sociedad Británica de Químicos del Cuero, 1967.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a los técnicos Daniel Egüen y Raúl García la colaboración brindada en la ejecución de ensayos fisicomecánicos y evaluación microscópica respectivamente.

INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL NUTRIENTE
Y OTROS FACTORES SOBRE LAS PROPIEDADES
DEL CUERO VACUNO SEMITERMINADO

III. ACEITES CLOROSULFONADOS*

Dr. Alberto R. Angelinetti

Lic. Norman Lacour

Prof. Flavio A. Lucchese **

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC),
La Plata, Argentina. Proyecto Multinacional Curtición
O.E.A.
- ** Escola Técnica de Curtimento, Senai, Estancia Velha, R.S.,
Brasil.

INTRODUCCION

Continuando con la línea iniciada (1) (2) se consideró de interés estudiar el comportamiento de un aceite de origen sintético frente a otros sistemas de engrase. Además, y dentro del mismo estudio, se analizaron otros importantes factores como son la neutralización y el secado.

En lo que respecta al factor agente nutriente, se estudió el efecto engrasante de un aceite organosintético sulfoclorado (derivado petroquímico), empleado solo o en mezcla con aceite sulfitado de origen marino, y comparándolo frente al aceite de pescado sulfatado.

Asimismo se estimó de interés verificar la acción neutralizante del pirofosfato de sodio frente al formiato de sodio.

Con respecto al factor secado, se han analizado cuatro sistemas, a saber: pasting, vacío, secoterm y estufa.

El esquema de trabajo fué el siguiente:

AB - Agente nutriente

- (i) Aceite sulfatado
 - a, Aceite clorosulfonado
 - b, sulfatado 2/3 + sulfitado 1/3
 - ab, clorosulfonado 2/3 + sulfitado 1/3

C - Agente neutralizante

- (i) Pirofosfato de sodio
 - c, Formiato de sodio

DE - Secado

- (i) Pasting
 - d, Vacío
 - e, Secoterm
 - de, Estufa

Se empleó un diseño factorial 2^5 completo, utilizando ocho mitades (chapas) de cuero vacuno curtido al cromo, dividido y rebajado, cortadas en bandas de 30 x 70 cm, perpendiculares al espinazo, lo que permitió el estudio en zonas crupón y falda por separado.

Logradas las 32 unidades experimentales se procedió al lavado de las mismas, y a su neutralización de acuerdo al factor C. La neutralización se realizó en cada nivel con un 100 % de agua a 40°C durante 60'. Se emplearon cantidades variables de formiato de sodio y pirofosfato de sodio de acuerdo al esquema siguiente:

Nivel	%	pH final del baño
(i) Formiato	2,5	4,7
c, Pirofosfato	2,1	4,8

Se lavaron los cueros a 50°C, y posteriormente fueron recurtidos con 100 % de baño y temperatura constante de 50°C durante 40' con 3 % de extracto de quebracho sulfitado y 3 % de tanino sintético.

Luego de un nuevo lavado con agua a 60°C los cueros fueron nutridos, a igual temperatura de acuerdo al factor AB, según se detalla en el esquema de la página siguiente.

Finalmente, los cueros obtenidos fueron secados de acuerdo al factor DE, por estufa, pasting y vacío en la Planta Experimental del CITEC, y por el método secoterm en una industria curtidora local.

ENSAYOS Y PROPIEDADES EVALUADAS EN LOS CUEROS SEMITERMINADOS

Ensayos físico-mecánicos. Para mayores detalles ver Parte II (2)

- Variación de espesor y área
- Resistencia de la flor al estallido
- Resistencia al desgarramiento
- Extensión bidimensional del cuero
- Resistencia a la tracción

NIVEL	Aceite de pes- cado sulfatado	Aceite de pes- cado clorosul- fonado	Aceite de pes- cado sulfitado	Aceite de pata Crudo	TOTAL
(i)	4,8	-	-	1,2	6
a,	-	4,8	-	1,2	6
b,	3,2	-	1,6	1,2	6
ab,	-	3,2	1,6	1,2	6

- Absorción de agua
- Penetración de materia grasa
- Materias extraíbles por éter

Propiedades subjetivas

- Rigidez
- Firmeza de flor

Con excepción de la variación de área y espesor, y la rigidez, las restantes propiedades y ensayos fueron evaluadas en zonas crupón y falda por separado.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA CADA PROPIEDAD EXAMINADA

Variación de área

El factor secado ha influido notablemente sobre el rendimiento en superficie de los cueros semiterminados.

Los cueros secados mediante los sistemas secoterm y pasting presentaron un mayor rendimiento en área que los secados al vacío y en estufa (Tabla I).

En la primera parte del trabajo (1) no fueron encontradas diferencias significativas entre los cueros secados por pasting y vacuum en lo que a variación de área se refiere; no obstante, cabe señalar que en dicho trabajo se utilizó únicamente la zona crupón, y además, la medida de superficie se efectuó sobre trozos más pequeños, de modo tal que las mediciones estuvieron afectadas por un error mayor.

Por otra parte, los cueros engrasados con la mezcla aceite clorosulfonado-aceite sulfitado, han puesto de manifiesto un mayor incremento de área (Tabla I).

Variación de espesor

Los cueros secados por estufa, en concordancia con los datos obtenidos para el rendimiento en área, brindaron

un mayor incremento relativo de espesor. El menor rendimiento lo obtuvieron los cueros secados por sistema secoterm, ubicándose en posiciones intermedias aquellos tratados por pasting y vacío (Tabla II).

Con respecto a la acción de los agentes nutrientes, la mezcla aceite clorosulfonado-aceite sulfitado proporcionó los cueros de menor espesor (Tabla III).

Resistencia de la flor al estallido

Distensión de la flor a la rotura

El factor secado jugó un papel decisivo sobre esta propiedad. En efecto, en zonas crupón y falda los cueros secados en estufa exhibieron los valores más altos de distensión, ocupando una posición intermedia los secados al vacío y/en pasting, y mostrando distensiones menores los cueros secados mediante secoterm (Tabla IV).

En cuanto a los demás factores puestos en juego, únicamente se apreció cierta tendencia a mejorar esta propiedad, en zona crupón, cuando los sistemas de engrase incluyen aceite sulfitado, hecho ya advertido en un trabajo anterior (1) (Tabla V).

Carga a la rotura de flor

Se ha verificado que la mezcla nutriente constituida por aceites sulfoclorados y aceite sulfitado evidenció mejorar la resistencia de la flor con respecto a los demás sistemas nutrientes en zona crupón (Tabla VI).

Por otra parte y también en zona crupón, los cueros secados en secoterm presentaron resistencias a la rotura de flor apreciablemente menores que los secados mediante los otros sistemas (Tabla VII).

Resistencia al desgarramiento

Se ha podido constatar que en zona falda, los cueros neutralizados con formiato de sodio brindaron valores más altos de resistencia al desgarramiento que aquellos neutralizados con pirofosfato de sodio. (Medias: 26,0 y 21,4 kg respectivamente).

Extensión bidimensional del cuero

La carga aplicada para lograr una extensibilidad en superficie del 25 % fue muy superior en ambas zonas, en los cueros secados en secoterm. Por otra parte, dicha carga alcanzó valores más elevados en zona falda. (Tabla VIII).

Resistencia a la tracción

Carga de rotura

No fueron encontradas diferencias significativas para esta propiedad, entre los valores obtenidos para los diversos factores puestos en juego.

Elongación a la rotura

Se verificó que los cueros secados en estufa exhibieron los valores más altos de elongación, en ambas zonas. Asimismo, en zona falda, los valores promedio para esta propiedad fueron más altos que en zona crupón (Tabla IX).

Absorción de agua

La absorción de agua de los cueros previamente desflorados mostró diferencias debidas al factor neutralizado, en ambas zonas; en efecto, se obtuvieron valores más altos de absorción al emplearse pirofosfato de sodio en lugar de formiato de sodio. (Valores medios: 367 y 253 mg en zona crupón y 484 y 302 mg en zona falda respectivamente.

También influyó sobre esta propiedad, en ambas zonas, la naturaleza del aceite de engrase; efectivamente, brindaron valores superiores de absorción los cueros nutridos con aceite clorosulfonado, y su mezcla con aceite sulfitado (Tabla X).

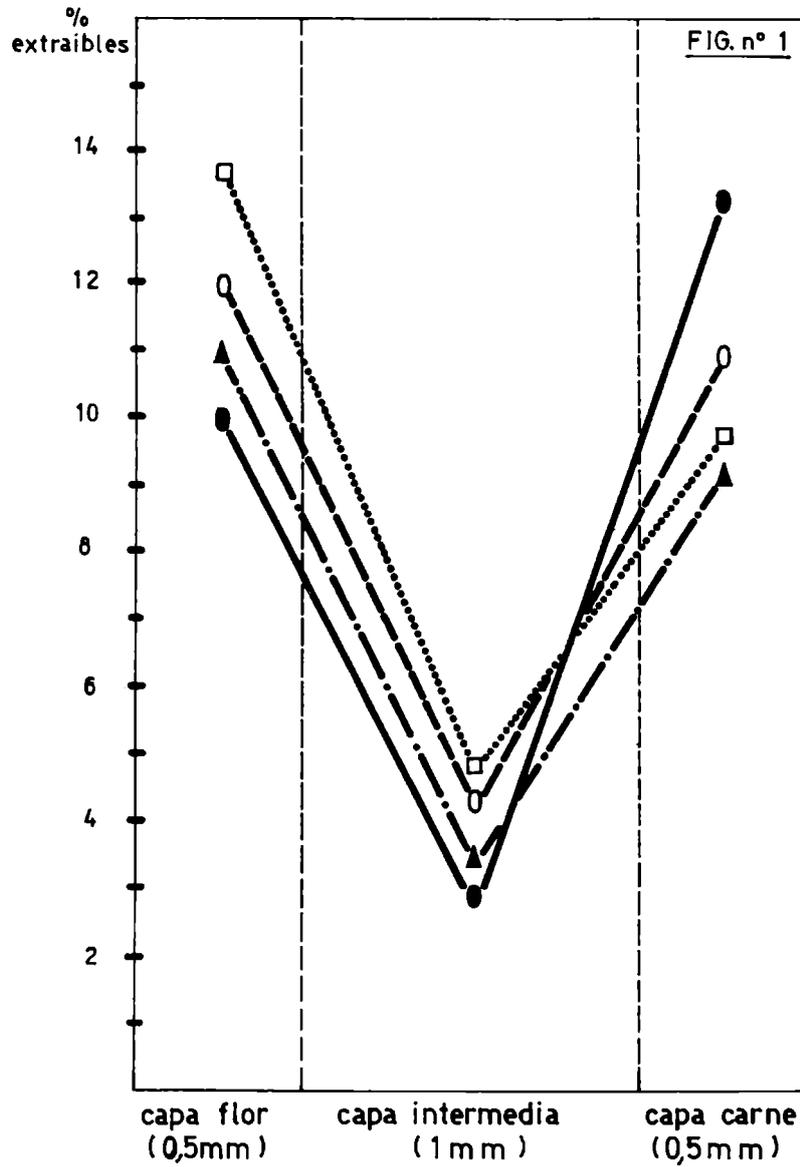
En lo que respecta al factor secado, el proceso en estufa ha mostrado tendencia a proporcionar los valores más altos de absorción de agua en ambas zonas (Tabla XI).

Cabe señalar que la absorción de agua ha sido mayor en zona falda para todos los factores considerados.

Penetración de materia grasa

Se ha puesto en evidencia a través de la observación

MATERIAS EXTRAIBLES POR ETER DE PETROLEO



- ac. sulfatado
- ▲ ac. clorosulfonado
- ac. sulfat. $\frac{2}{3}$ sulfit. $\frac{1}{3}$
- clorosulf $\frac{2}{3}$ sulfit $\frac{1}{3}$

microscópica, que el aceite clorosulfonado ha penetrado más en el cuero que el aceite sulfatado. Debe destacarse que la penetración de ambos aceites ha sido sensiblemente mejorada por la incorporación de aceite sulfitado. Además, se ha verificado que la profundidad del engrase es mayor del lado carne (Tabla XII).

Por otra parte, en los cueros neutralizados con formiato de sodio se ha evidenciado una mayor penetración de grasa del lado carne que en aquellos tratados con pirofosfato de sodio (valores promedio: 5,1 y 2,6 div., respectivamente).

Materias extraíbles por éter

De acuerdo a la información obtenida a través del análisis estratigráfico, se ha comprobado que en la capa flor, en la capa intermedia y en la capa carne, los cueros neutralizados con formiato de sodio presentaron mayor cantidad de extraíbles que los neutralizados con pirofosfato de sodio (Tabla XIII).

En lo que respecta a la influencia de la naturaleza del aceite, debe destacarse que se obtuvo una menor cantidad de extraíbles en la capa carne, al aplicarse aceite clorosulfonado. (Fig 1). No hubo diferencias significativas entre la cantidad de extraíbles de las capas flor e intermedia.

Por otra parte, la presencia de aceite sulfitado en los baños de engrase elevó el contenido de extraíbles en las capas flor e intermedia (Fig. 1).

Rigidez

El aceite sulfitado manifestó nuevamente su ya conocida tendencia a disminuir la rigidez de los cueros cuando se lo mezcla con el aceite sulfatado (1) (2); idéntico efecto se evidenció cuando se lo aplicó en mezcla con el aceite clorosulfonado. Asimismo, los cueros nutridos con aceite clorosulfonado exhibieron valores de rigidez ligeramente inferiores a aquellos tratados con aceite sulfatado (Tabla XIV).

Firmeza de flor

Los cueros engrasados con aceite clorosulfonado brin-

daron en zona crupón mejores valores de firmeza de flor que aquellos engrasados con aceite sulfatado, cuando los mismos fueron secados por sistemas secoterm y estufa (Tabla XV).

Ninguno de los demás factores considerados mostraron significativa influencia sobre esta propiedad.

EFFECTO DE LOS PRINCIPALES FACTORES SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO SEMITERMINADO

Agente neutralizante

La neutralización ha mostrado singulares efectos sobre las propiedades del cuero semiterminado. Efectivamente, los cueros neutralizados con pirofosfato de sodio presentaron una mayor absorción de agua y un porcentaje inferior de materias extraíbles en éter.

Por otra parte, la penetración de materia grasa ha sido mayor en los cueros neutralizados con formiato de sodio.

Agente nutriente

El agente nutriente ha influido sobre la mayoría de las propiedades examinadas.

El engrase de los cueros con aceite clorosulfonado ha tenido varios efectos importantes: elevó la absorción de agua, penetró más profundamente en el cuero por ambos lados, y brindó un menor porcentaje de materias extraíbles del lado carne.

La incorporación de aceite sulfitado a los sistemas de engrase proporcionó cueros con mayor distensión de flor a la rotura, coadyuvó a la penetración de los aceites clorosulfonados y sulfatado, brindó cueros de baja rigidez y su mezcla con el clorosulfonado dió valores más altos de carga a la rotura de flor.

Asimismo, el factor agente nutriente ha interactuado en diversas oportunidades con el factor secado.

Secado

El factor secado ha incidido en la casi totalidad de las propiedades examinadas. Se ha constatado que el secado en estufa ha brindado los cueros de mayor espesor y menor rigidez; asimismo, dichos cueros presentaron valores más altos de distensión de flor y de elongación a la rotura en el ensayo por tracción.

Los cueros secados por secoterm proporcionaron un mayor rendimiento de área y una mayor resistencia a la extensibilidad bidimensional.

Por otra parte, el secado por sistemas vacío y pasting suministró cueros con valores intermedios entre los obtenidos para estufa y secoterm, para las diferentes propiedades examinadas.

COMENTARIO FINAL

El aceite clorosulfonado evidenció mejorar importantes propiedades del cuero vacuno semiterminado. Se aconseja su empleo en mezcla con aceites sulfitados.

Se ha podido comprobar debidamente que el tipo de secado afecta las propiedades físico-mecánicas del cuero. En efecto, la distensión a la rotura de la flor, la elongación a la rotura del cuero en el ensayo por tracción y la resistencia a la extensibilidad bidimensional, se han visto modificadas en forma diferente por cada método de secado.

La mayor absorción de agua de los cueros neutralizados con pirofosfato de sodio podría ser una consecuencia de la menor absorción de materia grasa, puesta de manifiesto por la menor penetración del nutriente y el menor porcentaje de materias extraíbles obtenido para los cueros tratados con dicho agente neutralizante.

BIBLIOGRAFIA

1. Lacour, N. y A. Angelinetti.- Influencia de la naturale-

za del nutriente y otros factores sobre las propiedades del cuero semiterminado. Parte I. LEMIT-ANALES, 1-1972, 85-99.

2. Lacour, N., A. Angelinetti y F. Lucchese.- Influencia de la naturaleza del nutriente y otros factores sobre las propiedades del cuero semiterminado. Parte II. LEMIT-ANALES, 1-1972, 101-111.

T A B L A I

AB - Agente Nutriente	VARIACION DE AREA $\left[\frac{\text{PALIZONADO - AZUL}}{\text{AZUL}} \times 100 \right]$				Promedio
	DE - Sistema de Secado				
	(i)Pasting	d, Vacío	e, Secoterm	de, Estufa	
(i) Sulfatado	65	-70	340	-105	58
a, Clorosulfonado	120	-225	145	-100	-15
b, Sulfa 2/3 Sulfi 1/3	75	-50	60	-140	-14
ab, Clorosulf. 2/3 sulfi. 1/3 ...	385	135	225	-155	152
Promedio	161	-52	192	-120	45

DS (16) : 312

DS (4) : 156

T A B L A II

VARIACION DE ESPESOR

$$\left[\frac{\text{Palizonado} - \text{azul}}{\text{azul}} \times 100 \right]$$

DE - Secado

(i) Pasting	3,2
d, Vacío	0
e, Secoterm	- 5,1
de, Estufa	17,3
Media	3,8

DS₍₄₎ : 5,0

T A B L A III

VARIACION DE ESPESOR

$$\left[\frac{\text{Palizonado} - \text{azul}}{\text{azul}} \times 100 \right]$$

AB - Agente Nutriente

(i) Sulfatado	6,0
a, Clorosulfonado.....	6,0
b, Sulfa 2/3 + sulfi 1/3..	7,5
ab, Clorosulf2/3+sulf1/3..	- 4,2
Media	3,8

DS₍₄₎ : 6,1

T A B L A IV

DISTENSION DE LA FLOR A LA ROTURA
(mm)

<u>DE - Secado</u>	<u>Crupón</u>	<u>Falda</u>
(i) Pasting	9,6	9,8
d, Vacuum	10,0	9,8
e, Secoterm	8,6	8,8
de, Estufa	11,0	10,4
Media	9,8	9,7

DS (4) Crupón 1,4
DS (4) Falda 1,3

T A B L A V

DISTENSION DE LA FLOR A LA ROTURA (ZONA CRUPON)
(mm)

AB - Agente nutriente

(i) Sulfatado..... 9,4
a, Clorofulfonado 9,2
b, Sulfa 2/3 + sulfi 1/3 10,1
ab, Clorofulf 2/3 + sulfi 1/3. 10,4
Media 9,8

DS (4): 0,7

T A B L A VI

CARGA A LA ROTURA DE FLOR (ZONA CRUPON)

(kg)

AB - Agente nutriente

(i) Sulfatado	44
a, Clorosulfonado	38
b, Sulfa 2/3 + sulfi 1/3	41
ab, Clorosulf 2/3 + sulfi 1/3	58
Media	45
DS ₍₄₎ :	6

T A B L A VII

CARGA A LA ROTURA DE FLOR (ZONA CRUPON)

(kg)

DE - Secado

(i) Pasting	50
d, Vacuum	49
e, Secoterm	34
de, Estufa	48
Media	45
DS ₍₄₎ :	7

T A B L A VIII

CARGA PARA DISTENDER 25 % (kg/cm²)

DE - Secado	Crupón	Falda
(i) Pasting	8,3	10,3
d, Vacuum	7,5	9,8
e, Secoterm	9,2	13,0
de, Estufa	5,7	8,3
Media	8,1	10,7

DS₍₄₎ Crupón: 2,2

DS₍₄₎ Falda: 2,0

T A B L A IX
ENSAYO POR TRACCION
ELONGACION A LA ROTURA %

DE - Secado	Crupón	Falda
(i) Pasting	57	77
d, Vacuum	60	84
e, Secoterm	51	64
de, Estufa	72	95
Media	60	80

DS₍₄₎ Crupón: 9
 DS₍₄₎ Falda: 11

T A B L A X
ABSORCION DE AGUA (mg)

AB - Agente nutriente	Crupón	Falda
(i) Sulfatado	250	305
a, Clorosulfonado	371	470
b, Sulfa 2/3 + sulfi 1/3 ...	304	332
ab, Clorosulf 2/3 + sulfi 1/3	341	463
Media	316	392

DS₍₄₎ Crupón: 35
 DS₍₄₎ Falda: 68

T A B L A X I

ABSORCION DE AGUA (mg)

DE - Secado	Crupón	Falda
(i) Pasting	260	598
d, Vacío.....	504	524
e, Secoterm	529	578
de, Estufa	347	475
Media.....	510	595
DS ₍₄₎	84	112

T A B L A XII

PENETRACION DE MATERIA GRASA

(Divisiones del ocular micrométrico)*

AB - Agente nutriente	Flor	Carne	Total
(i) Sulfatado	1,5	2,3	3,8
a, Clorosulfonado	1,7	3,1	4,8
b, Sulfa 2/3 + sulfi 1/3	1,7	2,9	4,6
ab, Clorofulf 2/3 + sulfi 1/3..	1,9	3,5	5,4
Media.....	1,7	2,9	4,6
D.S.	0,5	0,7	---

* División del ocular micrométrico; 0,53 mm = 1 división.

T A B L A XIII
MATERIAS EXTRAIBLES POR ETER (%)

Agente Neutralizante	Flor	Capa Intermedia	Carne
(i) Pirofosfato de sodio ..	10,2	2,9	8,6
c, Formiato de sodio.....	12,8	4,3	11,9
Media	11,5	3,6	10,2

DS₍₂₎ Flor: 2,0

DS₍₂₎ Intermedia: 1,2

DS₍₂₎ Carne: 2,5

T A B L A XIV
RIGIDEZ

AB - Agente Nutriente	Score
(i) - Aceite sulfatado	2,5
a - Aceite clorosulfonado	2,0
b - Ac. sulfa 2/3 + sulfi 1/3.....	2,1
ab - Ac. clorosulf 2/3 + sulfi 1/3.	1,5
Media.....	2,0

DS₍₄₎: 0,8

T A B L A XV

FIRMEZA DE FLOR

AB - Agente Nutriente	DE - Secado				
	(i) Pasting	d, Vacío	e, Secoterm	de, Estufa	Media
(i) Sulfatado	7,0	7,0	5,0	5,5	6,1
a, Clorofulfonado	6,5	7,0	7,5	9,5	7,6
b, Sulfa 2/3 Sulfi 1/3	6,0	8,5	7,5	7,0	7,2
ab, Clorosulf 2/3 sulfi 1/3.	8,0	7,5	6,5	8,0	7,5
Media	6,9	7,5	6,6	7,5	7,1

D.S. (16): 1,9

D.S. (4): 0,5

INFLUENCIA DE LOS METODOS DE DEPILADO SOBRE LA
CANTIDAD Y COMPOSICION DE LAS AGUAS RESIDUALES

II. INVESTIGACIONES ULTERIORES

Ing. Willy Frendrup *

Dr. Alberto Angelinetti **

- * Centro Experimental de Curtiduría, Instituto Tecnológico,
Copenhagen, Dinamarca.
- ** Centro de Investigación de Tecnología del Cuero, La Plata,
Argentina.

INTRODUCCION

Ya se ha informado anteriormente (1, 2) sobre las investigaciones de diferentes métodos de depilado que se han realizado en el Instituto Nórdico del Cuero (Copenhagen).

Aquí se discutirán las investigaciones sobre el análisis de los efluentes de ocho métodos de depilado, los cuales fueron llevados a cabo por el Dr. A. Angelinetti en el Instituto Nórdico del Cuero en otoño de 1969.

Los sistemas de depilado estudiados fueron NaOH-Na₂S-NaNO₂ y dos enzimáticos. Ya fueron informadas anteriormente las propiedades del cuero que brindan estos sistemas (1). Además, se informa aquí sobre otros cuatro métodos Ca(OH)₂ - Na₂S.

PARTE EXPERIMENTAL

El método de investigación fue adaptado exactamente como fue posible a aquellos informados en (1) y (2), de modo que los resultados pudieran ser directamente comparados. Las pieles utilizadas fueron curtidas al cromo. El fraccionamiento de las pieles y los tratamientos aplicados están descrito en (1), y las técnicas analíticas de las aguas residuales lo están en (2).

Métodos de depilado empleados

1. Depilado con NaNO₂

Técnica 3d.

Depilado en fulón. Agregado de una pequeña cantidad de NaSH. Método salvador del pelo.

2. Depilados enzimáticos

Técnicas 4c y 4d.

Según los métodos corto y largo de Herfeld (3).

3. Depilado NaOH - NaSH

Técnica 6m.

Método destructor del pelo.

4. Depilados $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2S

Técnica 6n (La numeración no se ha variado para comparar con las referencias anteriores).

300 % agua (32°C). 1 % NaSH (95 %). Movimiento: 2 h, luego agregado de 3 % Na_2S (60 %), 5 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tratamiento durante la noche. Método destructor del pelo.

Técnica 6o.

Como en 6n, pero las cantidades de NaSH (95 %) y de Na_2S (60 %) fueron 3 % y 1 % respectivamente. Método destructor del pelo.

Técnica 6p.

Como en 6n, pero la temperatura fue 22°C y las cantidades de NaSH y Na_2S fueron 5 % y 1 % respectivamente. Método destructor del pelo.

Técnica 6q.

Como en 6p pero la temperatura fue 32°C.

RESULTADOS OBTENIDOS

En la Tabla 1 se presentan, para cada depilado y para cada tratamiento alcalino posterior al depilado enzimático, los resultados obtenidos para el análisis de los licores, cada resultado referido al peso de piel salada. Para ambos depilados enzimáticos se dan los valores correspondientes para el baño de depilado y el tratamiento posterior alcalino. En los depilados cal-sulfuro número 6n a 6q. se han empleado cantidades ostensiblemente mayores de sulfuro por kg de peso

TABLA 1

ANÁLISIS DE LOS LICORES DE DEPILADO, REFERIDO AL PESO SALADO DE LA PIEL

METODO DE DEPILACION N°	PH	Alcalinidad	Sólidos totales	Sólidos fijados	Sólidos volátiles	Materia insoluble	Materia precipitable (2 hs.)	Valor permanganato	D C O	D B O ₅	D I O	Nitrogeno total	Nitrogeno (como NH ₃)	Sulfuro
		meq/kg.	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	l/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
Depilado nítrico:														
3d	11,9	580	95	64	31	13	0,14	21	50	15	2,9	4,7	0	**
Depilados enzimáticos:														
4c	7,4	1,5	59	30	29	20	0***	2,3	9,9	3,4	0,05	0,75	0,12	0,06
4d	7,6	4	26	14	12	2	0***	4,7	16	4,7	0,44	1,6	0,24	0,06
Depilados enzimáticos, postencalado:														
4c	11,6	69	51	28	23	4	0,08	21	38	9,1	1,1	2,6	0	0,22
4d	12,7	160	27	15	12	2	0,04	10,2	15	11,6	2,0	1,3	0,11	0,64
Depilado enzimático + postencalado														
4c	—	71	110	53	52	—	—	23	48	13	1,2	3,4	0,12	0,3
4d	—	164	53	29	24	—	—	15	31	16	2,4	2,8	0,35	0,7
Depilado NaOH-NaSH:														
6m	12,0	440	118	62	56	14	0****	55	99	29	13	7,6	0,18	7,5
Depilado Cal-sulfuro:														
6n	12,5	780	110	69	41	29	0,32	29	76	24	7,3	5,5	0,21	5,2
6o	12,5	770	119	76	43	32	0,30	39	75	25	11	5,9	0,19	8,9
6p	11,8	840	123	91	32	26	0,30	42	84	32	15	4,1	0,06	13,1
6q	12,2	900	118	98	20	18	0,26	40	86	29	14	5,3	0,05	8,4

* Solamente nitrógeno trivalente. Nitratos y nitritos no son considerados.
 ** A causa de la presencia simultánea de nitrato el sulfuro no pudo ser determinado. Posiblemente reaccionan el nitrato y el sulfuro de forma que el sulfuro va no existe.
 *** El material precipitable es interferido por el pelo.
 **** Las partículas sólidas son tan finas que no sedimentan.
 ***** Para la determinación de sulfuro la muestra se hizo 1 N en ácido sulfúrico y el sulfuro se separó en forma de H₂S por burbujeo de N₂, durante 1 h. a 20°C, y recibido en una solución de Cd(CH₃COO)₂. La solución se acidificó y se tituló con iodo. Los grupos tiol no son tenidos en cuenta en esta titulación.

salado que en las anteriores experiencias.

Las cantidades superiores de sulfuro empleadas se han traducido en un aumento de la alcalinidad con respecto a los trabajos anteriores (800-900 meq./kg contra 500-700 meq./kg), y se manifiesta una alcalinidad creciente a lo largo de la serie 6n-6o-6p/6q.

La cantidad de materia seca en el licor para estos cuatro depilados es casi la misma, y tan grande como las mayores de las halladas anteriormente. Se halla entonces una clara diferencia entre los depilados salvadores del pelo (2), nº 6a, y los métodos de cal-sulfuro destructores del pelo; aunque el cambio, como se mostró en (2), no es tan agudo.

La determinación de materia sedimentable luego de 2 h no fue llevada a cabo en las anteriores investigaciones. La materia sedimentable en ml/l expresa el volumen de barro. Mientras la "materia insoluble" indica el peso de todo lo disuelto, tanto sedimentable como suspendido, la materia sedimentable luego de 2 h da solamente lo que se deposita al cabo de 2 h, o sea su volumen. Normalmente no existe ninguna proporcionalidad entre estos valores.

La cantidad de barro que precipita es para los cuatro depilados cal-sulfuro aproximadamente igual; el barro se compone principalmente de cal.

El valor permanganato y la demanda inmediata de oxígeno (DIO) son significativamente mayores que en los depilados cal-sulfuro previamente investigados, lo que es natural a causa del mayor contenido de sulfuro.

La demanda química de oxígeno (DCO) se ha elevado muy poco; esto es causa de que el dieromato oxida también muchos otros materiales, y que el contenido de sulfuro influencia muy poco este valor.

La demanda inmediata de oxígeno expresa cuanto oxígeno se consume "inmediatamente" cuando el agua residual se mezcla con agua saturada con oxígeno.

Esta determinación consiste, como el valor permanganato y la D.C.O., en una oxidación química pero mucho más suave, esto es, con oxígeno disuelto.

TABLA 2

ANALISIS DEL AGUA RESIDUAL TOTAL REFERIDO AL PESO SALADO DE LA PIEL

METODO DE DEPILACION N°	Cantidad de agua	pH	Alcalinidad meq kg	Sólidos totales g/kg	Sólidos fijos g/kg	Sólidos volátiles g/kg	Materia insoluble g/kg	Materia precipitable (2 hr.) l/kg	Valor permanganato g/kg	D C 0 g/kg	D B 0 ₂ g/kg	D I 0 g/kg	Nitrogeno Total g/kg	Nitrogeno (como NH ₃) g/kg
Depilado nitrato:														
3d	28	10,4	420	550	470	80	70	4,5	54	108	21	4	10	0,9
Depilados enzimáticos:														
4c	31	6,7	0	670	420	250	210	2,0	33	99	17	1	10	1,2
4d	62	7,0	0	550	470	80	29	3,8	44	108	25	2	17	1,5
Depilado NaOH-NaSH:														
6m	29	9,3	320	780	430	350	285	2,0	81	144	41	14	14	2,3
Depilado cal-sulfuro:														
6n	30	10,3	630	770	460	310	295	6,0	73	125	27	9	13	2,4
6q	27	10,5	810	540	460	80	65	6,7	64	117	37	20	11	1,8
Valores típicos para la fabricación de cuero al cromo para capellada:	70	9-12	750	600	400	200	150	5	60		50	10	14	

* Solamente nitrógeno trivalente. Nitrato y nitrito no son considerados.

Los sulfuros por ej. son compuestos fácilmente oxidables y tienen una demanda de oxígeno momentánea; la demanda de oxígeno en un recipiente o purificador biológico se compone, por lo tanto, de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) más la inmediata (química).

Es sorprendente que la DBO en 6n a 6q sea tan alta con respecto a las investigaciones anteriores (25 a 30 g/kg peso salado contra 6 a 14 g/kg). Esto indica que durante el depilado se libera una mayor cantidad de sustancia orgánica que en aquellas experiencias, pero la cantidad de nitrógeno total en los licores es aproximadamente la misma (en ambos casos 5 g/kg peso salado).

A lo largo de la serie 6n-6o-6p/6q, con cantidades crecientes de sulfuro, crecen al valor permanganato y la DCO, pero también la DBO.

La demanda de oxígeno del licor en 6q (52°C) no es mayor que en 6p (22°C) (por el contrario, la cantidad de nitrógeno en el licor 6q es mayor que en 6p).

La cantidad de sulfuro hallada en los baños de depilado empleados es considerablemente mayor que en las experiencias anteriores (5 a 15 g/kg contra 0,5 a 2,5 g/kg), lo que es una consecuencia de que la cantidad suministrada es mayor.

En la tabla 3 se da la reseña de las cantidades de sulfuro administradas y halladas en ambas series de experiencias. La diferencia se debe en parte a la reacción con el pelo, y en parte a la oxidación con el aire por el movimiento del fulón. Además, también se libera, como se ven en la tabla una pequeña cantidad de sulfuro o iones tiol debido a la destrucción de la queratina del pelo y, (también en los depilados salvadores del pelo) por destrucción de la prequeratina de la epidermis de la piel (comparar con 2).

Se ve que la cantidad de sulfuro que se encuentra en los licores agotados es mayor en las nuevas experiencias que en las anteriores; probablemente porque solamente una cantidad máxima de sulfuro puede ser demandada. Cuando se ofrece todavía más sulfuro, no crece la demanda por oxidación correspondientemente.

Los valores de la tabla 3 deben ser considerados de

TABLA 3
BALANCE DE SULFURO PARA LOS DEPILADOS CON SULFURO

Experiencia Nº	Ofrecido en % (referido al peso salado) Na ₂ S+ NaSH		Gramos de sulfuro ofrecidos por kg. de peso salado (A)	Gramos de sulfuro en agua residual por kg de peso salado (B)	B como % de A
Experiencias descriptas en (2).					
6a	0,5		1,2	0,30	24
6b	3		7,4	1,05	14
6c	2	3***	9,2	0,45	5
6e	3		7,4	2,2	30
6f	4,5		10,1	2,6	26
6g	3		7,4	1,8	24
Experiencias descriptas en este informe.					
6n	3	1**	13	5,2	40
6o	1	3**	19	8,9	47
6p	1	5**	27	8,4	28
6q	1	5**	27	13	44
6m		3**	16	7,5	46
Depilados libres de sulfuro			0	0,01-0,18	—

- * 60 %
- ** 95 %
- *** 25 %

magnitud relativa; la influencia mecánica sobre los licores durante el depilado y con ello también el grado de oxidación del sulfuro, dependen naturalmente del tamaño y grado de llenado del fulón.

El depilado NaOH-NaSH tiene dos grandes ventajas en comparación al depilado cal-sulfuro (destructor del pelo) en lo que respecta al agua residual; primero, una muy pequeña alcalinidad, y segundo, una cantidad considerablemente menor de barro. La alcalinidad a igualdad de pH es solamente la mitad de un depilado cal-sulfuro, y esta acción debe ser reconocida, evidentemente, en los efluentes totales de la producción de cueros (comparar con tabla 2). En curtiembres que emplean grandes cantidades de cal esta diferencia será aún ma-

yor. La cantidad de materia sedimentable es cero, y también la cantidad de materiales no disueltos es considerablemente menor que en los depilados cal-sulfuro.

Por el contrario, la cantidad en sustancia seca es la misma que en los depilados cal-sulfuro; pero la división en residuo al rojo y pérdida al rojo por calentamiento es otra, pues se administra una cantidad menor de álcali inorgánico y al mismo tiempo se libera una cantidad mayor de sustancia orgánica por destrucción del pelo y de la piel.

La destrucción de la sustancia piel se pone también en evidencia pues tanto la cantidad de nitrógeno en el agua residual, como asimismo la demanda de oxígeno, son considerablemente mayores que en un depilado cal sulfuro.

El agua residual del depilado con NaNO_2 está libre de sulfuros, y la alcalinidad en comparación al depilado con sulfuro es bastante menor. También la alcalinidad del agua residual total es comparativamente menor. La cantidad de sustancia seca, especialmente de la materia no disuelta, es algo mayor que en los depilados con nitrato investigados anteriormente; esto da como consecuencia que el método aquí investigado da un depilado mejor (bueno). En general, el método es tan ventajoso como el método NaOH-NaSH , y en comparación a éste la mayor alcalinidad y la cantidad de barro está contrabalanceada por una considerablemente menor demanda de oxígeno.

Las investigaciones que aquí se comunican comprueban lo que se dijo en el trabajo anterior (2) referente a que el depilado enzimático es aquel que provoca la menor impurificación.

La técnica 4e (el método del tiempo corto de Herold) da cantidades de contaminación que no son mucho mayores que las "cantidades del punto cero" formuladas en (2).

Aún cuando a dicha contaminación se le suma la contaminación del post-encalado que se realiza para lograr un cuero de buena calidad, la contaminación es aún inferior que la de cualquiera de los restantes métodos empleados.

Sin embargo hay una diferencia relativamente grande entre ambos depilados enzimáticos investigados (4e y 4d). La

alcalinidad es mucho menor que en el depilado cal-sulfuro (pero es el doble en el depilado de tiempo largo que en el de tiempo corto), y la cantidad de sustancia seca en el depilado de tiempo corto es tan grande como en el depilado cal-sulfuro, en el depilado de tiempo largo es solamente la mitad. La demanda de oxígeno es aproximadamente la mitad que la del depilado cal-sulfuro (de la misma magnitud que en investigaciones anteriores), y la cantidad de nitrógeno total es solamente el 60 % para el depilado cal-sulfuro.

En las experiencias descritas en (2) la diferencia entre el depilado enzimático con post-encalado por un lado, y el depilado cal-sulfuro por otro lado, no era tan grande como en las experiencias aquí citadas; esto es debido a que las cantidades de contaminación en los depilados cal-sulfuro más enérgicos aquí empleados, son mayores que en las técnicas cal-sulfuro anteriores. Por el contrario, en este aspecto sólo hay una pequeña diferencia entre ambos depilados enzimáticos.

Contaminación de las aguas residuales de todo el proceso

Para juzgar el grado de contaminación de un depilado es importante conocer en que proporción la contaminación del licor de depilado se destaca en el efluente total; por lo tanto, hemos investigado para seis de los métodos de depilado aquí descritos, la mezcla de los efluentes.

Los resultados se dan en la tabla 2. Como se deduce de las cantidades de agua indicadas en la tabla, solamente hemos podido recolectar los efluentes del proceso propiamente dicho. En la práctica deberían agregarse las aguas residuales de diferentes lavados (o enjuagues) provenientes de limpieza y sanitarios.

Las cantidades de contaminación de estos efluentes (las que en comparación con el agua de proceso son bastante pequeñas), son totalmente independientes del método de depilado. Una comparación entre las tablas 1 y 2 comprueba el hecho bien conocido de que los líquidos de depilado poseen una gran parte de la contaminación en relación al volumen total. En estas experiencias, los licores de depilado son aproximadamente el 10 % de la cantidad total de agua re-

sidual del proceso. La cantidad de sustancia seca de los licores de depilación es 15 a 20 % de la cantidad total, la cantidad de pérdida al rojo (sustancia orgánica) aproximadamente el 20 %, y la cantidad de sedimentable (barro) solamente un 5 % (a causa de una fuerte precipitación de barro en la mezcla de las distintas fracciones).

El valor permanganato en los licores de depilado es aproximadamente un 40 % de la cantidad total, para la demanda química de oxígeno es 50-60 %, para la demanda biológica 70-80 %, la cantidad de nitrógeno total aproximadamente el 40 % y la cantidad de nitrógeno amoniacal el 10 %.

El porcentaje de licor de depilado de la cantidad total, para la demanda biológica de oxígeno, es mayor que para el valor permanganato o la demanda química, y esto es una consecuencia de que las proteínas de los líquidos de depilado son biológicamente más fáciles de degradar que las proteínas de los procesos restantes, cuyas aguas residuales se mezclan y son degradables químicamente pero no biológicamente; las proteínas de los licores de depilado, por el mezclado con las demás aguas residuales, se curten en cierta medida, por lo tanto se hacen biológicamente menos degradables.

Las aguas residuales totales en los dos depilados con sulfuro, con pequeños y grandes agregados de sulfuro, nº 6n y 6q, tienen muy diferentes alcalinidades, y vale para todos los depilados investigados que la alcalinidad del licor por mezclado con las restantes aguas del proceso se produce aproximadamente en 100 meq/kg de peso salado.

Por una u otra razón la cantidad de sustancia seca (y la pérdida al rojo) es mucho menor para 6q que para 6n; una diferencia que en los licores de depilado no se encuentra. No hay una diferencia contrapuesta con respecto al volumen de barro.

También la demanda de oxígeno de ambos depilados no muestra gran diferencia; sin embargo la D.I.O., como era de esperar, es mayor para 6q que para 6n.

En los depilados NaOH-NaSH, las aguas residuales totales también tienen una menor alcalinidad que los depi-

lados cal-sulfuro. La cantidad de sustancia seca (especialmente la sustancia seca soluble) es mayor en el primer trabajo que en éste, pero la cantidad de barro es solamente el 30 % de la cantidad del depilado cal-sulfuro (ya que no hay cal en el depilado NaSH-NaOH). La demanda de oxígeno y la cantidad de nitrógeno total, son ligeramente mayores que en el depilado cal-sulfuro a causa del ataque del NaOH sobre la sustancia piel.

El depilado con nitrito da también una disminución de la alcalinidad y de la cantidad de barros, aún cuando no en la misma extensión que el depilado NaOH-NaSH. Sin embargo se obtiene una disminución (al igual que en el depilado con NaOH-NaSH) en lugar de un aumento de la demanda de oxígeno. Tampoco hay presencia de sulfuro en las aguas residuales del depilado con nitrito.

El depilado enzimático brinda la disminución más grande de alcalinidad. No obstante, y a pesar del necesario post-encalado, las aguas residuales totales son neutras. La cantidad de sustancia seca no es menor que en el depilado cal-sulfuro (sin embargo el método de tiempo largo da una cantidad mucho menor de materia insoluble), pero la cantidad de barro disminuye sensiblemente, sobre todo en el método del tiempo corto (lo que es un ejemplo de que las "sustancias insolubles" y la "materia sedimentable" señalan dos propiedades diferentes).

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados anteriormente descriptos confirman en algunos puntos y completan en otros, los resultados de las anteriores publicaciones (2).

Dichos resultados demuestran que la demanda de oxígeno (DBO + DIO) del agua residual total, al pasar de un depilado con sulfuro destructor del pelo a uno salvador del pelo, como por ejemplo el enzimático, se reduce aproximadamente 40 a 50 % (de 40 a 50 g/kg peso salado), o sea, se produce una disminución un poco mayor que en (2). El depilado

con nitrito, como el que aquí se menciona da una demanda de oxígeno tan baja como el enzimático. Debe suponerse que una demanda de oxígeno aún más baja no puede alcanzarse por una variación del método de depilado.

En estas investigaciones no se han hecho determinaciones de toxicidad. Como la cantidad de sulfuro utilizada en este trabajo es mayor que en (2), no puede descartarse una acción tóxica del sulfuro bajo condiciones especiales.

Los purificadores biológicos pueden destruir al sulfuro en concentraciones tan altas como las mencionadas (4), y el temor a los sulfuros que los técnicos comunales poseen, a menudo es muy exagerado. Bajo tales condiciones, en las cuales los sulfuros pueden ser problema por conducción directa en una pequeña corriente de agua o por conducción de grandes porciones de aguas residuales de curtiembres (30-50 %) en un purificador biológico, es aconsejable eliminar a posteriori el sulfuro del licor residual o utilizar un depilado enzimático, pues bajo tales condiciones los nitritos también pueden actuar en forma tóxica. Los eventuales problemas de corrosión debido a los sulfuros, pueden, por el contrario, ser solucionados con un depilado con nitrito.

Los datos en la tabla 2 confirman lo dicho en (2), esto es, que la medida más efectiva para disminuir la cantidad de barro del agua residual es utilizar poco o nada de cal en el depilado. En el depilado NaOH-NaSH y en el depilado enzimático de tiempo corto, la cantidad de barro es solamente 25 a 30 % de la cantidad del depilado cal-sulfuro, y también en el depilado enzimático de tiempo largo es muy reducida, aún cuando en ambos depilados enzimáticos se agrega una determinada cantidad de cal para el post-encañado.

En contraposición a nuestras anteriores comprobaciones (2), parece posible en los depilados enzimáticos aquí utilizados, reducir la alcalinidad a cero. Sin embargo, el límite inferior dado en (2) es de 0,1 meq. por kg de peso salado, lo que es tan bajo que ya no tiene significación práctica. Empleando un depilado nitrito o un depilado NaOH-NaSH, la alcalinidad se puede reducir considerablemente (y al mismo tiempo los eventuales gastos de neu-

neutralización). Por conducción de las aguas residuales a un purificador biológico, en proporciones de hasta el 25 %, no será normalmente necesario una neutralización previa en el mismo depilado cal-sulfuro común. Una eventual purificación química en la curtiembre, por el contrario, incluye una neutralización.

Empleando un depilado nitrito libre de sulfuro y destructor del pelo, se elimina el problema del sulfuro (y con ello eventuales problemas de corrosión), se disminuye la alcalinidad en 30 a 40 % y da una leve disminución de la cantidad de barros y de la demanda de oxígeno, con lo que puede disminuir el costo de una depuración en depuradores públicos o propios de la curtiembre. Para una purificación química en la curtiembre será ventajoso el depilado NaOH-NaSH porque hace posible una gran disminución de la alcalinidad y de la cantidad de barros, y por lo tanto de los costos.

Si utilizamos un depilado enzimático, libre de sulfuro, salvador del pelo, se elimina total o parcialmente el problema de sulfuros, la toxicidad y la alcalinidad disminuyen considerablemente al igual que la demanda de oxígeno y la cantidad de barros. Es poco probable fabricar un cuero aceptable para capellada con métodos de encalado en los que aparezcan impurezas menores que en un depilado enzimático con post-encalado.

Las experiencias aquí descriptas demuestran que es posible una mayor disminución de las impurezas (sobre todo en el depilado enzimático) que las aceptadas en (2). Todavía sigue valiendo que: "en general, los métodos de depilado practicables no pueden hacer superflua una purificación especial del agua residual".

BIBLIOGRAFIA

1. Larsson, A. y Frendrup, W. - Influencia de los métodos de depilado sobre la calidad del cuero. *Das Leder*, 21, 261-268 (1970). *Cuoio Pelli Mat. Conc.* 17, 31-48 (1971).

2. Frendrup, W. y Larsson, A. - La influencia de los métodos de depilado sobre la calidad de las aguas residuales. *Das Leder*, 21, 81-90 (1970).
3. Herfeld, H. y Schubert, B. - Investigaciones sobre el depilado enzimático. *Leder und Häutemark (Gerbereiwiss. u. Praxis)*, 21, 230-246 (1969).
4. Frendrup, W.- Algunos aspectos de las posibilidades para un tratamiento biológico de los efluentes de curtiembre, Congreso Internacional de Efluentes Industriales, Estocolmo, 6/11 1970.

IMPREGNACION SUPERFICIAL DEL CUERO

IV. ADICION DE ACEITE Y SOLVENTES*

Dr. Alberto Sofía **

Lic. Víctor D. Vera

Prof. Oscar Jacó Scheffel ***

Lic. Jorge A. Vergara

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC):
La Plata, Argentina. Promovido por INTI, LEMIT y CICA.
Centro Coordinador del Proyecto Multinacional Curtición
(OEA).
- * Carrera del Investigador Científico del CONICET.
- * Profesor de la Escuela Técnica de Curtimiento, São Paulo,
Brasil; becado por la Agencia Internacional de Desarrollo
(AID).

INTRODUCCION

Este trabajo forma parte de una línea de investigación iniciada en el CITEC con la finalidad de dilucidar la influencia de distintos factores relativos a la formulación y aplicación de un impregnante acrílico, sobre el proceso de impregnación y diversas propiedades del cuero, en especial su firmeza de flor (break).

En las etapas previas se estudió la naturaleza y concentración del polímero acrílico base, la concentración de humectante y de alcohol etílico y la cantidad de impregnante aplicada al cuero (1, 2, 3).

En este estudio se utilizará nuevamente la emulsión acrílica Nº 1, cuyas propiedades se consignan en la Tabla I. En primer lugar se indagará la incidencia de la adición de alcohol isopropílico o butilcellosolve sobre su tensión superficial, tiempo y profundidad de penetración y firmeza de la flor del cuero y se comparará con formulaciones exentas de solvente orgánico o con alcohol etílico.

El alcohol isopropílico se lo escogió en virtud de que otros investigadores le adjudican ciertas bondades en relación al proceso de impregnación (4, 5) y el butilcellosolve en razón de que opera una sensible reducción sobre la tensión superficial de la emulsión acrílica. La Tabla II exhibe diversas propiedades de los solventes orgánicos a utilizar en este trabajo.

En segundo término, se verificará la posibilidad de reemplazar el agente humectante no iónico antes empleado (Tritón X-100), por otro agente que en ciertos países es más económico, esto es, el aceite de ricino sulfatado. Además, como a este producto se le asigna la virtud de mejorar la flexibilidad del cuero impregnado, que como sabemos, generalmente se ve reducida luego de la impregnación, se prestará atención a su incidencia sobre esta propiedad.

Finalmente, se ganará información sobre qué combinación de aditivos permite obtener un buen incremento de break

T A B L A I

PROPIEDADES DE LA EMULSION ACRILICA N° 1

Resina (letra clave)	X
Naturaleza del polímero base*	Acrilato de etilo
Tamaño de partícula en micrones**	0,05
Concentración de sólidos (%)	22
Densidad (g/cm ³)	1,03
Valor de pH	6,4

* Espectrografía de infrarrojo

** Microscopio electrónico

T A B L A II

PROPIEDADES DE LOS SOLVENTES

PROPIEDAD	SOLVENTE		
	Alcohol etílico	Alcohol isopropílico	Butilce- llosolve
	CH ₃ CH ₂ OH	(CH ₃) ₂ CHOH	CH ₃ (CH ₂) ₃ HO(CH ₂) ₂ } O
Peso molecular	46,07	60,09	118,17
Punto ebullición (°C)	78,3	82,3	171,1
Tensión Superficial ($\frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$)	22,0	21,7	31,5
Densidad (g/cm ³)	0,79	0,79	0,90
Viscosidad (cp)	1,22	2,41	6,42
Miscibilidad con agua	Total	Total	Total hasta 46°C

sin ocasionar un aumento excesivo en la rigidez del cuero. Teniendo en cuenta esta última premisa, a la mitad de las formulaciones en examen no se les adicionará resina acrílica y además, la totalidad de las formulaciones será aplicada a cueros originalmente flexibles (curtiembre 1) y rígidos (curtiembre 2).

FACTORES Y NIVELES EN ESTUDIO

AB - Solvente Orgánico

- (i), No
 - a , Alcohol etílico
 - b , Alcohol isopropílico
 - ab , Butilcellosolve

C - Aceite de Ricino

- (i), 0 %
 - c , 6 %

D - Resina Acrílica (Sólidos)

- (i), 0 %
 - d , 10 %

E - Humectante (Tritón X-100)

- (i), 0 %
 - e , 4 %

F - Procedencia del Cuero

- (i), Curtiembre 1
 - f , Curtiembre 2

TRATAMIENTO ESTADISTICO

Se utilizó un diseño factorial 2^6 replicado, cuyos

generadores para interacciones confundidas con bloques correspondieron a ABCD, ABEF (CDEF).

Este diseño requirió el uso de 64 unidades experimentales y permitió evaluar la influencia simultánea de los factores a sus distintos niveles y estimar el efecto y alcance de las distintas interacciones.

DESARROLLO DEL TRABAJO

De las 32 formulaciones generadas por este diseño factorial, solamente 16 contienen la emulsión acrílica N° 1 en cantidad suficiente como para lograr un 10 % sólidos (factor D) y ellas serían realmente las formulaciones impregnantes.

El solvente orgánico se adicionó en un 20 % v/v según lo especificado en el factor AB, cuyo nivel i, corresponde a formulaciones exentas de solvente orgánicos. El aceite de ricino fue incorporado en un 6 % p/v (factor C) y el humectante de acuerdo al factor E, en un 4 % v/v.

Estas 32 formulaciones se aplicaron a felpa (322 g/m²) sobre 64 unidades de cuero vacuno curtido al mo, recurtido, flor corregida (32 ejemplares por curtiembre, factor F). La Tabla III exhibe las propiedades originales de estos cueros.

Los cueros se secaron a temperatura ambiente y luego de dos semanas de acondicionamiento a 65 % HR y 22°C temperatura se sometieron a distintos ensayos.

ENSAYOS APLICADOS

Se examinaron las siguientes propiedades:

Firmeza de la flor (break). (3)

T A B L A III
PROPIEDADES DEL CUERO ORIGINAL

PROPIEDAD	PROCEDENCIA	
	Curtiembre 1	Curtiembre 2
Humedad (%)	14,6	15,0
Materia grasa (%) *	8,0	10,1
Cr ₂ O ₃ (%) *	5,0	5,6
pH	3,7	3,8
Firmeza de flor	4,5	4,5
Rigidez (flor hacia el interior)	1,6	4,5

* Datos referidos a muestra libre de humedad.

Firmeza de la flor del cuero sometido a 100 flexiones en un equipo SATRA. (3)

Rigidez. (3)

Tiempo de penetración de la formulación. (3)

Profundidad de penetración del polímero acrílico en el cuero. (3)

Tensión superficial de las formulaciones. (3)

Resistencia de la flor a la rotura (Lastometer). (3)

Color del cuero tratado. (6)

RESULTADOS Y DISCUSION

En esta parte del trabajo sólo se hará mención de aquellos factores y sus interacciones cuyos efectos sobre las propiedades examinadas se consideran estadísticamente signi-

ficativas por haber superado el nivel de 95 % de probabilidad.

Además, cuando se utilice el término "impregnación" se debe interpretar que nos referimos a las formulaciones conteniendo 10 % sólidos de resina acrílica (emulsión N° 1). Igual sentido corresponde asignarle a la expresión "cueros impregnados", esto es, cueros que recibieron formulaciones conteniendo resina acrílica.

Firmeza de la flor (break). (0 = malo a 10 = muy bueno).

La Tabla IV consigna la interacción observada entre los factores Resina Acrílica y Procedencia del Cuero.

T A B L A IV

BREAK (SCORES)

RESINA ACRILICA	PROCEDENCIA		PROMEDIO
	Curtiembre 1	Curtiembre 2	
0 %	5,2	4,4	4,9
10 %	7,3	6,8	7,0
Promedio	6,2	5,6	5,9

Recordemos en primer lugar que el break promedio de los cueros antes de impregnar era de 4,5 para ambas procedencias.

Como se aprecia en la Tabla IV, ambos tipos de cuero alcanzaron a obtener por impregnación (10 % resina) un aumento interesante de break. Pero también se observa que los cueros de la curtiembre 1 aumentan su break con la sola aplicación de solvente y humectante (0 % resina). Esto último demuestra que es posible aumentar el break de un cuero si se disminuye la lubricación de las fibras de su capa flor (au-)

T A B L A V

BREAK (SCORES)

SOLVENTE	RESINA ACRILICA					PROMEDIO
	0 %		10 %		4 % Tritón	
	0 % Tritón	4 % Tritón	0 % Tritón	4 % Tritón		
No	4,2	4,5	5,8	6,5	5,2	
Etanol	5,2	6,0	7,2	7,5	6,5	
Isopropanol	6,0	3,5	6,8	8,0	6,1	
Butilcellosolve	5,2	3,8	8,0	6,5	5,9	
Promedio	5,2	4,4	6,9	7,1	5,9	

mento del coeficiente de fricción).

La Tabla V exhibe los datos resultantes de la interacción entre los factores solvente, humectante y resina acrílica.

De la Tabla V se desprende que:

En el caso de los cueros tratados con formulaciones sin resina acrílica, los sistemas más efectivos para aumentar el break fueron: alcohol etílico con humectante, o alcohol isopropílico sin humectante.

Para los cueros tratados con formulaciones impregnantes (10 % resina), la mayor efectividad correspondió a los sistemas: alcohol isopropílico con humectante o al butilcellosolve sin humectante.

Finalmente, el aceite de ricino sulfatado se comportó en forma similar a la descripta para el humectante y por lo tanto puede reemplazar a este último en las formulaciones impregnantes.

Firmeza de la flor del cuero flexionado

Se verificaron las mismas interacciones señaladas para el caso de break del cuero sin flexionar. (Tablas VI y VII).

La Tabla VI indica que los cueros de la Curtiembre 1 soportan el trabajo fisicomecánico de flexión mejor (sólo cae una unidad en promedio), que los de la Curtiembre 2 (caída de 2,4 unidades en promedio). Cabe sospechar la incidencia del espesor del cuero y de su rigidez.

En cuanto a los resultados de la Tabla VII, si se los compara con los consignados en la Tabla V, se concluye que la efectividad de los sistemas estudiados es diferente según se evalúe esta propiedad antes o luego de someter al cuero a flexiones repetidas.

Además, de esa comparación surge la conclusión de que aquellos sistemas que eran los más efectivos originalmente, se encuentran luego de flexionar el cuero, entre los mejores.

T A B L A VII

BREAK LUFGO DE 100 FLEXIONES

SOLVENTE	RESINA ACRILICA						PROMEDIO
	0 %			10 %			
	0 % Tritón	4 % Tritón	0 % Tritón	4 % Tritón	0 % Tritón	4 % Tritón	
No	1,8	3,2	4,2	6,5			3,9
Etanol	2,8	4,5	6,0	4,5			4,4
Isopropanol	5,0	1,5	5,8	6,0			4,6
Butilcellosolve	4,5	2,5	5,8	3,8			4,1
Promedio	3,5	2,9	5,4	5,2			4,2

T A B L A VI

BREAK LUEGO DE 100 FLEXIONES

RESINA ACRILICA	PROCEDENCIA DEL CUERO		PROMEDIO
	Curtiembre 1	Curtiembre 2	
0 %	4,1	2,3	3,2
10 %	6,4	4,2	5,3
Promedio	5,2	3,2	4,2

Tiempo de penetración (segundos)

El factor solvente orgánico ha interactuado con los factores Aceite (Tabla VIII) y Humectante (Tabla IX).

T A B L A VIII

TIEMPO DE PENETRACION (SEGUNDOS)

SOLVENTE	ACEITE		PROMEDIO
	0 %	6 %	
No	702	38	370
Etanol	120	15	68
Isopropanol	50	30	40
Butilcellosolve	40	117	78
Promedio	228	50	139

De las tablas VIII y IX se deduce que el aceite de ricino tiene una acción similar al agente humectante; ambos reducen apreciablemente el tiempo de penetración de los sistemas con agua, etanol e isopropanol, mientras que lo aumentan cuando el solvente es butilcellosolve.

T A B L A IX

TIEMPO DE PENETRACION (SEGUNDOS)

SOLVENTE	HUMECTANTE		PROMEDIO
	0 %	4 %	
No	728	12	370
Etanol	121	14	68
Isopropanol	50	30	40
Butilcellosolve	57	100	78
Promedio	239	39	139

También es dable apreciar a través de dichas tablas que tanto el alcohol isopropílico como el butilcellosolve otorgan al sistema buenos tiempos de penetración sin que sea necesario adicionar aceite o humectante.

Profundidad de penetración del polímero en el cuero
(Expresada en % del espesor de la capa flor tomado como la unidad).

El factor solvente orgánico ha interactuado con los factores Aceite (Tabla X) y Humectante (Tabla XI).

Los datos consignados en ambas tablas, obviamente se refieren a las formulaciones con 10 % de resina.

En primer lugar, la adición de aceite a la formulación, impregnante disminuye la penetración del polímero en el cuero. Este comportamiento aún se cumple para el sistema agua-aceite, y ello es anómalo si tenemos en cuenta que es un producto de carácter tensioactivo, que disminuye el tiempo de penetración.

La única excepción es el sistema butilcellosolve donde se logró igual penetración con o sin aceite, y fue a su vez el sistema con el cual el polímero impregnante penetró menos en el cuero, comparado con los otros solventes y aún el agua.

T A B L A X

PROFUNDIDAD DE PENETRACION (%)

SOLVENTE	ACEITE		PROMEDIO
	0 %	6 %	
No	114	98	106
Etanol	125	86	106
Isopropanol	133	116	124
Butilcellosolve	77	80	79
Promedio	112	95	104

T A B L A XI

PROFUNDIDAD DE PENETRACION (%)

SOLVENTE	HUMECTANTE		PROMEDIO
	0 %	4 %	
No	62	149	106
Etanol	114	97	106
Isopropanol	139	110	124
Butilcellosolve	92	66	79
Promedio	102	106	104

El alcohol isopropílico exhibió en general la mayor penetración.

El aumento de PP para agua+humectante respecto al agua sola está de acuerdo con lo esperado. Para el caso de los solventes orgánicos, la PP es menor cuando están combinados con humectante.

El alcohol isopropílico resultó el mejor penetrador

en ausencia de humectante, mientras el agua lo fue cuando se le adicionó Tritón X-100.

Finalmente, los cueros de la Curtiembre 2 fueron menos penetrados por el impregnante (96 %) que aquellos procedentes de la Curtiembre 1 (111 %). La explicación de ello quizás yace en una estructura más cerrada y en el mayor contenido de grasa de los primeros.

Si ahora prestamos atención a la profundidad alcanzada por el polímero en el cuero y el correspondiente break, podemos apreciar que al igual que en trabajos previos (2, 3), existe cierta relación entre estas propiedades para algunas combinaciones de los factores en examen.

Esta relación entre la profundidad de penetración y el break del cuero, es más clara cuando se analizan los valores del break luego de haber flexionado al cuero (ver sector 10 % de Tabla VII y la Tabla XI). En efecto, el mayor penetración del polímero acrílico mayor fue el valor de break del cuero flexionado.

Tensión superficial (dinas/cm)

El factor solvente orgánico, nuevamente interactuó con los factores Aceite (Tabla XII) y Humectante (Tabla XIII).

En ambas tablas se puede apreciar que el D. Bilcello-solve es el solvente con el cual se obtuvieron las menores tensiones superficiales, aún en el caso de los sistemas en que se utilizó sin aceite de ricino o humectante.

Tanto el aceite de ricino como el agente tensioactivo, disminuyen la tensión superficial original de los sistemas con alcohol etílico, isopropílico o agua, en especial, en este último caso. Ello entonces señala que el aceite es tan efectivo como el humectante estudiado en cuanto a reducir la tensión superficial de los mencionados sistemas, y puede por lo tanto reemplazarlo con éxito.

Asimismo, las formulaciones con 10 % de resina acrílica, en promedio exhiben menor tensión superficial (51,4 dinas/cm) que aquellas sin resina (33,4 dinas/cm) y ello se debe al contenido de humectante de la emulsión acrílica que se incorpora a la formulación.

T A B L A XII

TENSION SUPERFICIAL (dinas/cm)

SOLVENTE	ACEITE		PROMEDIO
	0 %	6 %	
No	42,9	32,6	37,8
Etanol	34,9	32,0	33,4
Isopropanol	31,0	30,0	30,5
Butilcellosolve	27,7	28,2	28,0
Promedio	34,1	30,7	32,4

T A B L A XIII

TENSION SUPERFICIAL (dinas/cm)

SOLVENTE	HUMECTANTE		PROMEDIO
	0 %	4 %	
No	43,9	31,6	37,8
Etanol	35,2	31,8	33,5
Isopropanol	31,4	29,6	30,5
Butilcellosolve	27,9	28,0	28,0
Promedio	34,6	30,2	32,4

Finalmente, si tenemos en cuenta que se pretende reducir la tensión superficial de las formulaciones con el objeto de que penetren el cuero en el menor tiempo compatible con su aplicabilidad, las tablas VII, IX, XII y XIII nos señalan que no siempre a una reducción de la tensión le corresponde un tiempo de penetración menor.

Por lo tanto, deben indagarse estas propiedades cuando se evalúan las posibilidades de distintos solventes y adi-

tivos.

Rigidez (0 = flexible a 7 = rígido)

Los solventes, el aceite de ricino y el humectante, no modificaron la rigidez del cuero original.

La resina acrílica fue el único factor que incrementó significativamente la rigidez del cuero, cualquiera fuera el método de evaluación utilizado (ver Tabla XIV). Como en trabajos previos, el aumento de rigidez obtiene su máxima expresión al determinar esta propiedad doblando el cuero con su lado flor hacia el interior.

T A B L A XIV

RIGIDEZ (SCORES)

RESINA ACRILICA	METODO DOBLADO	
	Flor Interior	Flor Exterior
0 %	3,2	3,0
10 %	4,4	3,8

T A B L A XV

RIGIDEZ (SCORES)

PROCEDENCIA DEL CUERO	METODO DOBLADO	
	Flor Interior	Flor Exterior
Curtiembre 1	2,6	2,1
Curtiembre 2	5,0	4,8

Por último, la gran diferencia en rigidez original exhibida por los cueros según su procedencia, se mantuvo

aún luego de impregnarlos (Tabla XV).

Color (0 = claro, a 4 = muy oscuro)

En promedio, la adición de resina acrílica a la formulación o de aceite de ricino, tiende netamente a aumentar el color original de los cueros. La Tabla XVI consigna la interacción verificada entre ambos factores y demuestra que lo expresado precedentemente depende de una serie de combinaciones. En efecto, cuando estamos en presencia de la resina, una adición de aceite no modifica el color, de por sí oscuro. Pero la situación cambia cuando no hay resina acrílica en la formulación.

T A B L A XVI

COLOR (SCORES)

ACEITE	RESINA ACRILICA		PROMEDIO
	0 %	10 %	
00 %	0,7	3,2	1,9
8 %	1,8	3,2	2,5
Promedio	1,2	3,2	2,2

T A B L A XVII

DISTENSION (mm)

Solvente Orgánico

No	= 12,0
Etanol	= 11,0
Isopropanol	= 10,4
Buticellose	= 10,7
Promedio	= 11,0

Distensión de la flor a la rotura (Lastometer) (mm)

El único factor que modificó esta propiedad significativamente fue el solvente orgánico. Las formulaciones exentas de solvente orgánico otorgaron al cuero el mayor promedio de distensión (Tabla XVII).

CONCLUSIONES

1. Los solventes incidieron sobre casi la totalidad de las propiedades examinadas. Así se encontró que el comportamiento del alcohol isopropílico es muy parecido, y en ocasiones mejor, al exhibido por el alcohol etílico. El butilcellosolve no parece ser un solvente adecuado en las condiciones experimentales adoptadas en este estudio.

2. El aceite de ricino sulfatado puede reemplazar al humectante no iónico utilizado en este trabajo. Sin embargo, su adición a las formulaciones impregnantes hace que el polímero se deposite a menor profundidad en el cuero, lo cual puede ser origen de problemas en otros tipos de cueros.

3. La diferencia de rigidez entre los cueros de la curtiembre 1 y 2 se mantuvo aún luego de impregnarlos, observándose que aquellos más rígidos (curtiembre 2) tienden a dar muy pobres breaks luego de someterlos a flexiones repetidas.

4. Ninguno de los solventes o aditivos estudiados modifica la rigidez del cuero.

5. El aceite de ricino sulfatado no aumentó, como se esperaba, la flexibilidad del cuero impregnado. El papel preponderante al respecto lo jugó la resina acrílica, quien operó en la forma ya conocida, esto es, aumentando la rigidez original del cuero.

BIBLIOGRAFIA

1. Sofía, A., Vera, V. D. y Vergara, J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 12, 147-63, 1971.
2. Sofía, A., Vera, V. D. y Vergara, J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 12, 164-78, 1971.
3. Sofía, A., Vera, V. D., Matamala, L. A. y Vergara, J. A. - LEMIT - ANALES, 1-1973, 1/25, (Serie II, nº 223).
4. Chakraborty, A. - J. Indian Leath. Techn. Ass., 16, 229, 1968.
5. Guha, S. - Leather Science, 16, 201, 1969.
6. Sofía A., Vera, V. D. y Vergara, J. A.-LEMIT - ANALES, 1-1973, 83/98 (Serie II, nº 227).

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a los Técnicos Químicos D. Egüen y R. García la colaboración prestada en la ejecución de ensayos fisicomecánicos y observaciones microscópicas.

CUERO A IMPREGNAR

II. RECURTIDO Y NUTRICION *

Dr. Alberto Sofia **

Lic. Víctor D. Vera

Lic. Jorge A. Vergara

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

** Carrera del Investigador Científico del CONICET.

INTRODUCCION

Se sostiene que el éxito del proceso de impregnación no depende exclusivamente de una adecuada formulación de la emulsión acrílica, sino que también influye sobre el mismo las características del soporte cuero.

Consecuente con ello, en esta línea de investigación tratamos de indagar qué cambios durante el curtimiento determinan modificaciones tales en el cuero que repercutan sobre el proceso de impregnación.

En la primera parte de este trabajo (1), se estudió la influencia del agente neutralizante; de la naturaleza y concentración del nutriente y la de la temperatura del proceso de nutrición.

Los resultados obtenidos en aquella oportunidad y el hecho de que el proceso de recurtimiento incide sobre la penetración de la materia grasa y por ende quizás sobre la penetración del polímero en el cuero, indicaron la conveniencia de impregnar cueros recurtidos con extracto de quebracho o su mezcla con un sintético, a dos niveles de concentración. Como así también extender, hasta un 9 %, la cantidad de materia grasa ofrecida al cuero empleando dos mezclas de aceite de pescado sulfatado y sulfitado antes utilizadas (nutrientes 2 y 3).

El impregnante se formuló igual que en el primer capítulo, pero ahora se aplicará a dos cantidades diferentes para establecer si una menor cantidad (215 g/m^2) que la previamente aplicada (322 g/m^2) produce interacciones críticas de los factores antes mencionados. Esto así, porque con 322 g/m^2 habíamos verificado que todos los cueros mejoraban su firmeza de flor.

La emulsión acrílica impregnante empleada tiene un tamaño de partícula promedio de 0,05 micrones y un valor de pH igual a 6,4.

Así mismo, la naturaleza del polímero base es acrilato de etilo.

FACTORES Y NIVELES EN ESTUDIO

E - Agente Recurtiente

- (i), Extracto de Quebracho sulfitado (Quebracho)
- e , Extracto de Quebracho sulfitado + Tanino sintético auxiliar (Quebracho + T.S.)

F-- Cantidad de Recurtiente

- (i), 4 %
- f , 8 %

C - Agente Nutriente (ver Tabla I)

- (i), Nutriente 2
- c , Nutriente 3

AB - Cantidad de Materia Grasa

- (i), 3 %
- a , 5 %
- b , 7 %
- ab , 9 %

D - Cantidad Impregnante Aplicada

- (i), 215 g/m² (20 g/pie²)
- d , 322 g/m² (30 g/pie²)

TRATAMIENTO ESTADISTICO

Se utilizó un diseño factorial 2^6 replicado, cuyos generadores para interacciones confundidas con bloques correspondieron a ABCD, ABEF (CDEF).

Este diseño requirió el uso de 64 unidades experimentales, y permitió evaluar la influencia simultánea de los factores a sus distintos niveles, y estimar el efecto y alcance de las distintas interacciones.

DESARROLLO DEL TRABAJO.

Las 64 unidades de cuero vacuno curtido al cromo, una vez rebajadas a 1,9 mm de espesor y neutralizadas con bicarbonato de sodio, se sometieron a las siguientes operaciones y procesos:

Recurtido: 100 % agua a 40°C, durante 40 minutos. Ejecutándose según lo indicado para los factores E y F.

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

Nutrición: 100 % baño respecto al peso cuero en azul, según los factores AB y C. En la Tabla I se consignan las proporciones de materia grasa y mezcla de nutrientes. Luego de 40 minutos, se agotaron los baños mediante la adición de 0,25 % ácido fórmico (85 %). Los cueros se dejaron reposar durante la noche antes de ser secados.

Secado: Durante 5 minutos en un equipo de vacío a 80°C sin contrapresión del lado carne del cuero.

Impregnación: Los cueros, una vez esmerilados con un papel de grano 280, se dividieron en 2 grupos de 32 unidades cada uno, aplicándoseles a felpa el impregnante de acuerdo a las cantidades señaladas en el factor D.

Se utilizó una emulsión de acrilato de etilo empleada en estudios previos (1, 2, 3, 4, 5), bajo la denominación de Emulsión N° 1, que se formuló a 10 % sólidos de resina.

Esta formulación impregnante contenía 20 % de alcohol etílico y 4 % humectante (Triton X-100). Los cueros se secaron a temperatura ambiente y luego se plancharon a 120 kg/cm² presión y 80°C temperatura.

Los 64 cueros se acondicionaron a 22°C y 66 % H.R. por espacio de una semana antes de someterlos a diversos ensayos.

T A B L A I

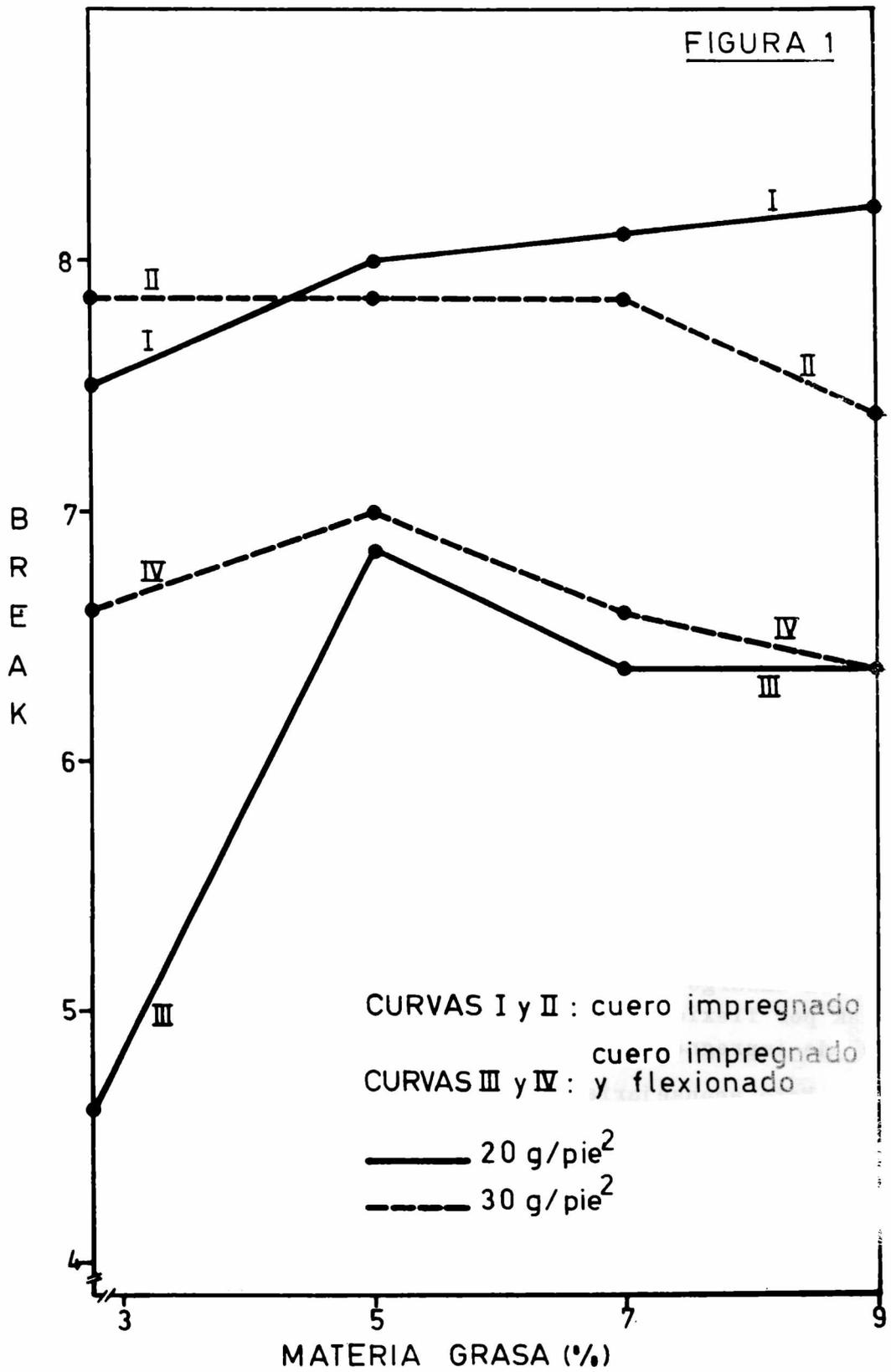
C - Agente Nutriente	Materia grasa ofrecida al cuero	
	80 %	20 %
Nutriente 2	2/3 aceite pescado sulfatado + 1/3 aceite pescado sulfatado	Aceite de pata crudo
Nutriente 3	1/3 aceite pescado sulfatado + 2/3 aceite pescado sulfatado	Aceite de pata crudo

PROPIEDADES EXAMINADAS

A continuación se enumeran las propiedades ensayadas, cuyos métodos se describen extensamente en la primera parte de este trabajo (1):

- Firmeza de la flor (break) del cuero impregnado.
- Firmeza de la flor del cuero impregnado luego de sometido a 100 flexiones en un equipo SATRA.
- Profundidad alcanzada por el polímero en el cuero.
- Tiempo de penetración del impregnante.
- Rigidez del cuero al doblar su lado flor hacia el interior.
- Rigidez del cuero al doblar su lado flor hacia el exterior.
- Absorción de agua.
- Distensión en el instante de la rotura de la flor (Lastómetro SATRA) (6).

También se determinó subjetivamente el color del cuero impregnado de acuerdo a una escala (0 a 3) donde los valores más elevados se adjudican a cueros de color más oscu-



ro.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Firmeza de la flor (break) (0 = mala, a 10 = muy buena)

El break promedio de los cueros impregnados fue muy bueno (7,8). En la figura 1 se representa la interacción verificada entre los factores cantidad de grasa y cantidad de impregnante. Las curvas I y II corresponden al break de los cueros impregnados sin flexionar (20 y 30 g/pie² respectivamente).

Las curvas III y IV se refieren a los cueros impregnados luego de sometidos a 100 flexiones en un equipo SATRA.

Antes de flexionar, los valores de break para 20 y 30 g/pie² son muy similares para las distintas cantidades de materia grasa, salvo para el nivel del 9 % donde se manifiesta una mayor eficacia por el uso de 20 g/pie² de impregnante.

Este panorama cambia al flexionar el cuero. En efecto, es clara la ventaja de aplicar mayor cantidad de impregnante en cueros nutridos con sólo 3 % de grasa. Para los restantes niveles, la diferencia entre 20 y 30 g/pie² es pequeña o nula. Sin embargo, también se puede observar que la caída del break por flexiones repetidas es mayor en cueros con 20 g/pie² de impregnante.

Esto aconsejaría el uso de 30 g/pie² de impregnante, para lograr así un buen aumento de break y mayor estabilidad del mismo ante flexiones sucesivas del cuero.

Si se decidiera el uso de 20 g/pie², sería recomendable nutrir los cueros con al menos 5 % materia grasa.

Finalmente, cabe señalar la circunstancia de que, a pesar de haber variado en forma singular los procedimientos de recurtición y nutrición, todos los cueros fueron impreg-

dados sin dificultad. Esto es, los cambios producidos en el soporte cuero no variaron sustancialmente el éxito del proceso de impregnación, lo que concuerda con un hecho similar verificado en un trabajo anterior (1).

Tiempo de penetración (segundos)

De acuerdo a lo esperado, el tiempo necesario para que la emulsión impregnante penetre totalmente en el cuero aumentó a medida que aumentó la cantidad de grasa ofrecida al cuero.

Sin embargo, la figura 2 indica que debemos prestar atención a la concentración de recurtiente, pues es dable observar en la misma que:

Los tiempos de penetración para los cueros recurtidos con 8 % (curva V), son idénticos a los distintos niveles de grasa, difiriendo levemente para la máxima cantidad de grasa (9 %).

El tiempo de penetración para cueros recurtidos con 4 % (curva VI) aumenta a medida que se incrementa el tenor de grasa, haciéndose muy marcado y significativo este aumento para los niveles de 7 y 9 % grasa.

Las citadas diferencias de TP para los dos niveles de concentración de recurtiente no se reflejaron en el break del cuero y ello es explicable si tenemos en cuenta que todos los TP registrados son menores de 50 segundos, valor por debajo del cual siempre el proceso de impregnación fue exitoso en las condiciones de trabajo adoptadas en estudios previos.

Ahora bien, estos diferentes TP podrán tenerse en cuenta en relación a la aplicabilidad del impregnante.

Profundidad de penetración: (% referido al espesor de la capa flor tomado como unidad).

Al aumentar la cantidad de grasa aumentó la profundidad lograda por el polímero hasta hacerse máxima para 7 % de grasa y descendiendo para 9 % (ver Tabla II).

La Tabla III consigna los resultados de la interacción

TABLA II

PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN (%)

CANTIDAD MATERIA GRASA

3 %	=	83
5 %	=	109
7 %	=	137
9 %	=	104
Promedio	=	108

TABLA III

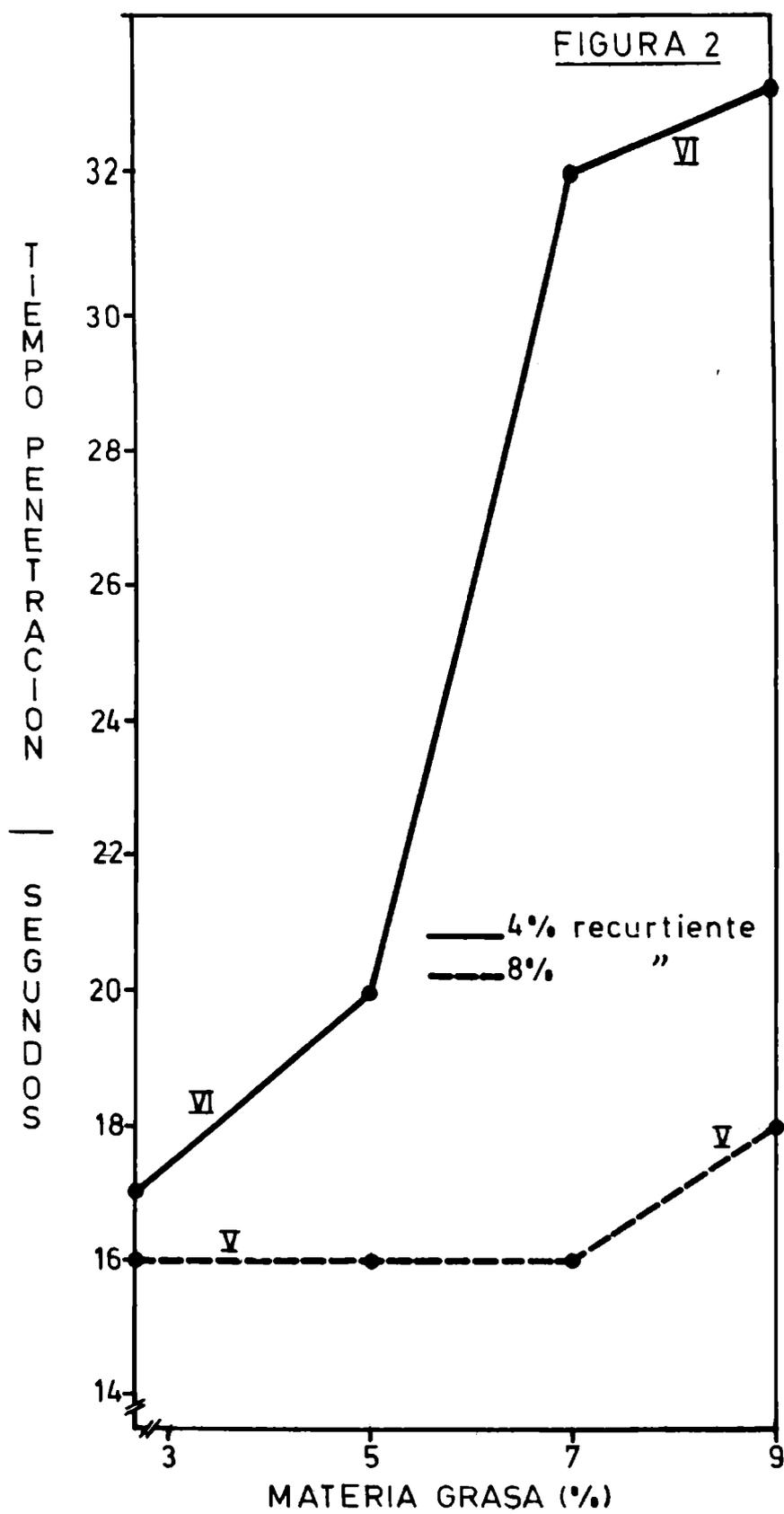
PROFUNDIDAD DE PENETRACION (%)

Agente nutriente	Cantidad impregnante		Promedio
	20 g/pie ²	30 g/pie ²	
Nutriente 2	82	108	95
Nutriente 3	75	167	121
Promedio	79	137	108

verificada entre el agente nutriente y la cantidad de impregnante.

La combinación que obtuvo el valor más elevado de penetración, es aquella de cueros nutridos con nutriente 3 al máximo nivel de aplicación de impregnante.

Asimismo, en promedio, el nutriente con mayor contenido de aceite sulfitado (Nº 3) permitió al impregnante alcanzar mayor profundidad, y también en promedio aumenta PP con un



incremento de la cantidad aplicada de emulsión acrílica.

De los resultados consignados en las Tablas II y III se deduce que cuando se nutre al cuero con 3 % grasa (cualquiera sea el agente) y se aplica solamente 20 g/pie² de impregnante, cabe esperar una pobre penetración en el cuero. Recordemos que al 3 % de grasa se operó la caída más acentuada del break luego de 100 flexiones.

Finalmente, no se halló una relación simple entre la PP del polímero y el break del cuero impregnado.

Rigidez (0 = flexible, a 5 = rígido).

Las tablas IV y V exhiben los valores obtenidos para los factores cantidad de materia grasa y agente nutriente respectivamente, y para cada método de medición adoptado.

T A B L A IV

RIGIDEZ (SCORES)

Cantidad de materia grasa	Método de Doblado	
	Flor hacia Interior	Flor hacia Exterior
3 %	3,3	3,1
5 %	2,6	2,1
7 %	2,6	2,4
9 %	2,6	2,4
Promedio	2,8	2,5

De las tablas IV y V se deduce que:

No es necesario nutrir el cuero con una cantidad de grasa mayor del 5 %, dado que no se aprecia mayor flexibilidad al superar dicho nivel.

La evaluación de rigidez con lado flor hacia el interior,

T A B L A V
RIGIDEZ (SCORES)

Agente Nutriente	Método de doblado	
	Flor Interior	Flor Exterior
Nutriente 2	3,1	2,9
Nutriente 3	2,5	2,1
Promedio	2,8	2,5

aunque en forma leve, arroja valores más altos que los obtenidos con la flor hacia el exterior, siendo este comportamiento lógico.

El uso de nutrientes con mayor proporción de aceite sulfitado (por ejemplo, el nutriente 3), otorga al cuero menor rigidez. Es entonces que, si recordamos que no hubo entre los nutrientes diferencias significativas de break, resalta la ventaja de usar este tipo de aceite para cueros que se someterán a un proceso de impregnación con una resina acrílica.

Absorción de agua (mg)

Los cueros recurtidos con extracto de quebracho fueron más hidrófobos (225 mg) que aquellos con mezcla de quebracho + sintético (295 mg).

Por otra parte, los nutridos con la mezcla 3 (mayor proporción de sulfitado) fueron también más hidrófobos (220 mg), que aquellos que recibieron el nutriente 2 (300 mg).

Distensión de la flor a la rotura (Lastometer)

El valor promedio de distensión al instante de la rotura de la flor del cuero fue muy bueno (11,1 mm).

El único factor que incidió significativamente sobre esta propiedad fue la concentración de recurtiente. Los cueros tratados con un 4 % exhibieron mayor distensión (11,5 mm)

que aquellos que recibieron un 8 % (10,7 mm).

Es llamativo que la cantidad de materia grasa no haya modificado esta propiedad como lo hiciera en trabajos previos (1, 7).

Color (0 = claro, a 3 = muy oscuro)

Esta propiedad sufrió una modificación importante luego de impregnar los cueros. En efecto, los cueros recurtidos con la mezcla extracto de quebracho + sintético eran originalmente de color castaño claro y aquellos recurtidos con extracto de quebracho algo más oscuros. Pero esta situación se invirtió drásticamente al aplicárseles el impregnante, puesto que ahora el tono de los recurtidos con la mezcla es mucho más oscuro (promedio 2,6), llegando a casi triplicar el promedio de los cueros con quebracho solamente (promedio 0,9).

Esto debería tenerse en cuenta en relación al uso de colores claros en cueros impregnados.

Una mayor cantidad de impregnante arrojó como consecuencia un tono algo más oscuro (2,0) que el obtenido al menor nivel de aplicación estudiado (1,5).

CONCLUSIONES

Una vez más se ha comprobado que el proceso de impregnación tiende a homogeneizar varias propiedades que originalmente diferían acorde al proceso de curtición adoptado (rigidez, distensión a la rotura de flor, etc.).

Sin embargo, con respecto a break y rigidez, propiedades que damos mayor peso en nuestros estudios, caben mencionar los siguientes hechos:

Empleando una única formulación, se ha logrado impregnar con éxito cueros de diferente recurtido y nutrición.

Si bien los cueros luego de impregnados no difirieron mayor-

mente en break, una vez flexionados este panorama cambió totalmente, siendo crítico a este respecto el haber nutrido los cueros con 3 % materia grasa e impregnarlos con 20 g/pie².

Con la aplicación de mayor cantidad de impregnante se aseguró no solamente obtener buen incremento de break sino también evitar una pronunciada caída luego de flexionar el cuero.

Si por motivaciones técnicas y/o económicas se decidiera aplicar 20 g/pie² de impregnante, se debería nutrir al cuero con no menos de 5 % de grasa.

Nuevamente se comprobó que es ventajoso el uso de nutrientes con mayor proporción de aceite sulfitado, si se desea que los cueros impregnados no aumenten excesivamente su rigidez.

Finalmente, se ha verificado que la rigidez del cuero impregnado ya alcanzó su mínima expresión cuando se lo nutrió con un 5 % de materia grasa.

BIBLIOGRAFIA

1. Sofía, A., Vera, V. D. y Vergara, J. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 13, 33-46, 1972.
2. Sofía, A., Vera, V. D. y Vergara, J. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 12, 147-63, 1971.
3. Sofía, A., Vera, V. D. y Vergara, J. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 12, 164-78, 1971.
4. Sofía, A., Vera, V. D., Matamala, L. A. y Vergara, J. - LEMIT - ANALES, 1-1973, 1/25 (Serie II, nº 223).
5. Sofía, A., Vera, V. D., Scheffel, O. J. y Vergara, J. - LEMIT - ANALES, 1-1973, 63/82 (Serie II, nº 226).
6. Norma S.L.P. 9 (IUP/9). - Sociedad Británica de Químicos del Cuero (1967).

7. Lacour, N. A., Angelinetti, A. R. y Lucchese, F. A. -
Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 13, 15-
21, 1972.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a los Técnicos Químicos Daniel Egüen y Raúl García la colaboración brindada en la ejecución de diversos ensayos fisicomecánicos y observaciones microscópicas.

POROSIDAD DEL CUERO PARA CAPELLADA *

**ESTUDIO DE LOS METODOS DE
PREPARACION DE LA MUESTRA**

Lic. Víctor D. Vera

Dr. Alberto Sofía **

Lic. Jorge A. Vergara

Tco. Qco. Daniel Egüen

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

** Carrera del Investigador Científico del CONICET.

INTRODUCCION

Nuestras investigaciones sobre la impregnación del cuero con una emulsión acrílica, pusieron de manifiesto la necesidad de profundizar el conocimiento del mecanismo que gobierna la absorción del impregnante y la firmeza de flor o break del cuero (1, 2, 3, 4, 5, 6).

Con este objetivo, se determinará la porosidad del cuero, teniendo en cuenta que la velocidad de penetración de un líquido en un sólido poroso depende, entre otras variables, de su porosidad (7), y que el break del cuero depende a su vez del "vacío" existente entre sus capas flor y corium.

La literatura especializada registra dos trabajos sobre pieles y cueros (8, 9), en los que se empleó el método escogido en nuestro estudio, esto es, el de intrusión de mercurio.

Es objetable el método que se adoptó en dichos trabajos para la preparación de la muestra. En efecto, los ejemplares de ensayo se desengrasaron y luego secaron en estufa antes de determinar su porosidad.

Esto no nos parece aconsejable dado que en primer lugar, la extracción de materia grasa del cuero depende, primordialmente, de la naturaleza de la grasa; del proceso de curtimiento y del solvente seleccionado a esos efectos. En otras palabras, no se pueden comparar las porosidades de distintos tipos de cueros.

En segundo lugar, es lógico suponer que un ejemplar de cuero secado en estufa a temperaturas cercanas a 100°C, sufrirá modificaciones importantes en su estructura, que se reflejarán en su porosidad. En este caso tampoco sería correcto comparar los resultados de porosidad de diferentes cueros puesto que algunos de ellos son más sensibles a un tratamiento térmico como el señalado precedentemente.

En estos estudios tampoco se analizó la variabilidad de la porosidad entre muestras adyacentes, ni en el área del

cuero, información indispensable para establecer un criterio de muestreo. Solamente se indica que la porosidad en muestras adyacentes exhiben valores reproducibles, pero es difícil detectar diferencias entre duplicados en los gráficos volumen/presión suministrados (9).

Por todo lo expuesto, se consideró conveniente ejecutar un estudio que involucrara el examen de algunos métodos de preparación de las muestras hasta la incidencia de la porosidad en las propiedades ya mencionadas. Dada su extensión, el primer capítulo se dedicará a los métodos de preparación de la muestra de cuero.

DESARROLLO DEL TRABAJO

Se estudiaron 3 métodos de preparación de la muestra de cuero a ensayar:

- a) Secado en estufa: Se efectuó a 100°C por espacio de 16 horas, con el objeto de verificar si las modificaciones previstas en la estructura del cuero se ven reflejadas en su porosidad.
- b) Secado por liofilizado: Se realizó a la temperatura del nitrógeno líquido y fue escogido por su reconocida capacidad para secar materiales orgánicos sin alterar sustancialmente su estructura.
- c) Sin secado previo: Desgasificado por vacío, directamente en el porosímetro a temperatura ambiente. Se adoptó este método como un control que no somete al cuero a altas o bajas temperaturas como en los métodos precedentes.

Además, no obstante las limitaciones ya señaladas, se estudió el efecto del desengrasado previo al secado, para observar su incidencia sobre la porosidad del cuero y sobre la precisión de cada uno de los métodos escogidos. En este caso, será posible comparar los resultados dado que se trabaja sobre un mismo cuero. La extracción de materia grasa se efectuó con éter de petróleo ($60-80^{\circ}\text{C}$) en un equipo

ESQUEMA A

DISTRIBUCION DE LAS MUESTRAS

DL	V	DE	L	DV	E
V	DE	DL	E	L	DV
DE	DL	V	DV	E	L
L	E	DV	V	DL	DE
DV	L	E	DL	DE	V
E	DV	L	DE	V	DL

V : Muestras no desengrasadas (vacío directo en el porosímetro).

DV: Muestras desengrasadas (vacío directo en el porosímetro).

L : Muestras liofilizadas.

DL : Muestras desengrasadas y liofilizadas.

E : Muestras secadas en estufa.

DE : Muestras desengrasadas y secadas en estufa.

Soxhlet durante tres horas.

Las muestras se extrajeron de la zona crupón de un cuero vacuno para capellada curtido al cromo, recurtido al vegetal, según un diseño cuadrado latino a los efectos de poder comparar los resultados de los 6 métodos de preparación de la muestra. Este diseño también permite establecer la posible influencia de la ubicación de la muestra sobre el dato de porosidad.

Las 36 muestras así generadas se extrajeron de la

zona crupón del cuero (área oficial de ensayos) y cada una de ellas pesaba 0,2 a 0,3 gramos.

En el Esquema A se consigna la distribución de las 36 muestras de cuero para un cuadrado latino 6 x 6.

Todas las muestras fueron pesadas luego de acondicionarlas a 22^oC de temperatura y 65 % de H.R.

Aquellos ejemplares secados en estufa o liofilizados se sometieron a vacío en el porosímetro como en el caso del cuero "control" (sin secado previo). Una vez alcanzada una presión de 20 micrones de mercurio se dio comienzo a la determinación de la porosidad del cuero (porosímetro marca AMINCO).

A cada presión elegida, se efectuó la lectura del volumen dejando previamente que transcurrieran 15 minutos.

Dado que en experiencias previas no se verificaron variaciones significativas de volumen para el rango de 10 000 a 60 000 libras por pulgada cuadrada de presión (psi), nuestras mediciones de volumen finalizaron a 10 000 psi.

Los cueros secados en estufa o por liofilización requieren sólo unos 45 minutos antes de estabilizarse la presión en el porosímetro por vacío, mientras que aquellos colocados directamente en el equipo necesitan de 3 a 4 horas antes de lograr dicha estabilización.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla I se consignan los datos obtenidos en el respectivo análisis de varianza de los resultados de porosidad.

Este análisis de varianza señala que la porosidad no se ha modificado por un desplazamiento de la muestra en filas o columnas, y que las diferencias de porosidad según el tratamiento adoptado son significativas.

La Tabla II exhibe los valores promedio de porosidad

T A B L A I

ANALISIS DE VARIANZA

Causas de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Varianza Estimada
Filas	0,00187	5	0,00037
Columnas	0,01731	5	0,00346
Tratamientos	0,20079	5	0,04016
Residual o error	0,06704	20	0,00335
Total	0,28701	35	0,04734

T A B L A II

Método de Preparación	Porosidad (cm ³ /g)	Coefficiente variación (%)
Sin desengrasar (V)	0,5470	9
Desengrasadas (DV)	0,6179	5
Liofilizadas (L)	0,5071	11
Desengrasadas y liofilizadas (DL)	0,5852	7
Secadas en estufa (E)	0,4166	20
Desengrasadas y estufa (DE)	0,4301	12

para cada método de preparación examinado, expresados en centímetros cúbicos por gramo de muestra original y sus correspondientes coeficientes de variación.

En la Tabla III se consigna el cuadro de significación para las diferencias entre los valores promedio de los coeficientes de cada método.

De las Tablas II y III se desprende que:

Para un mismo método de preparación de la muestra, el desengrasado previo tiende a disminuir su coeficiente de varia-

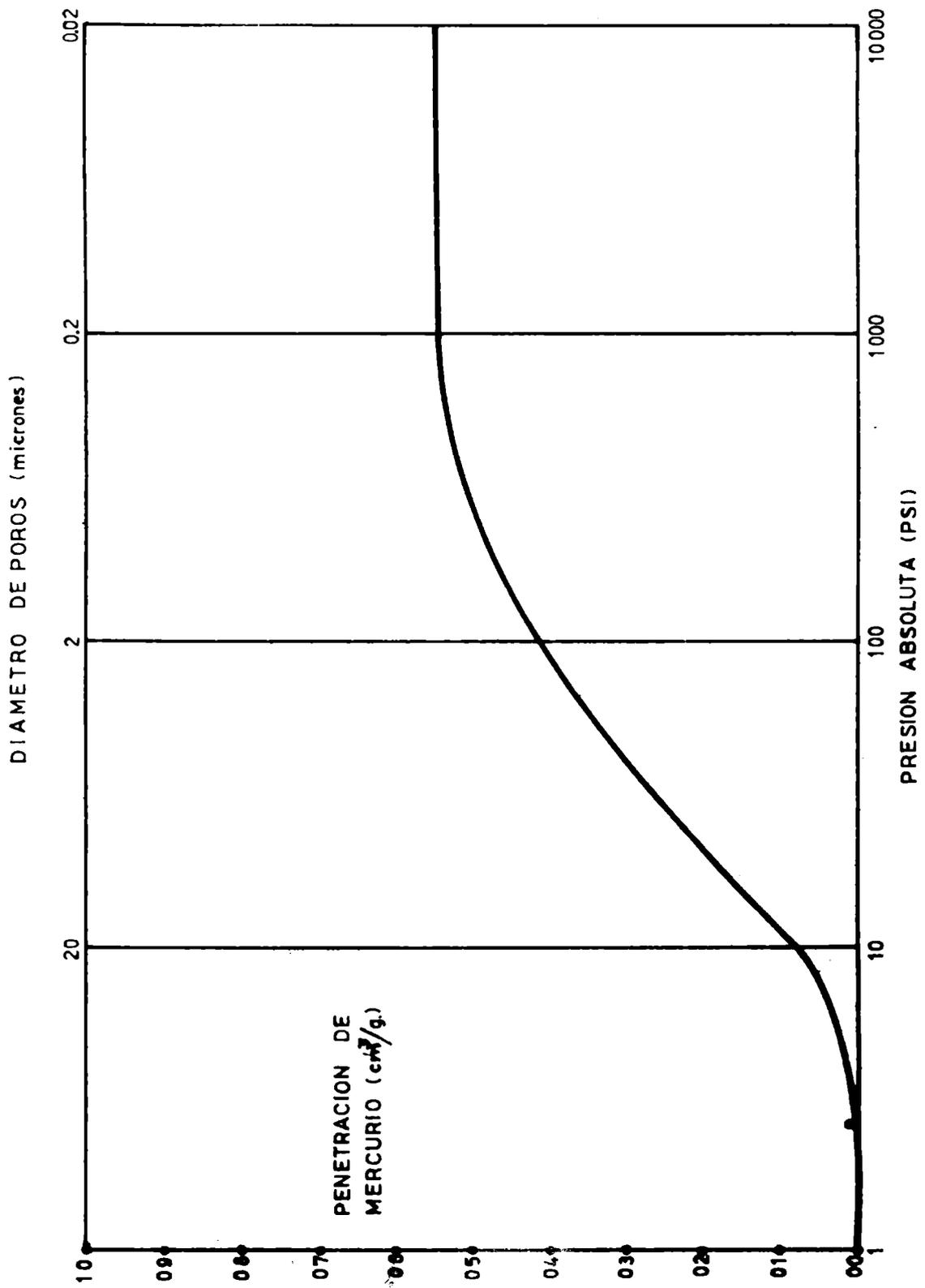
T A B L A III

CUADRO DE SIGNIFICACION

Método de preparación	Sin desen-grasar (V)	Desengrasa-das (DV)	Liofili-zadas (L)	Desengrasadas y liofilizadas (DL)	Secadas en estufa (E)	Desengrasadas y secadas en estufa (DE)
Sin desen-grasar (V)	+	-	-	-	+	+
D, sengra-sadas (DV)		+		-	+	+
Liofiliza-das (L)				+	+	+
Desengrasa-das y liofi-lizadas (DL)					+	+
Secadas en estufa (E)						-
Desengrasadas y secadas en estufa (DE)						

+ : Diferencias significativas

- : Diferencias no significativas



ción.

Si comparamos los métodos de secado, el mayor coeficiente de variación corresponde al método en estufa.

El desengrasado de la muestra aumenta su porosidad significativamente para los tratamientos liofilizados y vacío directo. Este aumento es del orden de $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$. Si tenemos en cuenta que el cuero utilizado en este estudio se le extrajo un 4 % p/p de materia grasa y que dicha grasa posee una densidad aproximada de $0,8 \text{ g/cm}^3$, es fácil de explicar el mencionado incremento de porosidad, salvo el caso de las muestras secadas en estufa.

Con el método de preparación por secado en estufa a 100°C , se obtienen siempre resultados de porosidad menores a los verificados por los restantes métodos. Esta menor porosidad puede atribuirse a la contracción que experimenta la estructura del cuero a dicha temperatura.

En efecto, para confirmar esta suposición hemos determinado la contracción de volumen de probetas del mismo cuero (4 cm diámetro) luego de someterlas a iguales condiciones de secado, constatando una disminución de volumen del orden del 21 % v/p. Esto es, una merma similar a la detectada por porosidad (20-30 %). También en otros cueros se midieron contracciones de volúmenes que oscilaron entre el 20-26 % v/p. Por otra parte, aún a los 60°C se registra contracción de volumen en el cuero. Las probetas que se desgasificaron por vacío no experimentaron disminución de volumen.

En la figura 1 se representa la curva volumen-diámetro de poros correspondiente a las muestras desgasificadas directamente en el porosímetro (control). De ella se deduce que el 80 % de los poros del cuero tienen diámetros que oscilan entre 1 y 20 micrones; y que sobrepasando la presión correspondiente a poros de 0,2 micrones de diámetro, sólo se operan ligeros incrementos de volumen.

CONCLUSIONES

El método de preparación de la muestra por secado

en estufa no es aconsejable en vista de la merma operada sobre la porosidad del cuero.

El método de secado por liofilización parece conveniente dado que no se necesita un largo período de desgaseificación en el porosímetro para estabilizar la presión a unos 20 micrones de mercurio.

El desengrasado de la muestra, si bien aumenta la precisión del ensayo, conduce a un aumento de la porosidad que depende del subsiguiente método de secado. Al respecto, se necesitan más estudios para así poder interpretar estas interdependencias y decidir sobre su inclusión o no en el método de preparación del ejemplar de ensayo.

En el área de ensayo adoptada en este estudio, no se verificaron cambios significativos de porosidad al desplazarse la toma de muestra desde la culata hacia el pescuezo o desde el espinazo hacia el flanco.

Los coeficientes de variación para este ensayo son del orden de los obtenidos para otros ensayos fisicomecánicos del cuero y sería conveniente aumentar el número de ejemplares de ensayo a utilizar.

BIBLIOGRAFIA

1. Sofía, A.; Vera, V. D. y Vergara, J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 12, 147, 1971.
2. Sofía, A.; Vera, V. D. y Vergara, J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 12, 164, 1971.
3. Sofía, A.; Vera, V. D. y Vergara, J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 13, 33, 1972.
4. Sofía, A.; Vera, V. D.; Matamala, L. A. y Vergara, J. A. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero - Porto Alegre, Brasil, diciembre 1972. LEMIT - ANALES, 1-1973, 1/25 (Serie II, nº 223).
5. Sofía, A., Vera, V. D., Scheffel, O. y Vergara, J. A. - LEMIT - ANALES, 1-1973, 63/82 (Serie II, nº 226).

6. Sofia A., Vera V. D. y Vergara J. A.- III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero. Porto Alegre, Brasil, diciembre 1972. LEMIT - ANALES, 1-1973, 83/98 .
7. Washburn, E. W.- Proc. Nat'l. Acad. Sc., 7, 115, 1921.
8. Stromberg, R. R. and Swerdlow, M.- J. Am. Leather Chem. Assoc., 50, 336, 1955.
9. Kanagy, J. R.- J. Am. Leather Chem. Assoc., 58, 524, 1963.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a los Dres. J. Ronco y E. Pereira, del Departamento de Tecnología Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, el acceso al equipo para determinación de porosidad y el asesoramiento brindado.

IMPREGNACION EN FULON DEL CUERO

EN ESTADO HUMEDO *

Dr. Alberto Soffa **

Lic. Víctor D. Vera

Lic. Jorge A. Vergara

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

INTRODUCCION

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

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

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

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

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

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

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

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

DESARROLLO DEL TRABAJO

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

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

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

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

Detalles experimentales

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

A los efectos de poder comparar resultados, las mues-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Una vez secos, fueron acondicionados y luego palizonados.

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

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

T A B L A

PROPIEDADES DE LA EMULSION ACRILICA

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

* Espectrografía de infrarrojo

** Microscopio electrónico

PROPIEDADES EXAMINADAS

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

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

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

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

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

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

Ensayo por tracción (3).

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

ciento.

Resistencia al desgarramiento (3). (kg).

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

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

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

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

Humedad (15). (%).

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

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

Valor de pH (18).

RESULTADOS

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

DISCUSION

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

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

T A B L A II

ENSAYOS FISICOMECAÑICOS

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

T A B L A III
ANÁLISIS QUÍMICO

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

* Datos referidos a muestra exenta de humedad.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ENSAYO EN ESCALA SEMI-INDUSTRIAL

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

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

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

CONCLUSIONES

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

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

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

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

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

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

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

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

BIBLIOGRAFIA

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

Alegre, Brasil, diciembre

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

AGRADECIMIENTO

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

RECURTIMIENTO CON EXTRACTO DE QUEBRACHO

SULFITADO SEMISOLUBLE

I. FACTORES CONDICIONANTES DE LA ACCION RECURTIENTE *

Dr. Alberto R. Angelinetti

Lic. Norman A. Lacour

Tco. Qco. León E. Lasta

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

Por lo tanto, y para lograr un mejor conocimiento sobre su comportamiento en diferentes condiciones se ha realizado un estudio empleando un diseño factorial 2^5 replicado, (64 unidades experimentales) y que comprende 4 factores, a saber:

A - Concentración de cromo

- (i), 6 %
- a , 12 %

B - Agente neutralizante

- (i), Formiato de sodio
- b , Tripolifosfato de sodio

CD - Concentración de recurtiente

- (i), 3 %
- c , 6 %
- d , 9 %
- cd , 12 %

E - Concentración de nutriente

- (i), 3 %
- e , 6 %

DESARROLLO DEL TRABAJO

Se utilizaron 8 mitades de cuero vacuno piqueladas. Las operaciones y procesos se desarrollaron de la siguiente manera:

Curtido. Las muestras se fraccionaron en dos grupos de acuerdo al factor A, con 50 % de baño a 35°C durante 6 horas. Los pH finales de los baños curtientes fueron 3,6 y 3,9 para 6 % y 12 % de sal de cromo, respectivamente. El análisis del cuero cromo obtenido se datalla en el esquema siguiente:

Datos analíticos	<u>Sal de cromo ofrecida</u>	
	6 %	12 %
Oxido de cromo		
(base seca)	4,0	6,4
pH	3,25	3,40

Dividido. Luego de dos días en caballete se procedió al dividido e igualado del espesor utilizando para ello una máquina FORTUNA-WERKE. Se alcanzó para todos los cueros un espesor de 1,8 mm.

Lavado. Común para todos los trozos de cuero, con 200 % de agua a 40°C durante 15'.

Neutralización. Las muestras se distribuyeron en dos grupos de acuerdo a lo indicado por el factor B, con 100 % de agua a 40°C durante 1 hora; se utilizó 2 % de formiato de sodio y 1,8 % de tri polifosfato de sodio alcanzándose un pH del baño final de 4,8 y 5,0; respectivamente.

Recurtido. Los trozos de cuero se ordenaron en cuatro grupos de acuerdo al factor CD, y se operó durante 40' a 50°C con 100 % de baño. Se logró muy buen agotamiento del recurtiente para las cuatro concentraciones aplicadas.

Nutrición. Se empleó una mezcla de aceite de patas sulfatado y crudo (relación 2:1), ordenando los cueros de acuerdo al factor E, y operando con una relación baño/peso de cuero de 70 %, durante 40' a 60°C.

El secado de los cueros se realizó por vacío.

ENSAYOS Y PROPIEDADES EVALUADAS EN LOS CUEROS SEMITERMINADOS (9)

1. Variación de espesor
2. Firmeza de flor
3. Rigidez
4. Resistencia al desgarramiento
5. Distensión de la flor a la rotura
6. Carga a la rotura de flor
7. Absorción de agua
8. Resistencia al arrugamiento (Wrinkleometer STD 119)
9. Color
10. Penetración de recurtiente

T A B L A I

FIRMEZA DE FLOR

Concentración de recurtiente	Concentración de cromo		Media
	6 %	12 %	
3 %	7,6	7,4	7,5
6 %	6,7	7,6	7,2
9 %	6,2	7,6	6,9
12 %	5,0	6,5	5,8
Media	6,4	7,3	6,8

DS₍₂₎ = 0,4 DS₍₄₎ = 0,6 DS₍₈₎ = 0,9

T A B L A II

FIRMEZA DE FLOR

Agente Neutralizante	Concentración de nutriente		Media
	3 %	6 %	
Formiato de sodio	6,7	6,8	6,8
Tripolifosfato de sodio	6,8	5,6	6,2
Media	6,8	6,2	6,5

DS₍₂₎ = 0,4 DS₍₄₎ = 0,6

DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS
PARA CADA PROPIEDAD EXAMINADA

Variación de espesor

No se han observado diferencias significativas entre los cueros recurtidos a diferentes concentraciones de extracto de quebracho sulfitado en lo que respecta a variación de espesor.

Se ha puesto de manifiesto un aumento de espesor en los cueros nutridos al nivel más alto de concentración. En efecto, el aumento de espesor relativo % en los cueros nutridos al 6 % (Δ rel. % = 11,9 %) fue mayor que en aquellos nutridos al 3 % (Δ rel. % = 7,9 %), hecho verificado en un trabajo anterior (10).

Firmeza de flor

El aumento en la concentración de extracto de quebracho sulfitado ha incidido negativamente en la firmeza de flor de los cueros, especialmente a altas concentraciones. No obstante, los valores alcanzados para esta propiedad pueden considerarse muy buenos para todos los niveles aplicados (Tabla I).

Asimismo, el factor concentración de recurtiente ha interactuado con el factor concentración de cromo. En efecto, la firmeza de flor disminuye gradualmente al aumentar la concentración de extracto de quebracho sulfitado en los cueros tratados con el 6 % de sal de cromo. En aquellos tratados con el 12 % de sal de cromo, la firmeza de flor disminuye al aplicar el 12 % de recurtiente (Tabla I).

Además, al incrementar la cantidad de sal de cromo se observa un aumento de la firmeza de flor (Tabla I).

Por otra parte, los factores agente neutralizante y concentración del nutriente han interactuado. La firmeza de flor disminuye al aumentar el porcentaje de grasa en los cueros neutralizados con tripolifosfato (Tabla II).

Pudo comprobarse, también, que la firmeza de flor disminuye al incrementar el porcentaje de grasa, y al aplicar tripolifosfato en lugar de formiato (Tabla II).

Rigidez

La rigidez de los cueros se ha incrementado gradualmente al aumentar la concentración de extracto de quebracho en aquellos cueros tratados con el 6 % de sal de cromo (Tabla III).

T A B L A III

RIGIDEZ

Concentración de recurtiente	Concentración de cromo		Media
	6 %	12 %	
3 %	1,2	1,4	1,3
6 %	1,8	1,6	1,7
9 %	2,4	1,7	2,1
12 %	2,6	1,5	2,1
Media	2,0	1,5	1,8

$$DS_{(2)} = 0,3$$

$$DS_{(4)} = 0,4$$

$$DS_{(8)} = 0,6$$

Por otra parte, y en promedio, fue inferior la rigidez de los cueros tratados con el nivel mayor de concentración de cromo (Tabla III).

En lo que respecta al agente neutralizante, los cueros tratados con tripolifosfato (\bar{x} : 1,6) fueron menos rígidos que aquellos neutralizados con formiato (\bar{x} : 2,0).

Además, la rigidez promedio de los cueros nutridos al 6 % (\bar{x} : 1,6) fue inferior a la de los que recibieron un 3% de grasa (\bar{x} : 2,1).

Resistencia al desgarramiento

La resistencia al desgarramiento de los cueros recur-

T A B L A IV

RESISTENCIA AL DESGARRAMIENTO (Perpendicular) (kg)

Concentración de recurtiente	Concentración de nutriente		Media
	3 %	6 %	
3 %	17,5	17,0	17,2
6 %	13,8	17,5	15,6
9 %	13,6	16,3	15,0
12 %	13,5	16,0	14,7
Media	14,6	16,7	15,6
$DS_{(2)} = 1,4$	$DS_{(4)} = 2,0$	$DS_{(8)} = 2,8$	

T A B L A V

RESISTENCIA AL DESGARRAMIENTO (Paralela) (kg)

Concentración de recurtiente	Concentración de nutriente		Media
	3 %	6 %	
3 %	16,2	16,4	16,3
6 %	13,1	16,0	14,6
9 %	12,9	15,2	14,0
12 %	13,3	15,1	14,2
Media	13,9	15,7	14,8
$DS_{(2)} = 1,6$	$DS_{(4)} = 2,1$	$DS_{(8)} = 2,8$	

tidos al 6,9 y 12 % fue inferior a la de aquellos tratados al 3 %, en aquellos cueros nutridos al más bajo nivel. (Tablas IV y V).

Esto pudo verificarse para el ensayo realizado tanto en forma perpendicular como paralela al espinazo.

Además, un incremento en la concentración de grasa elevó la resistencia al desgarramiento (tablas IV y V).

Por otra parte, aumentar o la cantidad de cromo se verifica un significativo descenso en la resistencia al desgarramiento (Tabla VI).

T A B L A VI

RESISTENCIA AL DESGARRAMIENTO (kg)

Concentración de cromo	Perpendicular	Paralela
6 %	16,8	16,2
12 %	14,4	13,4
Media	16,6	14,8

Distensión de la flor a la rotura

Se ha puesto de manifiesto para esta propiedad una interesante interacción entre los factores concentración de recurtiente y concentración de cromo.

En efecto, los cueros recurtidos al 3,6 y 9 % ofrecen distensiones de flor semejantes y superiores a la de los cueros recurtidos al 12 %: esto para los cueros curtidos con 6 % de sal de cromo.

En cambio, los cueros curtidos con 12 % de sal de cromo y recurtidos con 6, 9 y 12 % de extracto de quebracho muestran valores de distensión de flor similares e inferiores a los de aquellos recurtidos al 3 % (Tabla VII).

Del mismo modo, la Tabla VII pone de manifiesto que tanto al incrementar la concentración de curtiente como la

T A B L A VII

DISTENSION DE LA FLOR A LA ROTURA (mm)

Concentración de recurtiente	Concentración de cromo		Media
	6 %	12 %	
3 %	11,1	11,4	11,2
6 %	11,0	9,8	10,4
9 %	10,8	9,7	10,2
12 %	9,9	9,4	9,6
Media	10,7	10,7	10,4

$DS_{(2)} = 0,6$ $DS_{(4)} = 0,8$ $DS_{(8)} = 1,1$

de recurtiente, disminuye la distensión a la rotura de flor.

Por otra parte, la distensión de flor promedio para los cueros nutridos al 6 % (\bar{x} : 10,9 mm) fue superior a la de aquellos nutridos al nivel más bajo (\bar{x} : 9,9 mm).

Carga de rotura de flor

No se ha manifestado influencia alguna sobre este ensayo, para los diferentes factores puestos en juego.

Absorción de agua

Ha podido constatarse que la absorción de agua de los cueros aumenta al incrementarse la concentración de extracto de quebracho (Tabla VIII).

Con respecto a la concentración de curtiembre, los cueros tratados con 6 % de sal de cromo (\bar{x} : 159 mg) absorbieron mayor cantidad de agua que aquellos curtidos al 12 % (\bar{x} : 138 mg).

Además, la absorción de agua de los cueros neutralizados con tripolifosfato (\bar{x} : 172 mg) fue mayor que la de aquellos neutralizados con formiato de sodio (\bar{x} : 124 mg).

T A B L A VIII
ABSORCION DE AGUA (mg)

Concentración de recurtiente	
3 %	117
6 %	135
9 %	164
12 %	178
Media	148

$$DS_{(4)} = 27$$

Resistencia al arrugamiento

Para esta propiedad se han obtenido interesantes resultados.

Si bien en promedio la resistencia de los cueros al arrugamiento se incrementa con la concentración de extracto de quebracho, esto se manifiesta particularmente para aquellos cueros nutridos al más alto nivel (Tabla IX).

T A B L A IX
RESISTENCIA AL ARRUGAMIENTO

Concentración de recurtiente	Concentración de nutriente		Media
	3 %	6 %	
3 %	2,1	1,7	1,9
6 %	2,2	1,8	2,0
9 %	2,1	2,1	2,1
12 %	2,1	2,2	2,2
Media	2,1	2,0	2,0

$$DS_{(2)} = 0,1$$

$$DS_{(4)} = 0,2$$

$$DS_{(8)} = 0,3$$

Además ha podido constatarse que incrementando la concentración de cromo del 6 al 12 % se aumenta la resistencia al arrugamiento (\bar{x} : 1,9 y 2,2 respectivamente).

En lo que respecta a los neutralizantes aplicados, los cueros tratados con tripolifosfato (\bar{x} : 2,1) presentaron una mayor resistencia al arrugamiento que la de aquellos neutralizados con formiato (\bar{x} : 1,9).

Color

Se ha manifestado una interacción entre la concentración de recurtiente y el agente neutralizante. Efectivamente, se constató que se incrementa el tono de los cueros al disminuir la concentración de extracto de quebracho, en aquellos cueros neutralizados con tripolifosfato (Tabla X).

T A B L A X

COLOR

Concentración de recurtiente	<u>Agente neutralizante</u>		Media
	Formiato	Tripolifosfato	
3 %	4,8	2,3	3,6
6 %	4,2	1,8	3,0
9 %	4,3	1,5	2,9
12 %	4,3	0,7	2,5
Media	4,4	1,6	3,0
$DS_{(2)} = 0,3$	$DS_{(4)} = 0,5$	$DS_{(8)} = 0,8$	

Esta notable interacción será motivo de estudio en futuros trabajos.

Asimismo, al neutralizar con formiato se obtuvieron cueros mucho más oscuros que al neutralizar con polifosfato. (Tabla X).

Respecto a la cantidad de nutriente aplicada, se

constató que a mayor porcentaje de grasa, se obtienen cueros más oscuros (\bar{x} : 3,3 y 2,6 para 6 % y 3 % grasa, respectivamente).

Penetración de recurtiente

De la observación micrográfica surge que, como era de esperar, la penetración del recurtiente se incrementa al aumentar la concentración del mismo, tanto del lado flor como del lado carne.

Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla XI.

T A B L A X I

PENETRACION DEL RECURTIENTE (relativa %)

Concentración del recurtiente	Penetración		
	Lado flor	Lado flor	Lado carne
	Espesor flor	Espesor total cuero	Espesor total cuero
3	54	19	31
6	66	25	38
9	74	26	41
12	81	36	54
Media	68	27	41

Asimismo se constató que el tripolifosfato favoreció la penetración del extracto de quebracho (Tabla XII).

Los restantes factores puestos en juego, concentración de cromo y concentración de nutriente no han incidido en la penetración del extracto de quebracho.

T A B L A XIII

PENETRACION DE RECURTIENTE (relativa %)

Agente neutralizante	<u>Lado flor</u> espesor total	<u>Lado carne</u> espesor total
Formiato de sodio...	24	36
Tripolifosfato de sodio	30	46
Media	27	41

EFFECTO DE LOS PRINCIPALES FACTORES SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO VACUNO SEMITERMINADO

Concentración del agente recurtiente

De acuerdo a los resultados obtenidos para las diferentes propiedades examinadas, se ha constatado que un aumento en la concentración de extracto de quebracho sulfitado incide negativamente en algunas propiedades importantes.

En efecto, al incrementar la proporción del recurtiente estudiado, se verifica un descenso en la firmeza de flor y un aumento en la rigidez de los cueros; además, disminuyen la distensión de la flor a la rotura, y ligeramente la resistencia al desgarramiento.

No obstante, cabe señalar que los valores obtenidos para las citadas propiedades, aun a altas concentraciones, son bajo todo punto de vista adecuados para un cuero capellado.

Además, la aplicación de altas concentraciones de extracto de quebracho aumentó la resistencia al arrugamiento, y la absorción de agua de los cueros.

Con respecto a los demás factores examinados, debe

señalarse que el factor concentración de recurtiende inter-
actuó con los factores concentración de cromo (tablas, I,
III y VII), agente neutralizante (Tabla X) y concentración
de nutriente (tablas IV, V y IX).

Agente neutralizante

Los cueros neutralizados con tripolifosfato de so-
dio fueron menos rígidos, más resistentes al arrugamiento
y más claros que aquellos neutralizados con formiato de so-
dio.

A su vez, el formiato de sodio mejoró la firmeza de
flor y disminuyó la absorción de agua de los cueros.

Concentración de cromo

Incrementando la concentración de cromo se lograron
cueros de mejor firmeza de flor, menos rígidos y de mayor
resistencia al arrugamiento; además, se disminuyen la re-
sistencia al desgarramiento, la distensión de la flor a la
rotura y la absorción de agua de los cueros resultantes.

Concentración de nutriente

Como se pusiera de manifiesto en trabajos anterio-
res (10, 11, 12), una mayor oferta de grasa proporciona cue-
ros de menor firmeza de flor, menos rígidos, más resistentes
al desgarramiento y de mayor distensión a la rotura de flor.

Asimismo, se obtuvieron cueros más oscuros y de menor
resistencia al arrugamiento al aumentar la concentración de
grasa del 3 % al 6 %.

COMENTARIO FINAL

En las condiciones experimentales de este trabajo
puede destacarse lo siguiente:

1. El extracto de quebracho sulfitado semisoluble
exhibe un excelente comportamiento como recurtiende de cue-

ros para capellada.

- a) Aplicado a bajas concentraciones (3 %) alcanza valores altos de penetración por lados flor y carne.
- b) Puede empleárselo aún a altas concentraciones sin afectar en demasía la firmeza de flor, la rigidez y las propiedades físico-mecánicas de los cueros.

2. Se obtienen mejores resultados utilizando como neutralizante el tripolifosfato de sodio en lugar del formiato de sodio para cueros a recurtirse con extracto de quebracho.

3. Cuando se aplican altas concentraciones de extracto de quebracho, dada su tendencia a aumentar la rigidez y disminuir la extensibilidad de la flor es conveniente elevar la oferta de grasa.

BIBLIOGRAFIA

1. Gustavson, K. - The Leather Trades Review, 125, marzo 1958.
2. Bosse, J. - A.Q.E.I.C., 10, 82, 1960 .
3. Humphreys, G. - A.Q.E.I.C., 10, 82, 1960.
4. Bassas, J. - A.Q.E.I.C., 10, 81, 1959.
5. Mauthe, G. y Faber, K. - A.Q.E.I.C., 10, 82, 1960.
6. Boroker, J. - A.Q.E.I.C., 10, 82, 1960.
7. Otto, G. - A.Q.E.I.C., 10, 82, 1960.
8. Moser y Hartening - A.Q.E.I.C., 10, 82, 1960.
9. Angelinetti, A. R. - A.A.Q.T.I.C., 12, 15, 1971.

Agradecimiento. Se agradece a los técnicos Sres. Nicolás Murzich y Raúl García la colaboración prestada durante el desarrollo del presente trabajo.

**RECURTIMIENTO CON EXTRACTO DE QUEBRACHO
SULFITADO SEMISOLUBLE**

II. NATURALEZA DEL NUTRIENTE *

Lic. Norman A. Lacour

Dr. Alberto R. Angelinetti

Ing. Qco. Breno Santos

Prof. Ariberto Scheffler

* Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC).
Promovido por LEMIT, INTI y CICA. Proyecto Multinacional
Curtición, O.E.A.

INTRODUCCION

El objetivo perseguido por el recurtido de los cueros al cromo con extractos curtientes vegetales es modificar en mayor o menor grado, las características de los mismos, con el objeto de acondicionarlos para algunas operaciones posteriores, como el secado y el esmerilado y lograr al mismo tiempo ciertos efectos especiales sobre las propiedades del material.

Las excelentes cualidades demostradas por el extracto de quebracho sulfitado semisoluble (EQS) y la significación económica de su aplicación como recurtiente, determinó la necesidad de ampliar la información obtenida en la primera parte de este trabajo (1).

Para ello, se analizan los efectos que puede tener la intensidad del recurtido sobre ciertas propiedades del cuero, como la rigidez y la firmeza y elasticidad de la flor.

En vinculación con los mencionados efectos, se estudia la influencia ejercida por los sistemas de engrase aplicados, a base de aceites emulsionables de origen marino, sulfatado, sulfitado y las mezclas de ambos, ya considerados en un trabajo anterior (2).

Por último, se integra el esquema experimental incluyendo dos variables en el secado, mediante los sistemas "pasting" y vacío.

El estudio se realizó utilizando un diseño factorial 2^5 replicado, con 30 grados de libertad.

DESARROLLO DEL TRABAJO

Se utilizaron cuatro cueros vacunos curtidos al cromo divididos y rebajados, los que luego de cruponados se fraccionaron en 64 trozos de 30 x 30 cm c/u.

FACTORES ESTUDIADOS Y SUS NIVELES

AB - Concentración del recurtiente (*)

- (i) 3 % de EQS
- a 6 % de EQS
- b 9 % de EQS
- ab 12 % de EQS

* Porcentajes referidos a peso de cuero en azul.

CD - Agente nutriente

- (i) Aceite marino sulfatado
- d, Ac. marino sulfatado 2/3 + Ac. marino sulfitado 1/3
- e, Ac. marino sulfatado 1/3 + Ac. marino sulfitado 2/3
- de, Ac. marino sulfitado

E - Sistemas de secado

- (i) Pasting
 - e, Vacío
-

Las operaciones efectuadas se desarrollaron de la siguiente manera:

Lavado: en común para todos los trozos de cuero con 300 % de agua (40°), dos veces.

Neutralización: con 1,0 % de formiato de calcio, 0,6 % de bicarbonato de sodio y 100 % de agua (40°), durante 1 hora. pH final 5,0.

Recurtido: con extracto de quebracho sulfitado (EQS) en cantidades variables según el factor AB y con 100 % de agua (50°) durante 40'.

Engrase: realizado en todos los cueros con 6 % de materia grasa, de la cual 2 % correspondió a aceite de pata crudo y el 4 % restante a los aceites emulsionables indicados en el factor CD; se empleó 100 % de agua (60°), durante 40'.

Secado: efectuado de acuerdo al factor E.

Pasting: 5 horas en condiciones variables de temperatura y humedad relativa.

Vacío: 4' a 80⁰ sin contrapresión lado carne.

Los cueros obtenidos, después de un período de acondicionamiento fueron sometidos a las siguientes pruebas:

- a) Variación de espesor.
- b) Firmeza de flor.
- c) Rigidez.
- d) Resistencia al desgarramiento (IUP/8).
- e) Resistencia y alargamiento a la tracción (IRAM 8511).
- f) Distensión y carga de rotura de flor (IUP/9).
- g) Absorción de agua.
- h) Resistencia al arrugamiento (Wrinkleometer STD 119).
- i) Resistencia a la distensión bidimensional del cuero (IUP/13).

DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS
PARA CADA PROPIEDAD EXAMINADA

Variación de espesor

Los cueros obtenidos registraron, en general, incrementos de espesor, que se hicieron más marcados cuanto mayor fue la proporción de recurtiente aplicado (Tabla I).

Cabe destacar además, que dicho efecto fue más notable en los cueros nutridos con aceite sulfatado (16 %) que en los tratados con aceite sulfitado (8 %), presentando sus mezclas valores intermedios.

Firmeza de flor

Considerando el factor intensidad de recurtido, se advirtió que la firmeza de flor decae cuando se incrementa la proporción de extracto de quebracho, en los casos en que la nutrición se efectuó con aceite sulfatado o con preeminencia del mismo (Tabla II).

T A B L A I
VARIACION DE ESPESOR (%)

Concentración de recurtiente (%)	(%)
3	9
6	12
9	12
12	16
Media	12

DS: 3

Por otra parte se confirmó nuevamente, el pronunciado efecto negativo que sobre esta propiedad ya manifestara el aceite sulfitado en experiencias anteriores (2), aun cuando en esta oportunidad dicha acción se evidenció únicamente a bajos niveles de recurtido.

En lo que respecta a la incidencia del factor secado, se volvió a confirmar los mejores resultados logrados con el secado al vacío frente al sistema "pasting" (5,5 y 4,8 respectivamente) (2).

T A B L A III
RIGIDEZ

Concentración de Extracto de quebracho (%)	Score
3	1,2
6	1,8
9	2,2
12	2,2
Media	1,8

DS: 0,4

T A B L A II

FIRMEZA DE FLOR

Concentración de extracto de quebracho	Agente nutriente				Promedio
	Ac. Sulfatado	Ac. Sulfa 2/3 Sulfi 1/3	Ac. Sulfa 1/3 Sulfi 2/3	Ac. Sulfitado	
3 %	6,5	6,0	4,5	5,0	5,5
6 %	5,2	6,0	5,5	4,8	5,4
9 %	5,8	4,5	4,8	5,2	5,1
12 %	4,2	4,5	5,0	5,0	4,7
Media	5,4	5,2	5,0	5,0	5,2

DS₄: 0,9

DS₁₆: 1,8

Rigidez

Esta propiedad se ha visto directamente afectada con el mayor grado de recurtido de los cueros (Tabla III).

Por otra parte, se confirmó nuevamente que los cueros de menor rigidez fueron aquellos nutridos con aceite sulfitado (Tabla IV).

T A B L A IV

RIGIDEZ

Agente nutriente	Score
Ac. sulfatado	2,2
Ac. sulfatado 2/3 + Ac. sulfitado 1/3	2,4
Ac. sulfatado 1/3 + Ac. sulfatado 2/3	1,5
Ac. sulfitado	1,3

DS : 0,4

En cuanto al factor secado, el "pasting" produjo cueros más rígidos que el vacío (2,2 vs. 1,6).

Resistencia al desgarramiento

El recurtido con cantidades moderadas de extracto de quebracho no manifestó influencias de significación sobre esta propiedad; sin embargo, cantidades superiores al 6 % provocaron una caída en los valores de resistencia al desgarramiento. (Tabla V).

Resistencia a la tracción

a) Carga de rotura: no se ha visto influida sustancialmente por el grado de recurtido ni aparecen diferencias imputables a los distintos sistemas de engrase utilizados. Las diferencias anotadas a favor del secado al vacío con respecto al pasting no revisten mayor significación.

b) Alargamiento en la rotura: en este caso sí se aprecia el efecto producido por la cantidad de recurtiente aplicado; a mayor oferta de extracto de quebracho los valores

T A B L A V
RESISTENCIA AL DESGARRAMIENTO (kg/mm)

Concentración de extracto de quebracho (%)	Score
3	6,9
6	7,3
9	5,5
12	5,7
Media	6,4

DS = 1,0

de alargamiento tienden a reducirse (Tabla VI).

T A B L A VI
ENSAYO POR TRACCION

Concentración de extracto de quebracho (%)	Alargamiento en la rotura
3	75
6	69
9	62
12	60
Media	66

DS: 7

Distensión a la rotura de flor

La cantidad de extracto de quebracho utilizado en el recurtido manifestó claramente su influencia sobre la elasticidad de la flor (Tabla VII) ; la acción fue similar en ambos sistemas de secado.

En cuanto a la incidencia de los sistemas de engrase

T A B L A VII
DISTENSION A LA ROTURA DE FLOR (mm)

Concentración de extracto de que- bracho (%)	Sistema de secado		Promedio
	Pasting	Vacío	
3	10,5	10,6	10,6
6	10,4	10,3	10,4
9	10,4	9,4	9,9
12	9,4	9,8	9,6
Media	10,2	10,0	10,1

DS₄ : 0,5

DS₈ : 0,8

sobre la distensión de flor, se advierte el positivo efecto que en este sentido brinda el aceite sulfitado, ya sean secados los cueros en pasting o en vacío (Tabla VIII).

T A B L A VIII
DISTENSION A LA ROTURA DE FLOR (mm)

Agente nutriente	Sistema de secado		Promedio
	Pasting	Vacío	
Ac. sulfatado	9,9	9,7	9,8
Ac. sulfatado 2/3			
Ac. sulfitado 1/3 ..	9,2	9,8	9,5
Ac. sulfatado 1/3			
Ac. sulfitado 2/3 ..	10,3	10,5	10,4
Ac. sulfitado	11,2	10,1	10,6
Media	10,2	10,0	10,1

DS₄ : 0,5

DS₈ : 0,8

T A B L A IX

CARGA A LA ROTURA DE FLOR (Kg)

Concentración de extracto de que- bracho (%)	Agente nutriente				Promedio
	Ac. Sulfatado	Ac. Sulfa 2/3 Ac. Sulfi 1/3	Ac. Sulfa 1/3 Ac. Sulfi 2/5	Ac. Sulfitado	
3	27	24	57	31	30
6	27	28	38	38	33
9	24	24	25	25	25
12	23	22	33	24	25
Media	25	25	33	30	28

DS₄ : 6

DS₁₆ : 12

Carga a la rotura de floc

En promedio los valores más altos se lograron con menores cantidades de extracto de quebracho. Por otra parte, el engrase con predominio de aceite sulfitado brindó valores superiores a los obtenidos con aceite sulfatado. (Tabla IX). Este efecto fue particularmente acentuado cuando el recurtido se realizó en forma moderada.

Resistencia al arrugamiento

En los cueros nutridos con aceite sulfatado, la resistencia al arrugamiento tiende a aumentar a medida que se incrementa la intensidad del recurtido (Tabla X).

Para el caso de los cueros nutridos con aceite sulfitado no se advierten diferencias de significación.

Absorción de agua

Los cueros secados en "pasting" mostraron mayor capacidad de absorción de agua que los secados al vacío ($\bar{x} = 250$ mg frente a $\bar{x} = 170$ mg respectivamente).

Resistencia a la extensión bidimensional del cuero

La carga que fue necesaria aplicar para obtener una distensión superficial del cuero de 30 % no demostró ser mayormente afectada por los distintos factores puestos en juego en este trabajo.

EFFECTO DE LOS PRINCIPALES FACTORES SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO SEMITERMINADO

Concentración de extracto de quebracho

La proporción de extracto de quebracho utilizado en el recurtido ha hecho sentir su influencia sobre varias de las propiedades examinadas. Al aumentar el grado de recurtido tiende a aumentar el espesor de los cueros y la rigidez de los mismos, como así también la resistencia a la formación de arrugas. Por el contrario otras propiedades, como la resisten-

T A B L A X

RESISTENCIA AL ARRUGAMIENTO

Concentración de extracto de que- bracho (%)	Agente nutriente				Promedio
	Ac. Sulfatado	Ac. Sulfa 2/3 Ac. Sulfi 1/3	Ac. Sulfa 1/3 Ac. Sulfi 2/3	Ac. Sulfitado	
3	2,5	2,2	2,5	3,0	2,6
6	2,8	3,2	2,2	2,5	2,7
9	3,2	3,0	3,0	3,5	3,2
12	3,5	3,2	2,8	3,0	3,1
Media	3,0	2,9	2,6	3,0	2,9

DS₄ : 0,5

DS₁₆ : 0,9

cia al desgarramiento y la firmeza, elasticidad y resistencia de la flor tienden a deprimirse con la intensidad del recurtido.

Todo esto confirma los resultados hallados en la primera parte de este trabajo y además estos aspectos coinciden en líneas generales con los encontrados por otros investigadores trabajando otros recurtientes de origen vegetal (3, 4).

Agente nutriente

Confirmando resultados anteriores, el aceite sulfitado manifestó importantes efectos. En primer lugar, su tendencia a desmejorar la firmeza de flor, particularmente en los cueros moderadamente recurtidos. A su vez, la rigidez disminuye al aumentar la proporción de aceite sulfitado en la formulación de engrase, aun en el caso de cueros intensamente recurtidos. Por último, la elasticidad y resistencia mecánica de la flor se ve favorecida al aumentar las proporciones de aceite sulfitado con respecto al sulfatado.

Sistemas de secado

Los dos sistemas de secado aplicados manifestaron ejercer algunos efectos diferentes sobre los cueros obtenidos; los secados al vacío presentaron mejor firmeza de flor y menor rigidez, mientras que los secados por pasting mostraron mayor poder de absorción de agua.

CONSIDERACIONES FINALES

En las condiciones experimentales desarrolladas en este trabajo, debe destacarse que:

1. Se confirmaron los resultados encontrados en la primera parte en lo que hace a la influencia de la intensidad del recurtido sobre las características del cuero. El recurtido de cueros al cromo con extracto de quebracho sulfitado en proporciones de hasta un 6 %, no afecta mayormente las propiedades físico-mecánicas de la flor.

2. Se manifestó nuevamente la particular acción de los aceites sulfitados sobre algunas propiedades, poniéndose en evidencia que con un adecuado manejo de la relación aceite sulfatado-aceite sulfitado es posible regular la rigidez sin desmedro significativo de la firmeza de flor.

BIBLIOGRAFIA

1. Angelinetti, A. R., Lacour, N. A., Lasta, L. E. - LEMIT-Anales, 1-1973, 127/141, Serie II, nº 250.
2. Lacour N. A. y Angelinetti A. R. - LEMIT - Anales, 1-1972, 83/100, Serie II, nº 204.
3. Sykes and Williams-Wynn, J.S.L.T.C., 44, 326 (1960).
4. Angelinetti A. R. - AAQTIC, 12, 15 (1971).

AGRADECIMIENTO

Se agradece la colaboración prestada por los Tcos. Murrich N. y Urrizmendi J. J.

RECURTIMIENTO CON EXTRACTO DE QUEBRACHO

SULFITADO SEMISOLUBLE

III. MEZCLA CON TANINOS SINTETICOS *

Dr. Alberto R. Angelinetti

Lic. Norman A. Lacour

Ing. Qco. Breno Santos

SERIE II, N° 232

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

INTRODUCCION

En la actualidad, la tendencia universal es emplear como agentes de recurtimiento de cueros al cromo para capellada, extractos vegetales, sintanos, resinas poliméricas o mezclas de los mismos (1).

Inicialmente (2) los sintanos se adoptaron en circunstancias de carestía o dificultad de suministro de curtientes naturales, que obligaron a determinados países de elevada potencia industrial a echar mano de recursos propios para suplir la mencionada escasez. Posteriormente, innegables cualidades de los sintanos y circunstancias económicas, han hecho que persistiese su empleo dentro de los límites que las condiciones técnicas aconsejan, pero siempre en cantidades muy inferiores a las épocas claves que aceleraron su desarrollo. Sólo han mantenido el ímpetu inicial aquellos sintanos de uso muy específico (para cueros blancos, etc.) (3).

El comportamiento de los curtientes sintéticos es, en general, similar al de los extractos vegetales. Fuera de ciertos tipos especiales denominados "sintanos de sustitución" que se emplean a veces como recurtientes únicos, en cueros que no deban esmerilarse a fondo sino solamente corregir el grano de la flor, el empleo de los curtientes sintéticos se efectúa, generalmente, junto a los curtientes vegetales (4). Estos son los que realizan el verdadero recurtido, sirviendo los sintéticos como auxiliares para modificar las condiciones del curtiente vegetal.

De tal forma y continuando con nuestro estudio (5) (6) sobre el recurtimiento con extracto de quebracho sulfitado, se examina en el presente trabajo el comportamiento de dicho extracto vegetal aplicado en mezcla con un tanino sintético auxiliar.

Se consideró de interés, además, estudiar la acción recurtiente de las mezclas de taninos en diferentes condiciones de neutralización; asimismo, los cueros fueron engrasados aplicando dos aceites de diferente origen (uno sintético y otro natural).

Se incorpora, finalmente, el factor cantidad de colorante, con el objeto de verificar su profundidad de penetración para cada uno de los cuatro sistemas de recurtido aplicados, principalmente.

Se empleó un diseño factorial 2^5 replicado con 10 grados de libertad.

FACTORES Y NIVELES EN ESTUDIO

AB - Agente recurtiente

- (i) Extracto de quebracho sulfitado (E.Q.S.)
 - a, E.Q.S. + Tanino sintético (Relación 3:1)
 - b, E.Q.S. + Tanino sintético (Relación 1:1)
 - ab, E.Q.S. + Tanino sintético (Relación 1:3)

C - pH de neutralización

- (i) 5
 - c, 6

D - Cantidad de colorante

- (i) 1 %
 - d, 2 %

E - Agente nutriente

- (i) Aceite de patas sulfonado
 - e, Aceite sintético sulfoclorado

DESARROLLO DEL TRABAJO

Se utilizaron 8 mitades de cuero vacuno curtido al cromo y rebajados a 1,8 mm. Las operaciones y procesos se desarrollaron de la siguiente manera:

Lavado: común para todos los trozos de cuero, con 200 % de agua a 40°C durante 15'.

Neutralización: las muestras se distribuyeron en dos grupos de acuerdo a lo indicado para el factor C, con 100 % de agua a 40°C durante 1 hora, según se detalla en el esquema de la página siguiente.

Nivel	Formiato de calcio	Carbonato ácido de sodio	pH final
(i)	1 %	0,3 %	5,00
c	1 %	0,7 %	5,95

Recurtido: se empleó en cada caso una concentración total de taninos del 6 %, fraccionando los cueros de acuerdo al factor AB, y operando durante 40' a 40°C con un 100 % de baño.

Teñido: se efectuó de acuerdo al factor D, empleando un colorante de carácter ácido, durante 45' a 55°C con 100 % de baño.

Engrase: se aplicó según el factor E, con una relación baño/peso de cuero de 100 %, durante 40' a 60°C.

Se empleó en cada caso un 6 % de grasa total, correspondiendo un 20 % de esa cantidad a aceite de patas neutro.

El secado fue común a todos los cueros realizado por vacío durante 3 minutos, a 70°C sin contrapresión del lado carne.

Completado el secado de los cueros y previo acondicionamiento de los mismos, se realizaron sobre el material obtenido los siguientes ensayos y determinaciones:

1. Variación de espesor
2. Firmeza de flor
3. Rigidez
4. Distensión de la flor a la rotura
5. Carga a la rotura de flor

6. Resistencia al desgarramiento
7. Absorción de agua
8. Resistencia al arrugamiento
9. Deformación a baja carga
10. Resistencia a la tracción
11. Materias extraíbles por éter
12. Penetración del colorante
13. Color

DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA
CADA PROPIEDAD EXAMINADA

Variación de espesor

El extracto de quebracho sulfitado manifestó una ligera tendencia a brindar cueros de mayor espesor. Los restantes factores puestos en juego no influyeron sobre el grosor de los cueros.

Firmeza de flor

El factor agente recurtiente ha interactuado con el factor agente nutriente (Tabla I).

Puede observarse que la firmeza de flor de los cueros aumenta al disminuir la proporción de E.Q.S. en la mezcla, en los cueros nutridos con aceite clorosulfonado.

Asimismo, pudo verificarse que los cueros nutridos con aceite clorosulfonado proporcionan valores de firmeza de flor sensiblemente menores que la de los nutridos con aceite sulfatado. Esto último coincide con los resultados hallados

T A B L A I

FIRMEZA DE FLOR

Agente recurtiente	Agente nutriente		Media
	sulfatado	clorosulfonado	
E.Q.S.	6,0	4,0	5,0
3 : 1	6,2	4,5	5,4
1 : 1	6,2	4,8	5,5
1 : 3	6,1	5,4	5,8
Media	6,1	4,7	5,4

$DS_{(2)}: 0,3$

$DS_{(4)}: 0,5$

$DS_{(8)}: 0,7$

T A B L A II

FIRMEZA DE FLOR

pH de neutra- lización	Agente nutriente		Media
	sulfatado	clorosulfonado	
5	6,2	4,2	5,2
6	6,0	5,1	5,6
Media	6,1	4,7	5,4

$DS_{(2)}: 0,3$

$DS_{(4)}: 0,5$

en un trabajo anterior (7).

A su vez, se manifestó una ligera tendencia a incrementarse la firmeza de flor al disminuir el porcentaje de E.Q.S.

Por otra parte, el factor agente nutriente ha inter-

actuado con el factor pH de neutralización (Tabla II). Neutralizando a pH más alto, se verifica un ascenso en la firmeza de flor de los cueros nutridos con aceite clorosulfonado.

Rigidez

Se ha verificado una interacción entre el factor agente recurtiente y el factor pH de neutralización. En efecto, a bajas concentraciones de extracto de quebracho sulfitado, la rigidez de los cueros disminuye sensiblemente al aumentar el pH (Tabla III)

T A B L A III

RIGIDEZ

pH de neutralización	Agente recurtiente				Media
	E.Q.S	3:1	1:1	1:5	
5	1,9	1,7	1,7	1,6	1,7
6	1,8	1,6	0,9	0,7	1,2
Media	1,8	1,6	1,5	1,2	1,5
	DS ₍₂₎ : 0,5	DS ₍₄₎ : 0,5		DS ₍₈₎ : 0,7	

A su vez, en promedio, la rigidez de los cueros ha disminuído al aumentar el pH y al disminuir la concentración relativa de extracto de quebracho sulfitado (Tabla III).

Por otra parte, la rigidez promedio de los cueros nutridos con aceites clorosulfonados (\bar{x} : 1,0) fue menor que la obtenida para los cueros tratados con aceite sulfatado (\bar{x} : 2,0); estos valores confirman los resultados obtenidos en un trabajo anterior (7).

Distensión de la flor a la rotura

Se verificó una interesante interacción entre el fac-

T A B L A IV

DISTENSION DE LA FLOR A LA ROTURA (mm)

Agente nutriente	Agente recurtiente				Media
	(i) EQS	a, 3:1	b, 1:1	ab, 1:3	
Sulfatado	11,8	11,6	11,4	11,0	11,4
Clorosulfo- nado	11,4	11,0	10,8	9,8	10,8
Media	11,6	11,3	11,1	10,4	11,1

$DS_{(2)}: 0,5$ $DS_{(4)}: 0,8$ $DS_{(8)}: 1,1$

tor agente recurtiente y el factor agente nutriente. En efecto, se ha puesto de manifiesto una sensible disminución de la distensión en los cueros recurtidos al nivel más bajo de extracto de quebracho sulfitado y nutridos con aceite clorosulfonado (Tabla IV).

Del mismo modo, los cueros engrasados con aceite clorosulfonado presentaron una menor distensión que aquellos nutridos con aceite sulfatado (Tabla IV).

Carga a la rotura de flor

Los cueros recurtidos con extracto de quebracho sulfitado presentaron los valores más elevados para este ensayo (Tabla V). La carga a la rotura de flor disminuye a medida que cae la concentración de extracto de quebracho en las mezclas recurtientes.

T A B L A V

CARGA A LA ROTURA DE FLOR (kg)

<u>Ag. recurtiente</u>	
EQS	50,8
3:1	46,6
1:1	42,1
1:3	39,2
Media	44,7

$DS_{(4)}: 6,9$

T A B L A VI
RESISTENCIA AL DESGARRAMIENTO

Agente recurtiente	Kg	Kg/mm
EQS	16,7	9,1
3:1	15,4	8,6
1:1	15,3	8,5
1:3	15,0	8,0
Media	15,6	8,6
DS ₍₄₎	1,2	0,6

Resistencia al desgarramiento

El recurtido con mayor proporción de extracto de quebracho sulfitado ha proporcionado los cueros de mayor resistencia al desgarramiento (Tabla VI).

Esto se pone en evidencia en los valores obtenidos para la resistencia absoluta (Kg) y para la relativa al espesor de los cueros (Kg/mm).

Además, se ha puesto en evidencia que el aceite cloro-sulfonado brinda, en promedio, cueros de mayor resistencia al desgarramiento (\bar{x} : 9,1 Kg) que la de aquellos nutridos con aceite sulfatado (\bar{x} : 8,0 Kg).

Absorción de agua

Los cueros recurtidos con las diferentes mezclas de taninos de origen vegetal y/o sintético, no mostraron diferencias en lo que a absorción de agua se refiere.

El factor agente nutriente puso en evidencia su influencia sobre esta propiedad. En efecto, los cueros engrasados con aceite clorosulfonado mostraron, en promedio, (\bar{x} : 355 mg) valores más elevados de absorción de agua que aquellos cueros nutridos con aceite sulfatado (\bar{x} : 216 mg).

T A B L A VII
RESISTENCIA AL ARRUGAMIENTO

pH de neutralización	Agente recurtiente				Media
	EQS	3:1	1:1	1:3	
5	2,0	2,4	3,0	3,3	2,7
6	2,5	2,4	2,5	2,3	2,4
Media	2,2	2,4	2,8	2,8	2,6

DS₍₂₎: 0,2

DS₍₄₎: 0,4

DS₍₈₎: 0,6

Resistencia al arrugamiento

Para esta propiedad, el factor agente recurtiente interactuó con el pH de neutralización. Se puso en evidencia (Tabla VII) que la resistencia al arrugamiento aumenta a medida que disminuye el porcentaje de extracto de quebracho a pH 5.

Cabe destacar que los valores obtenidos para esta propiedad pueden considerarse satisfactorios para todos los factores aplicados.

Deformación a baja carga

La deformación del cuero a cargas de 1 y 2 kg ha sido sensiblemente mayor en aquellos cueros nutridos con aceite clorosulfonado. (Tabla VIII).

T A B L A VIII
DEFORMACION A BAJA CARGA (%)

Agente nutriente	1 Kg	2 Kg
Sulfatado	3,2	7,4
Clorosulfonado	5,8	10,8
Media	4,5	9,1
DS ₍₂₎	2,0	2,5

No se verifican diferencias en esta propiedad para las distintas mezclas recurtientes aplicadas.

Resistencia a la tracción

El factor agente recurtiente ha interactuado con el factor pH de neutralización. En efecto, se ha verificado que la resistencia a la tracción aumenta con el pH en los cueros recurtidos con extracto de quebracho sulfitado (Tabla IX).

T A B L A IX

RESISTENCIA A LA TRACCION (Kg/cm²)

Agente recurtiente	pH de neutralización		Media
	5	6	
EQS	205	252	228
3:1	228	228	228
1:1	200	220	210
1:3	203	213	208
Media	209	228	218

$DS_{(2)} : 14$ $DS_{(4)} : 20$ $DS_{(8)} : 32$

Asimismo, se puso en evidencia una tendencia a obtenerse cueros de menor resistencia a la tracción al disminuir la proporción de extracto de quebracho sulfitado en la mezcla recurtiente cuando los cueros se neutralizaron a pH 6 (Tabla IX).

Por otra parte, y en promedio, la resistencia a la tracción de los cueros nutridos con aceite clorosulfonado ($\bar{x} : 237 \text{ Kg/cm}^2$) fue significativamente mayor que la de los cueros nutridos con aceite sulfatado ($\bar{x} : 200 \text{ Kg/cm}^2$).

Materias extraíbles por éter

Se ha manifestado una interacción entre el agente recurtiente y la naturaleza del nutriente aplicado. Cuando se

T A B L A X

MATERIAS EXTRAIBLES POR ETER (%)

Agente recurtiente	Agente nutriente		Media
	Sulfatado	clorosulfonado	
EQS	6,0	7,8	6,9
3:1	7,4	6,9	7,2
1:1	7,4	6,3	6,8
1:3	8,0	6,0	7,0
Media	7,2	6,8	7,0

DS₍₂₎: 0,9

DS₍₄₎: 1,2

DS₍₈₎: 1,6

empleó extracto de quebracho sulfitado como recurtiente único, se obtuvo un valor más elevado de materias extraibles en los cueros nutridos con aceite clorosulfonado (Tabla X).

Un efecto contrario se evidenció para los cueros recurtidos con la mezcla de quebracho: sintético, relación 1:3: el mayor porcentaje de extraibles se obtuvo para los cueros nutridos con aceite sulfatado (Tabla X).

Asimismo se verificó que al disminuir la concentración relativa de extracto de quebracho en la mezcla recurtiente, se incrementa el porcentaje de extraibles en los cueros nutridos con aceite sulfatado, y disminuye dicho porcentaje en los cueros nutridos con aceite clorosulfonado (Tabla X).

Penetración del colorante

A través de la observación micrográfica pudo verificarse la penetración del colorante ácido aplicado.

a) Penetración lado flor/espesor flor (%)

Se ha manifestado una interacción entre el factor agente recurtiente y el pH de neutralización (Tabla XI). Puede observarse en dicha tabla que la penetración del colorante aumenta cuando disminuye el porcentaje de extracto de quebracho sulfitado en la mezcla, al pH de neutralización más elevado.

T A B L A X I

PENETRACION DE COLORANTE (flor/espesor flor) (%)

Agente recurtiente	pH de neutralización		Media
	5	6	
E.Q.S.	53	47	50
3:1	54	50	52
1:1	52	56	54
1:3	50	61	56
Media	52	54	53

DS₍₂₎: 6

DS₍₄₎: 9

DS₍₈₎: 12

Además, las penetraciones de colorante a las concentraciones del 1 % y 2 % fueron, respectivamente, 43 % y 63 %.

b) Penetración lado flor/espesor cuero total (%)

Con respecto al espesor del cuero, la penetración del colorante por el lado flor, se incrementó al disminuir el porcentaje de quebracho sulfitado en la mezcla (Tabla XII).

T A B L A XII

PENETRACION DE COLORANTE (flor/espesor total) (%)

Ag. recurtiente

E.Q.S.	11,0
3 : 1	13,8
1 : 1	13,9
1 : 3	14,2
Media	13,0

DS₍₄₎: 2,5

Asimismo, las penetraciones del colorante a las concentraciones del 1 % y 2 % aplicadas, fueron 11 % y 15 % respectivamente.

c) Penetración lado carne/espesor total

Los diferentes factores puestos en juego no modificaron significativamente la penetración del colorante por el lado carne.

El porcentaje medio de penetración por dicho lado alcanzó el 35 %.

Color

El factor agente recurtiente ha interactuado con el factor agente nutriente (Tabla XIII).

Efectivamente, a través de los valores obtenidos, se evidencia que la tonalidad de los cueros se incrementó al reducir el porcentaje de extracto de quebracho sulfitado en la mezcla recurtiente, cuando los cueros fueron engrasados con aceite sulfatado.

T A B L A XIII

COLOR

Agente recurtiente	Agente nutriente		Media
	sulfatado	clorosulfonado	
E.Q.S.	1,0	1,0	1,0
3 : 1	1,5	0,9	1,2
1 : 1	2,8	0,7	1,8
1 : 3	2,8	1,4	2,1
Media	2,0	1,0	1,5

DS₍₂₎: 0,5

DS₍₄₎: 0,8

DS₍₈₎: 1,1

En lo que respecta a los aceites utilizados, los cueros más oscuros se obtuvieron cuando se aplicó aceite sulfatado.

tado en lugar de aceite clorosulfonado (Tabla XIII).

Obviamente la tonalidad de los cueros se incrementó significativamente con la concentración de colorante aplicado.

EFFECTO DE LOS PRINCIPALES FACTORES SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO VACUNO SEMITERMINADO

Agente recurtiente

El factor agente recurtiente ha incidido en casi la totalidad de las propiedades examinadas.

Incrementando la relación extracto de quebracho sulfitado/tanino sintético se pone de manifiesto en los cueros logrados, una mayor resistencia al desgarramiento, y una mayor distensión y carga a la rotura de flor cuando se aplican aceites clorosulfonados.

Por otra parte, aumentando la proporción de tanino sintético en la mezcla recurtiente se incrementan la firmeza de flor y la resistencia a la tracción; además, una mayor concentración relativa de tanino sintético aumentó la penetración del colorante y la intensidad del tono.

Cabe señalar que el factor agente recurtiente ha interactuado en diversas oportunidades con los factores pH de neutralización (tablas III, VII, IX y XI) y agente nutriente (tablas I, IV, X y XIII).

pH de neutralización

Para los sistemas de recurtimiento y engrase aplicados, un incremento en el pH (de 5 a 6) ha producido una disminución en la rigidez de los cueros.

Asimismo, este factor interactuó con el factor concentración de recurtiente para diferentes ensayos.

Agente nutriente

El agente nutriente ha influido sobre la mayoría de

las propiedades examinadas.

El engrase de los cueros con aceite clorosulfonado ha tenido diversos efectos importantes: disminuyó la rigidez de los cueros, e incrementó sus resistencias al desgarramiento y a la tracción; además, la aplicación del aceite de origen sintético brindó cueros más deformables bajo la aplicación de cargas de 1 y 2 kg.

El aceite sulfatado proporcionó los cueros de mejor firmeza de flor y de mayor distensión de flor, incrementando, a su vez, la intensidad del tono luego del secado.

Cantidad de colorante

Un aumento del 100 % en la cantidad de colorante ácido aplicado, mostró significativa influencia en la penetración del mismo por el lado flor; en efecto, dicha penetración fue incrementada en un 50 % al aplicar un 2 % en lugar de un 1 % de colorante. Esto se ha puesto de manifiesto para los diferentes recurtientes, neutralizantes y nutrientes aplicados.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en las condiciones experimentales del presente trabajo cabe señalar, que la incorporación de taninos sintéticos de origen naftalénico a la recurtición con extracto de quebracho sulfitado se justifica si se pretende lograr una mejor firmeza de flor, y una mejor penetración del colorante con la consiguiente intensificación del tono.

A su vez, para la obtención de cueros menos rígidos al recurtir con mezclas de extracto de quebracho y tanino sintético, sería conveniente neutralizar a pH 6 en lugar de pH 5, sin desmedro en la firmeza de flor.

Con respecto al tipo de aceite a aplicar con dicho extracto vegetal, es imposible definirse por alguno de los empleados en este estudio, ya que ambos tienen sus ventajas y desventajas según se ha señalado.

ANALISIS DE LOS RECURTIENTES UTILIZADOS

	Extracto de que- bracho sulfitado	Tanino Sintético
Taninos (%)	73,9	38,3
No taninos (%)	16,3	54,6
Insolubles (%)	1,1	0,0
Humedad (%)	8,6	7,1
Color (5 g T/1):		
rojo	3,2	1,9
amarillo ..	8,7	7,0
pH solución sintética	4,9	4,2
Cenizas (%)	4,3	18,7
Humedad (d) (%)	10,5	7,7

BIBLIOGRAFIA

1. Bassas, J.-A.Q.E.I.C., 10, 81 (1959).
2. Gasser, G. - Synthetic Tannins, Crosby, Lockwood and Son, Londres (1922).
3. Clackadder, T. y Sommerville, C. - J.A.L.C.A., 48, 673 (1953).
4. Short, W. S., J.S.L.T.C., 40, 381 (1956).
5. Angelinetti, A. R., Lacour, N. A. y Lasta, L., LEMIT, 1-1973, 125/141, Serie II, nº 230.
6. Lacour, N. A., Angelinetti, A. R., Santos, B y Scheffler, A., LEMIT, 1-1973, 143/157, Serie II, nº 231.
7. Angelinetti, A. R., Lacour, N. A. y Lucchese, F., A.A.Q. T.I.C., 13, nº 3, 65 (1972).

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen la colaboración prestada por los Tcos. Raúl García y Carlos Cantera en la ejecución de algunos análisis y observaciones microscópicas.

NUTRICION CON ACEITES CLORADOS

NIVELES DE CONCENTRACION*

Lic. Norman A. Lacour

Dr. Alberto R. Angelinetti

Tco. Qco. León E. Lasta

Tco. Qco. Carlos Bernardi

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

INTRODUCCION

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

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

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

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

Desde luego, esto supuso no pretender lograr resulta-

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

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

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

PLAN EXPERIMENTAL

Factores estudiados y sus niveles

A - Agente Neutralizante

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

B - Agente recurtiente

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

CD- Concentración del nutriente

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

Se aplicó un diseño factorial 2^4 replicado.

DESARROLLO DEL TRABAJO

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

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

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

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

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

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

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

Se registraron en los distintos baños agotados los siguientes pH.

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

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

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

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

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

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

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

DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN CADA PROPIEDAD EXAMINADA

Firmeza de flor

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

Rigidez

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

T A B L A I

RIGIDEZ

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

$DS_{(2)}: 0,5$

$DS_{(4)}: 0,8$

$DS_{(8)}: 1,0$

la materia grasa ofrecida.

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

Resistencia al desgarramiento

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

Distensión de la flor a la rotura

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

Carga a la rotura de flor

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

Absorción de agua

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

Color

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

Penetración de la materia grasa

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

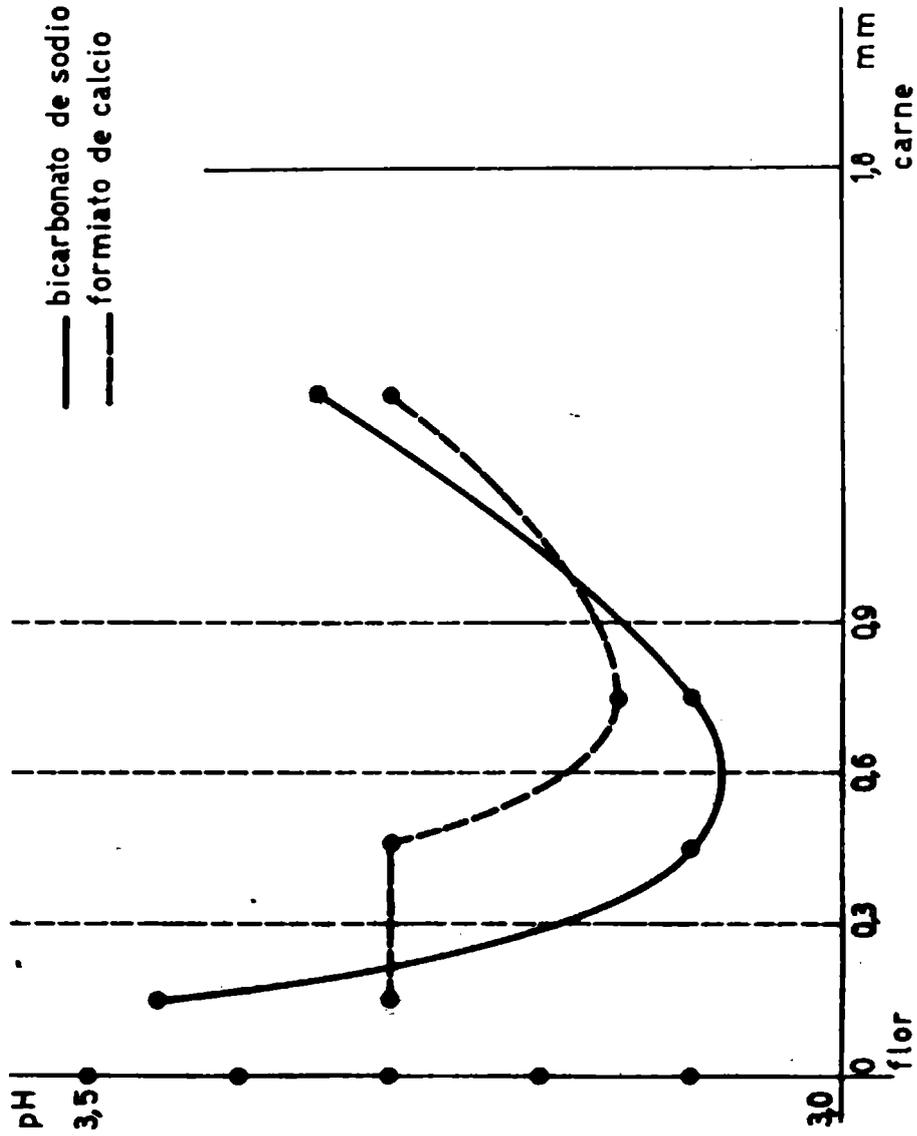
Ahora bien, analizando solamente los resultados de penetración correspondientes al lado flor logrados en los cueros nutridos al nivel más bajo de concentración, se advierte el efecto manifestado por los factores neutralización y recurtido. La neutralización con bicarbonato de sodio tendió a favorecer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

Variación estratigráfica del pH del cuero

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

figura 1

VARIACION ESTRATIGRAFICA DEL pH DEL CUERO



T A B L A II

PENETRACION DE LA MATERIA GRASA (%)

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

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

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

Materias grasas extraíbles en éter de petróleo

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

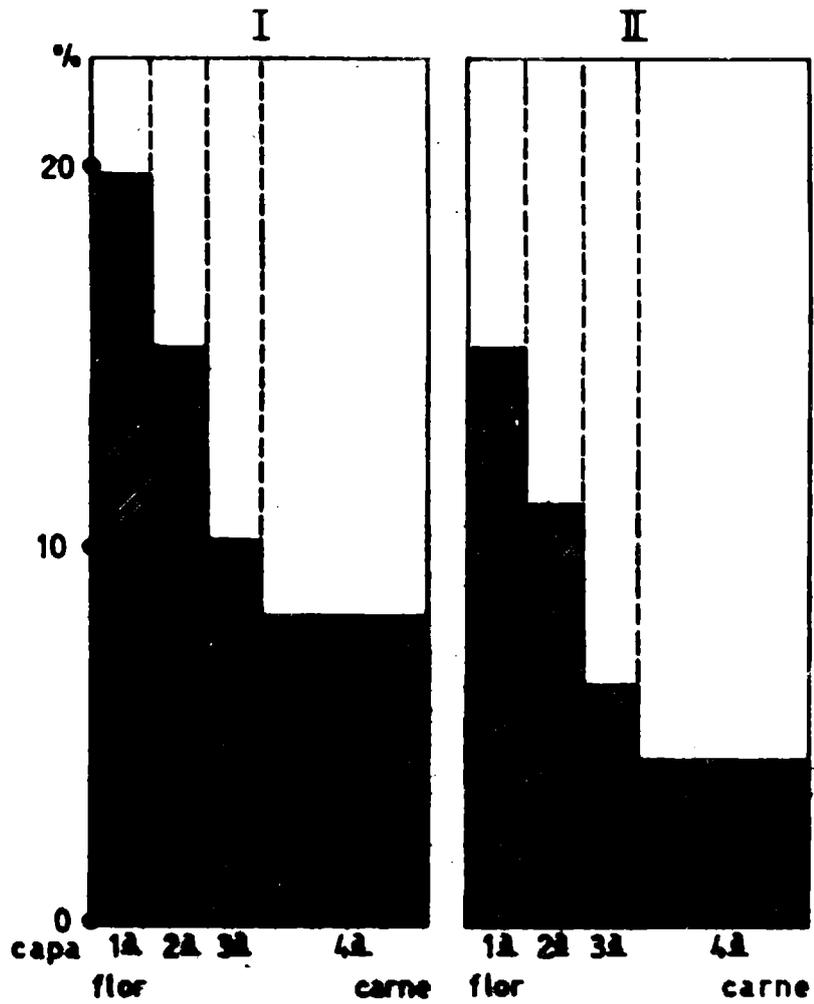
Por otra parte, el contenido de extraíbles fue mayor al aumentar el gradiente de concentración de nutriente en los baños. El gráfico (Fig. 3) muestra los datos obtenidos en función de las distintas concentraciones aplicadas, para los dos agentes neutralizantes utilizados. A bajas concentraciones, los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

figura 2

DISTRIBUCION ESTRATIGRAFICA DE LA MATERIA GRASA EXTRAIBLE

I : Cueros recurtidos con extracto de quebracho sulfitado

II : Cueros recurtidos con curtiente sintético



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

Materia grasa ligada

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

T A B L A III

MATERIA GRASA LIGADA AL CUERO (%)

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

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

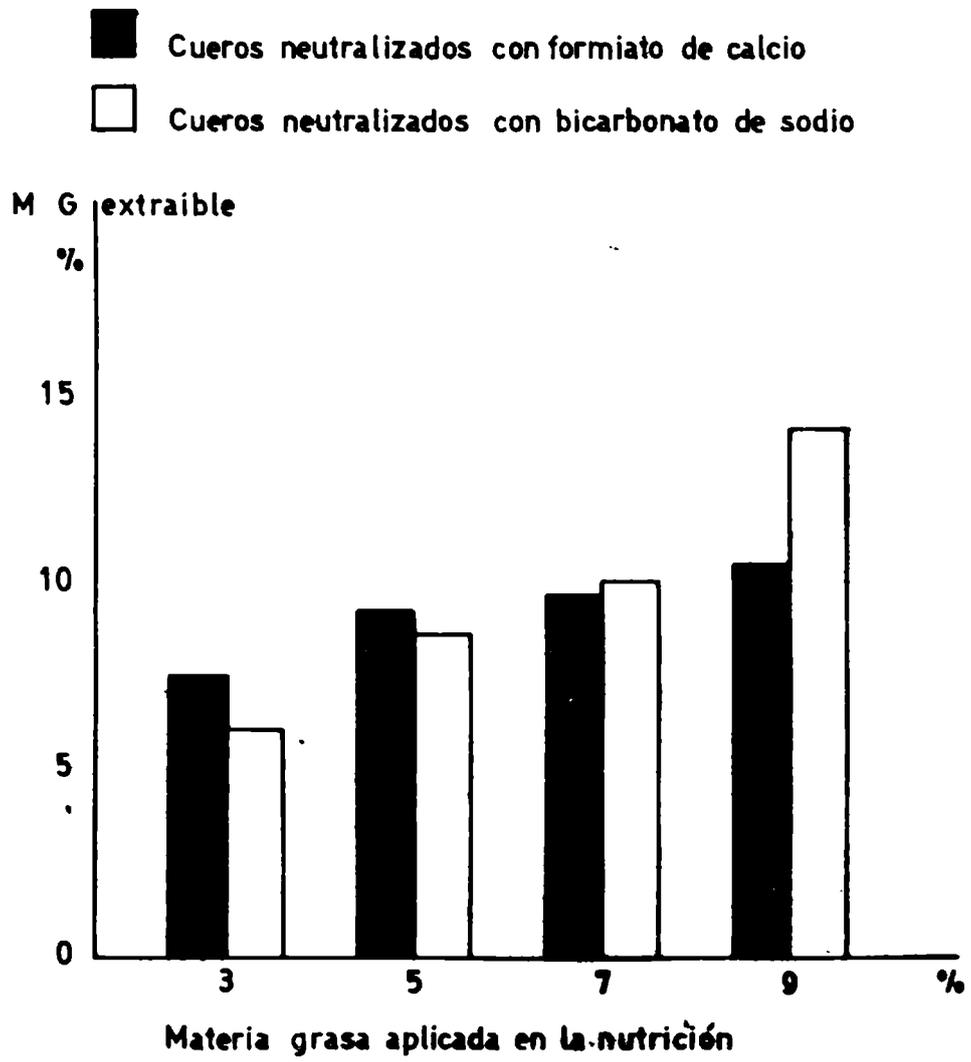
EFEECTO DE LOS PRINCIPALES FACTORES
SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO

Agente neutralizante

El factor agente neutralizante no manifestó efectos

figura 3

MATERIA GRASA EXTRAIBLE



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

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

Agente recurtiente

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

Concentración del nutriente

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

CONSIDERACIONES FINALES

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

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

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

BIBLIOGRAFIA

1. Olivannan, M. S. y Nayudamma, Y. - Journal of Scientific & Industrial Research, 1969, vol. 28, nº 88, pp. 293-299.
2. Hollstein, M. - Technicuir, 1971, nº 6, p. 91.
3. Angelinetti, A. R., Lacour, N. A. y Santos, B.- LEMIT-ANALES, 1-1973, 159/177, Serie II, nº 232.
4. Angelinetti, A. R., Lacour, N. A. y Lasta, L.- LEMIT-ANALES, 1-1973, 125/141, Serie II, nº 230.
5. Lacour, N. A. y Angelinetti, A. R.- A.A.Q.T.I.C., Memorias del 2º Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 99/110, Dic. de 1970, Buenos Aires. LEMIT-ANALES, 1-1972, 83/99 (Serie II, nº 204).

VARIABILIDAD DE PROPIEDADES FISICAS DEL CUERO

I. ENSAYO CON LASTOMETER *

Dr. Humberto Giovambattista **

Lic. Jorge Dreón

Ing. Qco. Jorge Ciacciarelli

**Centro de Investigación de Tecnología del Cuero, CITEC.
Promovido por LEMIT, INTI y CICA. Proyecto Multinacional
Curtición, O.E.A.
Director del CITEC.**

INTRODUCCION

Este trabajo tiene por objeto obtener información referente a la variabilidad de resultados de ensayos realizados mediante el uso del Lastometer.

Este aparato responde a las características especificadas en el Método IUP/9 de la Unión Internacional de Químicos del Cuero, (IULCS), para un ensayo de estallido ("Ball Burst Test"). El ensayo permite determinar valores de carga (kg) y distensiones (mm) correspondientes a dos puntos críticos: el de rotura de flor y de estallido del cuero.

Su uso ha logrado actualmente gran difusión con fines de rutina y aún de experimentación. A esto han contribuido consideraciones de orden práctico: simplicidad y rapidez operatoria, uso de ejemplares de cuero de dimensiones reducidas y costo relativamente bajo.

Conocer el grado de variabilidad de resultados de ensayos entre zonas distintas de un mismo cuero, en lo que juega un rol importante su estructura fibrosa cambiante, como así también, entre zonas correspondientes de diferentes cueros, constituye una información interesante. Es de utilidad para resolver problemas de muestreo del cuero con fines de contralor y también del punto de vista del diseño de experimentos.

La literatura técnica registra una serie de estudios sobre el tema. Wilson (1) ha sido el primero que determinó valores de resistencia y de distensión en ensayos por tracción, en todo el área de cueros curtidos al cromo y al vegetal. La variación de sus resultados la objetivó mediante esquemas en los que se trazó líneas que delimitan 4 zonas correspondientes a otros tantos intervalos de valores.

Kanagy et al (2 a 6) en el USNBS hicieron extensos estudios sobre variabilidad referidos a diversos ensayos físicos y químicos. Sus resultados fueron analizados mediante métodos estadísticos para calcular los coeficientes de

Variación porcentual dentro del cuero y entre zonas correspondientes de diferentes cueros. Asimismo establecieron una fórmula de muestreo y determinaron cuáles son las zonas que tienen mayor probabilidad de ser representativas del valor promedio del cuero para todas las propiedades ensayadas. Entre los ensayos físicos incluyeron un ensayo de resistencia al estallido cuyos resultados expresaron referidos a la unidad de espesor del cuero (libras/pulgadas de espesor).

En el CITEC, se realizó un estudio de variabilidad de resultados en toda el área del cuero, de resultados de ensayo de desgarramiento según los métodos IUP/8 y según norma IRAM 8513 (10).

Kanagy (7) estudió la variación de resultados de ensayos de reventado realizados con el Mullen Tester, en toda el área del cuero.

En base a la frecuencia de ejemplares en los que se alcanza el punto de cuarteadura de la flor a presiones de hasta 600 lb (capacidad máxima del aparato utilizado) y hasta 450 lb, establecieron que hay un área inherentemente débil en el extremo del crupón que cuartea a menores presiones que otras áreas del cuero. Por otra parte, en esa misma zona se obtienen los mayores valores de distensión.

Las más bajas distensiones para cargas de 600 lb y la menor cantidad de cuarteaduras ocurrían en las áreas de la falda y del cuello.

Maeser (8) se propuso mostrar, mediante ensayos de estallido con pistón de punta esférica de 2,5 cm de diámetro, cómo variaron las propiedades de resistencia y distorsiones, sobre todo el área de medios cueros (Side).

Sus resultados indicaron que la resistencia al reventado y la distorsión final de cueros fabricados con pieles Hereford sanas (libres de áreas pulposas en el crupón) y Angus, son casi iguales para todas las posiciones de la piel. En cambio los primeros tienen una resistencia y distorsión de rotura de flor, ligeramente mayores que los segundos.

Coincidentemente con Kanagy (7) encuentran una pequeña área localizada en el crupón de Angus y Hereford, zonas en la cual el cuero es un poco más débil y tiene una resis-

tencia a la cuarteadura del grano menor que el resto del cuero (Side).

Con referencia específica al uso del Lastometer puede citarse un trabajo de Beck y Rowland (9) sobre propiedades físicas y grado de simetría bilateral entre medios cueros pareados, del que pueden extraerse valores de desviación típica para resultados de ensayos sobre ejemplares adyacentes dentro de una pequeña área de las zonas de crupón, falda y cuello.

MATERIALES - METODOS

Se utilizaron 11 muestras de cuero para empeine (Sides). Diez de ellos procedían de diferentes curtiembres locales; el restante (nº 11) fué elaborado en la Planta Experimental del CITEC. En la tabla 1 se indican algunas características de cada uno de ellos.

Los cueros se fraccionaron en 21 bloques según el esquema adoptado por Kanagy et al (5) en la Fig. 1.

Para ubicar la posición de los ejemplares se trazó una línea vertical en el medio de la zona de muestreo IUP/2. Esta línea queda localizada en el bloque nº 5 en todos los cueros. A partir de ella y a distancias iguales a la longitud de los bloques, se trazan líneas verticales en todos ellos. De cada uno de ellos se corta un ejemplar sobre la línea citada y a 1 cm del borde superior del bloque.

En los cuadros nº 2 a 6, se han tabulado los resultados obtenidos, clasificados por bloque y por cuero. Además se consignan los coeficientes de variación porcentual entre bloques de un mismo cuero y entre bloques correspondientes, de diferentes cueros.

En aquellos casos en que no se produjo rotura del cuero con la carga límite de 80 kg, se registró este valor como carga de rotura, e igual criterio se adoptó para la distorsión correspondiente.

La Tabla 6 contiene los valores de carga específica

de estallido, esto es, referido a la Unidad de Espesor (kg/mm).

En las mismas tablas se consignan los promedios de todos los ensayos localizados dentro de la zona oficial de muestreo adoptada por la IULCS - Método IUP/2 (bloques 4-5-6-14-15-16).

Posteriormente, y a fin de conocer el grado de variabilidad entre resultados de ensayos sobre ejemplares adyacentes, de los 21 bloques de los cueros 7, 8 y 11 se cortaron y ensayaron tantos ejemplares como lo permitieron sus respectivas dimensiones. Esto significó un total de 324, 333 y 460 ensayos, respectivamente, para cada cuero.

En las tablas nº 8 a 22 se exponen, en forma condensada, los resultados clasificados por bloques, mientras que en la Tabla 7 se condensa la información obtenida cuando todos los resultados de un mismo cuero se analizaron como una serie única.

En todos los casos, los ejemplares se condicionaron y ensayaron según las especificaciones de las normas SLP/3 e IUP/9, respectivamente.

COMENTARIO

Los resultados expuestos en las tablas 2 a 6 muestran que el grado de variación difiere para las cuatro propiedades evaluadas mediante el Lastometer.

Los valores de carga de rotura de flor (CRF), son los que exhiben la mayor variación, siguiéndole en orden decreciente aquellos correspondientes a la carga de rotura del cuero (CRC). Menor variación acusan los valores de distensión de rotura de flor (DRF) y luego, los de distensión de rotura del cuero (DRC).

Si la CRC se la refiere a la unidad de espesor, es decir se la expresa en kg/mm, la variación de los valores resultantes (CERC) no mejoró sensiblemente con respecto a la

que exhiben las de CRC.

El análisis de variancia revela que dentro de la variación total que exhiben los datos, la contribución del cuero, como causa de variación, es mayor que la de los bloques dentro de los cueros. Asimismo, la variación entre bloques de un mismo cuero (I) es menor que la que existe entre bloques correspondientes de diferentes cueros (II). En efecto, en el cuadro que se detalla a continuación, se pueden comparar los recorridos de los coeficientes de variación porcentual (Cv) para I y II.

	Cv (I)	Cv (II)
C.R.F.....	16,9 - 31,1	24,9 - 49,8
D.R.F.....	6,6 - 18,2	11,4 - 23,5
C.R.C.....	8,1 - 19,9	13,4 - 35,8
D.R.C.....	5,8 - 15,0	7,4 - 17,7
C.E.R.C.....	9,5 - 18,7	11,5 - 34,2

En trabajos realizados en el USNBS sobre varias propiedades físicas (4) se verificó que había considerable variación entre bloques del mismo cuero (side), pero buena uniformidad entre bloques correspondientes de diferentes cueros. Aunque en estos trabajos no está incluido el Lastometer, la contradicción señalada podría explicarse, al menos en parte, por el hecho de que en los citados trabajos, se utilizaron lotes de cueros elaborados en un mismo proceso, esto es, más homogéneos que los empleados en el presente trabajo.

La variación entre bloques correspondientes de diferentes cueros, depende de la zona anatómica donde se ubica el bloque que se considere. Aquellos ubicados en la zona media del cuero muestran menor variación y los que mejor reúnen esta condición, para el conjunto de todas las propiedades estudiadas, son los bloques 15-5-24-6-16 y 4. Esto es interesante señalarlo en relación con problemas de muestreo, pues cuanto menor es la variación, mayor será la precisión del resultado promedio obtenido con una muestra de tamaño especificado.

Por otra parte, es interesante señalar que algunos de los bloques indicados están ubicados dentro de la zona oficial de muestreo.

En los gráficos de la Figura 2 se han representado los valores promedios para cada bloque, consignados en la penúltima línea de los cuadros 2 a 6. Dichos gráficos, muestran una tendencia generalizada hacia valores que están por debajo del promedio general, en los bloques ubicados en el extremo posterior del cuero.

Esta misma tendencia puede señalarse con respecto a la zona del cuello, aunque en este caso, no es tan acentuada.

Las líneas muestran también para cada propiedad los bloques más representativos del cuero, es decir, aquellos en los cuales el valor promedio, coincide o se aproxima más a la línea horizontal que corresponde al promedio de todos los cueros.

Es evidente que esa representatividad no coincide en los mismos bloques, para todas las propiedades que aquí se tratan. Por lo tanto si se quiere establecer cuáles son los bloques que con más probabilidad pueden considerarse representativos del conjunto de propiedades, habría que recurrir a la aplicación del método estadístico. En nuestro caso no se adoptó ese camino, porque sólo se disponía de un lote de 11 cueros y en esas condiciones, el resultado estaría afectado por un elevado grado de incertidumbre.

No obstante se puede lograr una aproximación, comparando en cada caso los promedios de cada bloque con el promedio general. Así resulta que el bloque n° 6 es el que mejor satisface la condición de representatividad conjunta. Le siguen en orden decreciente los n° 14 y 24 y luego con menor eficiencia los n° 3, 4 y 25.

Las tablas 2-6 presentan también los promedios de los bloques (4-5-6-14-15-16) involucrados en la zona oficial de muestreo (IUP/2). Se puede apreciar la buena correlación que existe entre esos promedios y los correspondientes a la totalidad del cuero, al extremo que los promedios generales que figuran al pie de cada tabla son prácticamente iguales.

Esto revela, que la zona oficial ofrece una muy buena representatividad de todo el cuero para los ensayos con Lastometer, a condición de que se realicen varios ensayos distribuidos en toda su área.

La variación entre resultados de ensayos adyacentes puede asimilarse a la variación por error asociada con un ensayo. Los cuadros n° 8 a 22 muestran que esta variación no es uniforme para todos los bloques que abarcan el área del cuero. Además, la prueba de Barlett confirma que el conjunto de los 21 estimadores de varianzas no es homogéneo, esto es, que algunos valores se desvían más de lo que podría atribuirse a fluctuaciones de estimación.

Se puede señalar en ese sentido que los bloques donde la varianza es más alta, están localizados, por lo general en la zona falda y a veces en la zona del cuello.

Se destaca así una circunstancia que merece tenerla presente cuando se quiere hacer una evaluación en base a un resultado aislado o al promedio de unos pocos datos.

Por el procedimiento de combinación de las varianzas se obtuvo para cada uno de los cueros 7-8 y 11, valores muy similares. Estos a su vez se combinaron obteniéndose los siguientes valores:

	Varianza (S ²)	Desviación Tí- pica (S)	Coef. de Va- riación Por- centual (Cv, %)
Carga de rotura de flor.....	24,30	4,93	18,0
Distensión de rotura de flor.....	0,59	0,77	9,8
Carga de rotura del cuero.....	43,70	6,61	12,1
Distensión de rotura del cuero.....	1,15	1,07	9,0
Carga específica rotura cuero.....	15,18	3,90	11,2

Estos resultados son bastantes coherentes con los que se calcularon en base a un trabajo anterior.

El conjunto de resultados correspondientes a cada uno de estos cueros se analizaron como si se tratara de una muestra única, y se obtuvo para los parámetros que miden su tendencia central y su dispersión alrededor de la media, los valores que se exponen en la Tabla 7. Estos valores son muy similares a los obtenidos en base a un ensayo único en bloque, según se muestra en la Tabla 23.

El conocimiento de la variación entre bloques dentro de un cuero que se discutió al comienzo, puede ser útil, pa-

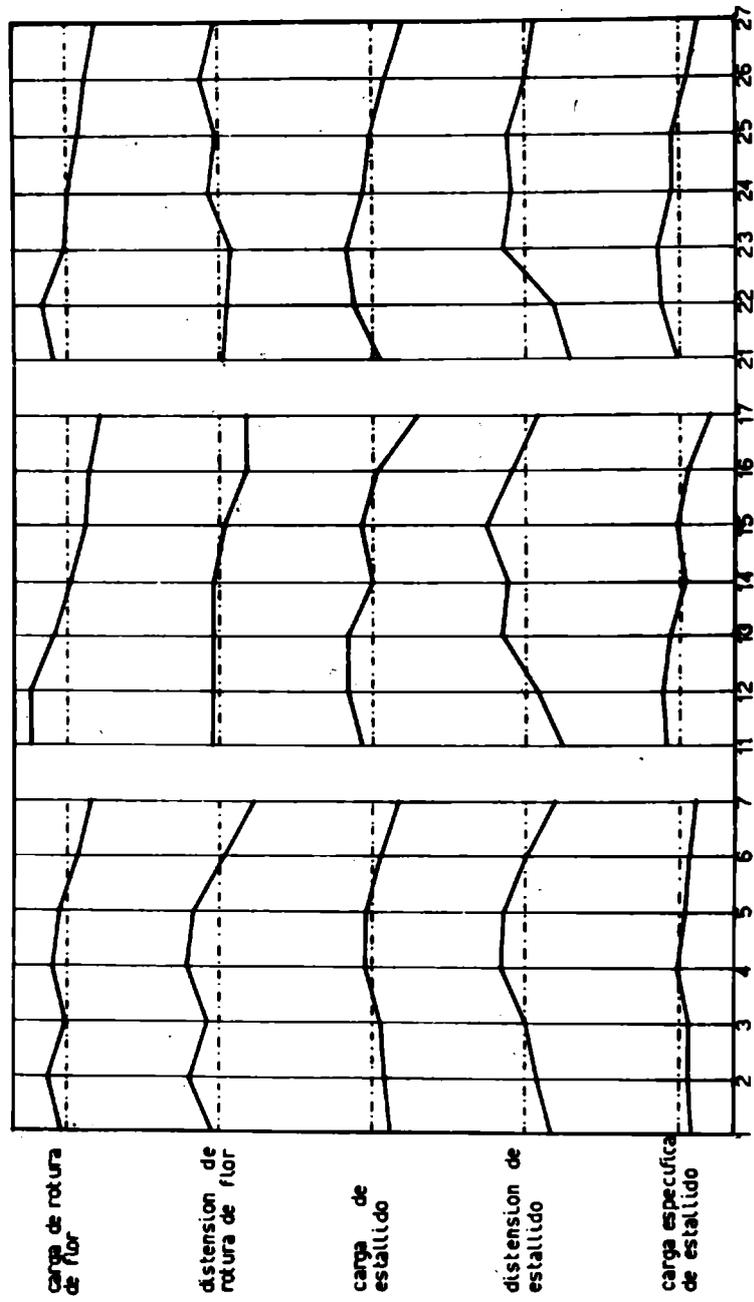


Fig. 2.- Valores promedio de los diferentes bloques

ra el cálculo aproximado de la precisión que puede esperarse de un experimento en escala de laboratorio en lo que se utiliza, generalmente, unidades experimentales de dimensiones aproximadas a las de los bloques adoptados en el presente trabajo.

La precisión de un experimento viene especificado por la magnitud de la diferencia real entre el valor medio de 2 o más tratamientos, que puede detectarse mediante una prueba de significación. El valor de esa diferencia dependerá en cada caso, del nivel de significación adoptado, de la probabilidad con que se le quiere detectar, del valor de la desviación típica, del error asociado con cada unidad experimental y del número de comparaciones que se efectúe. Inversamente, se puede calcular a igualdad de las otras condiciones, el número de comparaciones que son necesarias, para alcanzar una sensibilidad prefijada.

Siendo la variación del material experimental la fuente principal del error experimental, pueden utilizarse los correspondientes parámetros estimadores de dicha variación, para hacer de antemano los cálculos correspondientes o simplemente utilizar las tablas confeccionadas para tales fines.

Para un diseño determinado, su precisión será diferente para cada una de las propiedades medibles con el Lastometer. Así por ejemplo, si las diferencias entre tratamientos, se expresa por su valor relativo al promedio, los resultados estarán en la misma relación, que sus respectivos coeficientes de variación porcentual, esto es: carga de rotura de flor 26 %; carga de rotura del cuero 16 %; distensión de rotura de flor 12 % y distensión de rotura del cuero 10 %.

Se necesitan aproximadamente 38 comparaciones para detectar una diferencia relativa, de igual valor que el coeficiente de variación porcentual, con un nivel de significación de 0,01 y una probabilidad del 95 por ciento. Resulta entonces que la sensibilidad del experimento será muy baja, sobre todo con referencia a la carga de rotura de flor. Para mejorar dicha sensibilidad habría que aumentar el número de comparaciones y si es posible efectuar además varios ensayos en cada unidad experimental.

CONCLUSIONES

El análisis de resultados de los ensayos con el Lastometer distribuidos en toda el área de diferentes cueros, muestra que:

1. La variación entre distintas zonas de un mismo cuero es menor que la existente entre zonas correspondientes de diferentes cueros.
2. Los coeficientes de variación porcentual, difieren para cada una de las propiedades medidas siendo máxima, para la carga de rotura de flor y mínima, para la distensión de rotura del cuero.
3. Las distintas zonas del cuero acusan variaciones entre ensayos adyacentes, que estadísticamente no son homogéneos entre sí. Las variaciones más altas se localizan por lo general en zonas de falda y a veces en la zona del cuello.
4. La zona oficial de muestreo según IUP/2 exhibe una buena representatividad del valor promedio del cuero, siempre que se efectúen varios ensayos diseminados en toda su área.
5. La elevada variación entre zonas del mismo cuero, reduce la sensibilidad de los diseños experimentales en escala de laboratorio, en especial cuando las respuestas han de compararse con referencia a la carga de rotura de flor. Esa baja sensibilidad puede superarse aumentando el tamaño del experimento y al mismo tiempo realizar varios ensayos en cada unidad experimental.

BIBLIOGRAFIA

1. Wilson, J. A. - A.C.S. Monograph Series, II, nº 12, 1929.
2. Mann, C. W., Randall, E. B., Mandel, J., Kilduff, T. J.

- and Charles, A. W. - J. Am. Leather Chemists Ass., 46-248, 1951.
3. Mann, C. W., Mandel, J., Steel, M. N. and Kanagy, J. R. J. Am. Leather Chemists Ass., 47-352, 1952.
 4. Randall, E. B., Carter, T. J., Kilfuff, T. J., Mann, C. W. and Kanagy, J. R. - J. Am. Leather Chemists Ass., 47-404, 1952.
 5. Kanagy, J. R., Mann, C. W. and Mandel, J. - J. Soc. Leather Trades' Chem. XXXVI-231, 1952.
 6. Kanagy, J. R., Randall, E. B., Carter, T. J., Kinmonth, R. A. and Mann, C. W. - J. Am. Leather Chemists Ass., 47-726, 1952.
 7. Kanagy, J. R. - J. Am. Leather Chemists Ass., 52-63, 1967.
 8. Mieth Maeser - J. Am. Leather Chemists Ass., LXIII, 570, 1968.
 9. Beck, P. J. and Rowland, R. J. - J. Am. Leather Chemists Ass., LXV, 112, 1970.
 10. Giovambattista, H., Soffa, A. y Egüen, D. - Correlación entre ensayos de tracción y de estallido. Inédito. III Simposio de Tecnología del Cuero, 1968. La Plata, República Argentina.

DESCRIPCION DE LOS CUEROS UTILIZADOS

tabla 1

Cuero n°	Tipo	Cr ₂ O ₃ (%) (*)
1	Flor corregida, semiterminado	5,2
2	Flor intacta, semiterminado	5,5
3	Flor intacta, semiterminado	4,8
4	Flor intacta, semiterminado	5,0
5	Flor corregida, semiterminado	4,9
6	Flor corregida, acabado color negro	4,2
7	Flor corregida, acabado color negro	4,3
8	Flor corregida, acabado color negro	4,5
9	Flor corregida, acabado color marrón	4,1
10	Flor corregida, acabado color negro	4,4
11	Flor corregida, semiterminado	3,9

(*) Calculado sobre muestra libre de humedad.

CARGA DE ROTURA DE FLOR [Kg] tabla 2

CUEIRO	Nº de bloque																											I.U.P. I	Cv%
	1	2	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	16	17	21	22	23	24	25	26	27								
1	35	34	26	32	36	27	18	36	30	35	34	23	14	13	36	26	31	31	24	19	24	27,8	27,7	26,2	29,6				
2	42	43	33	42	41	30	23	44	38	30	23	19	20	15	40	30	30	30	28	24	23	30,8	29,2	22,8	35,3				
3	32	36	48	44	47	52	58	49	55	48	44	43	43	42	54	64	49	36	51	54	37	47,0	45,5	16,9	7,7				
4	30	42	38	30	32	18	25	35	31	25	24	24	26	24	34	25	28	33	46	37	28	30,2	25,7	22,4	19,2				
5	13	20	17	12	15	16	16	20	18	15	16	14	15	10	19	12	14	16	10	13	19	15,2	14,7	19,5	10,1				
6	26	49	51	38	27	38	37	54	65	62	48	29	39	34	32	56	48	55	23	41	28	41,9	36,5	28,8	20,8				
7	19	23	22	27	36	32	17	32	23	22	22	21	22	22	22	32	21	25	21	24	17	23,9	26,7	20,9	23,2				
8	27	23	22	28	20	18	14	32	38	24	26	25	18	18	36	30	21	30	28	20	20	24,7	22,5	25,4	19,4				
9	62	50	48	70	57	42	40	62	60	62	44	42	35	38	60	70	51	47	45	36	34	50,2	48,3	22,7	26,3				
10	55	58	27	40	40	30	30	60	56	36	38	40	33	27	37	68	37	36	27	26	32	39,7	36,8	31,1	11,6				
11	41	48	42	40	34	26	21	48	54	36	35	33	26	22	40	32	41	28	32	25	23	34,6	34,0	26,9	15,9				
I	34,7	38,7	34,0	36,6	35,0	29,9	27,2	42,9	42,5	35,9	32,2	28,4	26,4	24,1	37,3	40,4	33,7	33,4	30,4	29,0	25,9	33,3	31,6	25,6					
Cv %	42,0	32,5	35,4	39,2	33,7	36,6	48,8	30,6	37,8	43,4	33,0	34,6	37,2	42,9	32,0	49,8	37,1	31,3	40,4	40,8	24,9	37,8							

tabla 3

DISTENSION DE ROTURA DE FIBRA (mm)

Cuero	N° de bloque																											I.U.P.	
	1	2	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	16	17	21	22	23	24	25	26	27	I	CV%	Σ	CV%				
1	8,56	8,70	8,81	9,10	9,28	8,31	7,10	7,18	7,91	9,84	9,98	7,52	6,38	6,54	9,64	7,47	7,89	8,93	6,92	6,61	6,92	8,05	13,8	8,36	14,6				
2	11,40	12,77	10,24	12,63	11,99	9,39	8,17	10,32	9,59	9,70	9,30	8,31	7,14	6,90	8,14	7,49	9,49	9,84	8,73	7,85	8,45	9,91	18,2	9,79	21,6				
3	10,90	11,10	12,70	12,37	11,58	12,50	11,70	10,63	10,52	12,26	11,70	10,71	10,62	10,30	10,36	11,33	11,20	11,16	12,02	11,51	10,37	11,31	6,6	11,58	6,8				
4	9,58	11,70	11,30	10,15	10,57	7,42	8,60	8,70	9,10	9,54	8,60	8,20	8,55	8,84	8,41	7,51	9,35	9,36	12,00	8,48	9,47	9,30	13,4	8,90	13,6				
5	7,32	8,42	8,30	7,32	7,43	7,14	6,99	7,76	7,62	7,31	7,75	7,90	7,41	7,55	8,63	7,10	7,31	8,12	6,21	7,21	7,74	7,55	7,3	7,41	3,7				
6	7,30	9,64	9,47	8,43	7,53	8,26	7,37	9,10	9,87	9,62	9,09	8,24	8,38	8,33	7,35	9,03	8,31	9,10	6,57	8,95	7,84	8,46	10,6	8,32	6,0				
7	6,23	6,84	7,11	8,41	9,64	9,19	7,09	7,00	6,34	7,02	7,43	7,61	7,63	8,74	6,60	7,81	6,68	7,41	7,24	8,55	7,52	7,53	11,8	8,31	11,2				
8	7,78	7,04	6,81	8,02	7,11	6,97	6,15	7,80	8,21	7,20	8,21	8,82	6,98	6,88	8,04	7,50	6,78	9,60	9,72	7,61	7,32	7,64	11,9	7,68	10,0				
9	10,02	9,83	9,82	10,98	11,14	9,22	8,19	10,78	10,54	10,20	9,25	11,11	9,42	9,00	10,68	10,52	9,40	8,98	9,11	8,52	8,40	9,77	9,4	10,19	8,6				
10	11,04	10,90	8,19	9,40	9,81	8,44	7,74	10,41	9,18	7,60	8,38	8,60	8,38	7,82	8,34	11,02	8,35	8,63	7,73	7,47	7,93	8,83	13,1	8,84	6,9				
11	7,91	9,56	8,37	9,18	8,57	7,07	6,79	8,32	9,02	7,65	8,64	8,40	6,82	7,16	7,80	6,68	7,78	7,80	7,92	6,82	6,59	7,85	11,2	8,32	9,5				
Σ	8,91	9,68	9,11	9,64	9,51	8,54	7,81	8,91	8,89	8,90	8,89	8,67	7,97	8,00	8,64	8,50	8,41	8,99	8,56	8,15	8,05	8,70	11,8	8,88					
CV%	19,8	19,2	18,6	17,9	18,5	18,6	18,8	15,9	14,4	18,6	12,6	13,5	15,7	14,4	14,3	19,9	16,0	11,4	23,5	16,4	13,7	16,7							

CARGA DE ESTALLIDO (Kg) tabla 4

CUERPO	Nº de bloque											27	Σ	I.U.P.										
	1	2	3	4	5	6	7	11	12	13	14			15	16	17	21	22	23	24	25	26	Σ	Ov%
1	55	60	66	64	55	50	60	64	62	63	61	40	34	66	52	77	57	50	36	42	55,7	19,4	58,2	16,6
2	54	46	53	48	43	48	62	61	53	46	46	38	30	58	54	50	55	50	43	42	49,7	16,0	45,7	10,9
3	44	47	61	63	68	67	79	72	80	80	70	70	60	62	80	80	64	78	70	53	67,4	15,7	67,5	3,8
4	46	71	62	61	56	52	53	64	75	65	66	60	48	58	80	66	68	72	48	49	60,3	17,7	57,3	10,9
5	22	29	26	28	44	42	38	28	29	36	37	36	24	25	33	32	32	28	28	25	31,3	19,2	37,2	15,0
6	50	60	64	72	72	77	64	78	80	76	80	76	65	66	72	76	77	72	78	70	71,6	10,2	75,5	4,1
7	37	40	54	63	56	46	25	40	44	56	39	53	46	35	49	56	68	60	58	40	49,3	22,6	55,2	16,4
8	36	41	53	56	57	51	42	52	60	65	66	56	46	43	60	52	52	53	58	58	53,2	14,8	57,7	8,4
9	74	64	59	74	72	63	66	67	70	70	63	64	70	66	72	70	64	60	75	63	66,7	8,1	67,7	10,4
10	80	73	58	60	56	44	48	80	80	73	61	62	54	43	80	80	75	65	47	59	64,3	19,9	56,2	11,9
11	80	74	78	72	64	60	45	70	79	79	62	61	70	51	62	80	65	64	56	56	66,8	14,8	67,2	7,9
Σ	52,6	55,3	56,4	60,7	59,7	55,4	50,7	61,2	65,6	65,2	57,1	61,0	56,6	45,5	55,8	64,0	61,5	59,3	54,4	50,6	57,8	16,3	58,7	
Ov%	35,8	27,7	22,3	21,0	15,4	19,5	28,9	25,6	25,4	20,3	22,2	16,6	24,9	27,4	26,8	24,2	23,4	23,4	29,2	13,4	25,5			

Tabla 5

DISENIO DE ESTALLIDO [mm]

CUERPO	N° de bloque																											I.U.P.	
	1	2	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	16	17	21	22	23	24	25	26	27	\bar{x}	Ov%	\bar{x}	Ov%				
1	11,20	11,12	11,88	13,28	12,71	11,79	10,94	9,66	11,40	13,65	14,00	13,46	10,00	10,52	13,55	11,69	13,26	12,70	10,41	9,81	9,20	11,72	12,6	12,54	11,0				
2	13,10	14,55	12,78	14,68	13,49	12,08	12,67	12,64	12,67	13,92	14,25	12,56	11,23	10,81	10,34	11,08	13,89	14,32	13,45	11,78	12,82	12,81	9,8	13,05	10,2				
3	13,29	12,82	14,32	14,68	14,04	14,43	13,71	13,41	13,70	15,90	15,05	14,11	13,92	12,86	11,31	12,65	15,41	14,29	15,51	13,93	12,78	13,91	6,2	14,49	3,1				
4	12,03	15,01	15,05	15,20	14,60	14,01	14,09	13,10	15,21	15,53	13,57	14,95	14,07	14,67	11,78	14,40	15,67	13,88	15,87	12,27	14,38	14,26	8,1	14,41	4,4				
5	9,20	9,89	10,11	10,71	11,97	11,25	10,63	9,19	9,85	10,44	10,53	12,63	10,80	9,68	10,01	10,04	10,43	10,24	9,55	9,55	9,18	10,28	8,6	11,32	7,2				
6	10,49	11,34	10,89	11,70	12,14	12,30	10,30	11,08	11,40	11,11	11,92	13,35	12,53	11,97	10,99	10,98	10,90	11,07	12,27	13,62	13,27	11,70	8,0	12,32	4,7				
7	9,09	9,48	11,33	13,01	12,48	12,09	9,31	8,39	9,20	11,62	10,04	13,48	11,58	12,99	8,77	9,77	11,21	11,74	12,51	13,90	12,18	11,15	15,0	12,11	10,1				
8	9,46	9,95	10,96	11,84	11,50	11,97	11,82	10,93	11,10	12,96	14,27	15,29	12,94	13,49	9,12	11,22	12,06	13,55	13,5	13,41	13,52	12,09	13,5	12,97	11,7				
9	11,04	11,17	11,02	11,39	12,65	11,29	10,77	11,24	11,31	11,13	11,55	12,85	12,81	11,23	11,39	11,23	11,27	10,76	11,56	12,90	11,70	11,54	5,8	12,09	6,2				
10	13,89	12,28	12,46	11,93	12,60	10,88	10,33	12,16	11,55	11,68	11,08	10,81	11,48	10,42	12,49	12,18	13,73	13,62	13,18	11,09	11,82	11,98	8,7	11,46	6,1				
11	12,26	12,24	12,71	12,62	11,99	11,46	10,73	10,46	11,51	12,47	11,77	12,05	12,13	10,85	10,35	10,28	12,39	12,05	11,84	11,27	10,45	11,61	6,9	12,19	5,6				
\bar{x}	11,37	11,80	12,14	12,83	12,74	12,14	11,30	11,11	11,72	12,76	12,55	13,23	12,50	11,77	10,92	11,32	12,75	12,56	12,70	12,14	11,94	12,10	9,7	12,65					
Ov%	14,9	15,3	12,5	11,7	7,4	9,2	13,4	14,7	14,2	14,3	13,8	9,7	13,0	13,1	12,9	17,7	14,0	9,5	15,1	12,9	14,3	12,0							

Tabla 6

CARGA ESPECÍFICA DE ESTALLIDO [kg/mm]

CUEPO	N° de bloque																											Σ	Cv%	I.U.P.	
	1	2	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	16	17	21	22	23	24	25	26	27	Σ	Cv%	Σ	Cv%						
1	45,5	41,4	45,5	47,8	45,7	39,0	37,6	46,8	53,3	47,7	48,5	49,6	33,1	27,4	53,6	46,0	63,1	45,2	44,6	31,9	33,9	44,1	18,7	44,0	14,8						
2	40,0	39,3	33,6	42,4	36,6	34,4	36,9	51,4	49,6	41,1	37,1	40,4	33,3	24,9	48,7	46,6	47,3	44,0	42,7	36,8	31,6	39,9	16,6	37,4	9,3						
3	22,4	27,5	36,1	36,4	37,8	37,6	47,0	41,6	45,2	43,5	39,0	40,2	40,5	34,5	36,0	46,8	44,2	39,8	46,2	38,9	29,4	38,6	17,5	38,6	4,1						
4	26,4	37,8	34,2	37,6	33,3	32,3	30,6	40,8	42,4	37,4	31,2	36,4	36,4	28,1	38,2	47,3	38,2	39,5	42,6	27,9	26,8	35,6	15,9	34,9	8,6						
5	16,1	20,6	16,2	18,9	29,9	27,8	27,1	22,2	21,3	26,3	26,1	25,2	25,7	18,6	18,8	23,9	24,4	24,1	21,0	21,2	18,8	22,7	16,6	25,6	14,4						
6	29,6	33,5	36,4	41,4	39,1	42,1	37,6	44,8	42,1	40,8	42,5	41,2	39,0	35,1	39,3	41,6	41,8	43,5	39,8	41,0	38,9	39,6	9,0	40,9	3,6						
7	25,5	26,7	32,1	35,8	32,2	32,9	17,0	30,3	29,3	34,2	23,1	38,3	32,1	27,7	25,2	32,0	32,5	39,3	36,1	35,6	25,0	30,6	17,9	32,4	14,9						
8	28,4	28,9	37,3	37,8	39,9	34,0	30,4	41,6	43,6	44,5	42,6	38,0	36,1	30,3	38,4	45,8	36,9	34,4	33,3	38,7	39,2	37,1	13,5	38,1	7,6						
9	40,9	35,2	33,5	43,3	40,0	36,6	39,5	41,4	42,2	42,9	38,0	36,4	40,9	32,5	38,8	42,1	47,6	39,5	36,8	45,2	37,7	39,6	9,5	39,2	6,9						
10	49,4	48,7	36,7	39,2	38,4	30,8	35,0	54,4	53,0	47,7	36,8	42,5	36,0	29,2	56,2	51,6	55,2	54,7	48,1	33,3	41,5	44,0	15,2	37,6	10,5						
11	50,6	43,4	44,6	42,3	38,1	36,8	27,8	44,9	47,0	46,5	35,8	34,6	39,8	30,0	36,3	46,4	46,0	38,5	36,6	34,5	33,1	39,9	15,2	36,9	6,7						
Σ	34,1	35,6	35,2	38,4	37,4	34,9	33,3	41,8	42,6	41,1	36,6	38,6	35,7	29,9	39,2	43,1	43,4	40,2	39,1	35,0	32,4	37,5	13,4	37,0							
Cv%	34,2	20,1	20,1	19,2	11,6	11,5	23,9	21,6	22,6	15,7	20,2	15,3	12,7	15,6	28,1	19,7	24,4	18,6	19,2	18,6	21,4	20,8									

DATOS REFERIDOS A LA TOTALIDAD DEL CUERO [Nºs 7, 8 y 11] tabla 7

	Carga de Rotura de Flor	Distensión de Rotura de Flor	Carga de Estallido	Distensión de Estallido	Carga Específica Estallido	
CUERO Nº7	\bar{x}	23,6	7,77	46,4	11,51	29,6
	R	11 - 42	6,12 - 10,21	25 - 77	8,05 - 15,54	16,4 - 49,0
	n	324	324	324	324	324
	Cv%	22,4	9,5	20,4	14,1	16,1
CUERO Nº8	\bar{x}	23,5	7,84	50,8	12,46	35,3
	R	12 - 40	5,76 - 11,54	29 - 72	7,87 - 18,22	22,5 - 46,8
	n	333	333	333	333	333
	Cv%	23,9	14,0	18,2	19,8	14,5
CUERO Nº11	\bar{x}	34,8	7,93	66,3	11,65	39,7
	R	14 - 60	5,07 - 11,24	24 - 80	8,41 - 14,88	21,9 - 53,3
	n	= 460	460	460	460	460
	Cv%	26,9	13,0	16,5	10,1	16,1

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada bloque (Cv%)...

CARGA DE ROTURA DE FLOR [Kg] Tabla 8

	1	2	3	4	5	6	7
\bar{x}	23,0	22,5	25,3	25,7	24,6	26,9	22,4
R	16 - 33	14 - 30	20 - 36	19 - 32	14 - 36	22 - 32	17 - 30
n	12	12	12	16	16	20	20
Cv%	23,2	17,7	16,5	14,6	19,2	14,7	15,4
\bar{x}	27,4	25,4	24,6	21,6	22,9	21,0	16,6
R	20 - 34	22 - 31	20 - 30	16 - 26	17 - 30	16 - 28	11 - 22
n	12	12	12	16	16	20	20
Cv%	17,0	9,6	13,9	9,2	16,0	13,1	20,5
\bar{x}	30,8	22,9	27,1	24,3	24,9	21,9	16,8
R	24 - 38	22 - 33	21 - 42	16 - 35	21 - 28	14 - 35	12 - 23
n	12	12	12	16	16	20	20
Cv%	16,7	17,0	16,5	23,2	10,8	26,4	18,6

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada blonue (Cv%)

Tabla 9

DISTENSION DE ROTURA DE FLOR [mm]

\bar{x}	7,23	1	7,62	3	8,21	4	8,58	5	8,12	7
R	6,33 - 8,77	6,98	6,81 - 8,05	6,12 - 7,99	7,02 - 9,26	7,53 - 9,64	8,12 - 10,21	7,05 - 9,34	9,05	20
n	12	12	12	12	16	16	20	20	20	20
Cv%	13,1	8,0	7,7	8,0	6,9	6,1	6,8	8,1	6,8	8,1
\bar{x}	7,46	11	7,64	12	7,57	14	7,88	15	8,01	17
R	6,27 - 8,80	7,27	7,02 - 8,35	6,65 - 7,86	6,63 - 8,22	7,15 - 8,87	7,16 - 8,93	6,51 - 8,92	7,16 - 8,93	20
n	12	12	12	12	16	16	20	20	20	20
Cv%	9,1	6,6	6,5	6,6	5,4	7,1	6,5	8,0	6,5	8,0
\bar{x}	8,02	21	7,84	22	7,94	24	8,19	25	7,25	27
R	6,60 - 8,92	7,03 - 8,50	6,68 - 9,32	7,03 - 8,50	6,51 - 9,13	7,24 - 8,94	6,26 - 8,55	6,16 - 7,83	6,26 - 8,55	20
n	12	12	12	12	16	16	20	20	20	20
Cv%	8,2	6,0	11,0	6,0	10,4	6,5	11,1	6,4	11,1	6,4

Media aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada bloque (Cv%).

CARGA DE ESTALLIDO [Kg] tabla 10

	1	2	3	4	5	6	7
\bar{x}	37,9	37,8	51,6	57,1	50,8	49,5	41,6
R	29 - 48	30 - 48	46 --58	49 - 63	42 - 57	36 - 61	25 - 50
n	12	12	12	16	16	20	20
Cv%	16,4	12,6	8,4	4,2	9,0	13,7	13,7
\bar{x}	35,5	37,5	47,8	52,0	57,2	52,1	38,6
R	28 - 41	29 - 44	34 - 60	38 - 65	44 - 64	41 - 60	26 - 48
n	12	12	12	16	16	20	20
Cv%	13,7	10,7	15,4	14,3	10,3	10,5	15,5
\bar{x}	42,3	43,0	53,2	51,2	54,2	43,5	39,2
R	34 - 54	33 - 53	45 - 63	36 - 69	41 - 77	31 - 64	32 - 52
n	12	12	12	16	16	20	20
Cv%	13,8	14,2	9,9	21,2	17,5	22,7	13,3

Media aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada bloque (Cv%).

tabla 11

DISIENSION DE ESTALLIDO [mm]

\bar{x}	10,07	1	11,35	3	12,78	4	12,80	5	13,14	6	11,80	7
R	8,05 - 11,95	9,64	10,82 - 12,31	12,78	11,99 - 13,68	12,80	11,89 - 13,54	13,14	11,45 - 15,54	15,54	9,31 - 13,18	
n	12	12	12	16	16	16	16	20	20	20	20	
Cv%	11,1	9,3	4,2	3,8	3,8	3,7	3,7	13,6	6,7	6,7		
\bar{x}	9,07	11	11,89	13	12,35	14	13,24	15	13,60	16	12,41	17
R	8,15 - 9,92	9,49	9,54 - 13,99	13,91	10,04 - 13,91	11,17 - 14,43	11,58 - 15,37	11,58 - 15,37	11,58 - 15,37	11,58 - 15,37	11,13 - 13,95	
n	12	12	12	16	16	16	20	20	20	20	20	
Cv%	6,8	6,8	12,0	8,9	8,9	5,8	7,5	6,3	6,3	6,3		
\bar{x}	9,94	21	11,84	23	11,90	24	12,67	25	11,21	26	11,14	27
R	8,77 - 11,44	10,03	10,70 - 12,72	12,72	10,31 - 14,56	10,31 - 14,56	11,01 - 14,99	11,01 - 14,99	8,80 - 14,62	8,80 - 14,62	9,74 - 13,21	
n	12	12	12	16	16	16	16	16	20	20	20	
Cv%	7,3	12,0	5,2	10,1	10,1	9,3	16,3	16,3	10,3	10,3		

Media aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada bloque (Cv%).

Tabla 12

CARGA DE ESTALLIDO ESPECÍFICA [Kg/mm]

\bar{x}	26,9	25,6	31,4	33,8	30,7	30,2	26,4
R	19,8 - 33,1	21,6 - 30,6	28,2 - 35,3	28,5 - 36,4	26,1 - 35,0	22,1 - 37,0	17,0 - 31,5
n	12	12	12	16	16	20	20
Cv%	24,2	11,2	8,4	6,8	8,8	13,2	13,8
\bar{x}	26,9	25,8	29,7	31,0	33,9	31,0	24,0
R	20,7 - 31,3	22,0 - 29,3	20,7 - 34,2	21,7 - 37,6	27,2 - 38,3	24,4 - 37,0	16,4 - 28,7
n	12	12	12	16	16	20	20
Cv%	14,0	7,4	13,9	13,7	9,3	10,8	13,8
\bar{x}	31,6	29,8	33,5	30,6	34,2	28,6	25,8
R	25,2 - 40,0	23,9 - 34,4	28,8 - 39,6	22,0 - 40,1	26,1 - 49,0	21,8 - 40,5	21,0 - 32,9
n	12	12	12	16	16	20	20
Cv%	9,1	12,1	9,2	18,8	16,1	18,1	12,3

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada bloque (Cv%).

tabla 13

CARGA DE ROTURA DE FLOR [Kg]

	1	2	3	4	5	6	7
\bar{x}	24,4	27,6	22,3	19,4	21,5	21,4	16,5
R	17 - 27	23 - 35	16 - 30	15 - 28	17 - 25	15 - 28	12 - 22
n	12	16	16	16	16	16	17
Cv%	15,0	10,0	16,0	12,9	6,6	16,7	17,3
\bar{x}	31,0	27,7	19,6	25,2	19,6	20,6	19,2
R	26 - 35	22 - 38	15 - 22	16 - 30	15 - 26	15 - 25	13 - 24
n	12	16	16	16	16	16	20
Cv%	10,2	19,5	11,0	13,7	15,6	13,4	13,2
\bar{x}	32,1	33,6	23,2	28,9	22,6	22,3	22,0
R	28 - 38	20 - 40	18 - 35	24 - 38	17 - 28	18 - 30	16 - 25
n	12	16	16	16	16	16	20
Cv%	12,3	16,4	20,7	13,6	17,7	15,9	14,8

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada blonue (Cv%).

Tabla 14

DISTENSIÓN DE ROTURA DE FLOR (mm)

\bar{x}	6,84	7,24	7,04	7,02	8,23	7,81	7,08
R	5,76 - 7,78	6,55 - 8,51	6,30 - 8,15	6,47 - 8,02	7,11 - 8,67	6,97 - 8,98	6,15 - 8,41
n	12	16	16	16	16	16	17
Cv%	8,2	7,0	8,4	7,0	5,3	6,9	8,6
\bar{x}	8,07	6,94	6,59	8,89	7,97	8,50	7,77
R	7,65 - 8,42	6,28 - 8,32	5,83 - 7,20	7,64 - 10,64	6,55 - 9,76	7,30 - 9,44	6,75 - 8,76
n	12	16	16	16	16	16	20
Cv%	3,1	8,9	5,3	8,5	10,7	6,6	7,1
\bar{x}	7,79	8,72	7,43	10,01	9,04	8,00	7,69
R	6,52 - 9,57	6,85 - 10,33	6,20 - 8,84	8,45 - 12,24	6,83 - 10,24	7,34 - 9,23	6,82 - 8,44
n	12	16	16	16	16	16	20
Cv%	13,4	12,2	11,3	10,4	18,5	6,6	6,6

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada bloque (Cv%).

tabla 15

CARGA DE ESTALLIDO [kg]

	1	2	3	4	5	6	7
\bar{x}	34,8	46,7	53,4	58,1	58,6	59,6	46,0
R	29 - 42	35 - 60	45 - 60	45 - 65	50 - 65	44 - 65	29 - 59
n	12	16	16	16	16	16	17
Cv%	9,2	14,4	9,1	8,6	7,6	10,4	17,3
\bar{x}	45,4	49,2	53,4	62,8	52,9	60,6	47,2
R	38 - 52	40 - 64	43 - 65	49 - 73	42 - 59	51 - 67	38 - 62
n	12	16	16	16	16	16	20
Cv%	9,6	13,4	18,6	10,4	8,8	6,8	13,7
\bar{x}	40,3	45,8	46,6	55,9	51,2	54,5	45,6
R	30 - 46	35 - 60	33 - 58	49 - 67	36 - 58	39 - 72	30 - 58
n	12	16	16	16	16	16	20
Cv%	11,3	17,4	16,0	8,8	11,5	14,4	16,8

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada bloque (Cv%).

Tabla 16

DISTENSIÓN DE ESTALLIDU (mm)

	1	2	3	4	5	6	7
\bar{x}	8,62	9,75	11,38	11,73	13,61	14,29	12,89
R	7,87 - 9,49	8,74 - 11,39	10,37 - 12,52	10,68 - 13,33	11,50 - 15,82	11,97 - 16,25	10,54 - 15,30
n	12	16	16	16	16	16	17
Cv%	6,4	8,2	7,3	6,8	9,0	8,1	9,3
\bar{x}	10,54	9,73	11,42	16,10	12,42	16,60	13,74
R	9,23 - 12,20	8,48 - 11,28	9,58 - 12,96	13,66 - 17,93	11,72 - 15,08	15,28 - 18,22	11,09 - 15,53
n	12	16	16	16	16	16	20
Cv%	7,3	8,9	7,6	7,1	7,4	5,9	9,6
\bar{x}	9,97	10,62	11,86	15,16	14,87	14,12	12,24
R	7,78 - 10,47	8,95 - 11,65	9,25 - 14,39	13,10 - 16,52	12,13 - 16,81	10,72 - 17,85	9,52 - 15,21
n	12	16	16	16	16	16	20
Cv%	8,6	8,4	13,2	7,1	9,0	13,2	13,7

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada bloque (Cv%).

Tabla 17

CARGA ESPECÍFICA DE ESTALLIDO [kg/mm]

\bar{x}	27,6	33,8	36,1	38,3	38,7	38,8	31,8
R	22,6 - 33,3	26,7 - 40,5	30,8 - 40,7	30,8 - 41,7	33,3 - 41,7	34,0 - 42,5	20,7 - 39,7/
n	12	16	16	16	16	16	17
Cv%	9,9	11,9	8,1	7,5	6,5	8,6	16,4
\bar{x}	37,3	36,7	36,2	40,1	33,2	37,8	30,7
R	32,2 - 42,7	31,7 - 43,8	29,7 - 42,5	30,8 - 45,8	25,5 - 37,8	32,2 - 41,6	24,7 - 40,2
n	12	16	16	16	16	16	20
Cv%	9,2	10,3	10,2	6,3	10,1	6,4	10,4
\bar{x}	35,4	37,0	33,6	35,8	33,9	37,5	31,9
R	27,0 - 38,4	29,5 - 45,8	26,4 - 38,7	31,6 - 43,8	24,2 - 38,8	29,8 - 46,8	21,9 - 39,2
n	12	16	16	16	16	16	20
Cv%	9,6	14,9	12,3	9,6	10,7	11,1	14,6

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada bloque (Cv%).

CARGA DE ROTURA DE FLOR (Kg)

Tabla 18

	1	2	3	4	5	6	7
\bar{x}	41,2	47,7	38,8	35,7	33,5	30,6	29,0
R	22 - 54	38 - 60	30 - 50	28 - 44	25 - 42	22 - 38	20 - 42
n	17	20	20	22	17	21	23
Cv%	18,8	11,3	13,5	12,8	15,4	14,9	21,0
\bar{x}	44,2	48,0	35,9	37,5	34,8	29,9	23,6
R	32 - 54	35 - 60	26 - 48	26 - 50	28 - 44	20 - 40	18 - 32
n	19	20	21	24	20	26	30
Cv%	14,2	13,4	15,8	16,8	13,6	14,5	15,3
\bar{x}	42,6	41,5	31,0	30,0	29,8	31,2	30,3
R	35 - 59	20 - 59	22 - 41	20 - 48	20 - 42	14 - 52	22 - 40
n	19	19	20	21	25	26	30
Cv%	13,4	22,7	17,3	25,3	20,5	32,6	17,5

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada bloque (Cv%).

Tabla 19

DISTENSIÓN DE ROTURA DE FLOR (mm)

	1	2	3	4	5	6	7
\bar{x}	7,58	8,79	8,31	8,09	8,32	7,24	7,24
R	6,20 - 9,25	7,25 - 10,43	7,01 - 9,66	7,01 - 9,94	7,25 - 10,01	6,45 - 8,06	6,06 - 8,08
n	17	20	20	22	17	21	23
Cv%	11,0	11,4	9,5	9,5	10,0	7,0	7,4
\bar{x}	8,63	8,50	7,77	8,78	8,45	7,61	7,06
R	6,85 - 9,95	7,07 - 9,60	5,96 - 9,00	7,06 - 10,03	7,19 - 9,89	6,53 - 8,78	5,84 - 8,24
n	19	20	21	24	20	26	30
Cv%	8,7	8,7	9,9	9,8	8,6	7,2	8,2
\bar{x}	9,16	8,08	7,22	8,03	7,58	7,44	7,65
R	7,67 - 11,24	5,56 - 10,26	6,20 - 8,25	5,99 - 10,12	5,96 - 9,22	5,07 - 9,83	6,30 - 9,60
n	19	19	20	21	25	26	30
Cv%	11,2	11,8	9,4	12,1	11,1	21,5	12,0

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada blonue (Cv%).

CARGA DE ESTALLIDO (Kg)

Tabla 20

	1	2	3	4	5	6	7
\bar{x}	76,8	77,6	78,6	72,0	68,4	64,4	55,0
R	66 - 80	67 - 90	74 - 80	66 - 80	63 - 80	53 - 75	35 - 73
n	17	20	20	22	17	21	23
Cv%	5,3	4,5	1,8	5,6	6,1	4,2	17,8
\bar{x}	68,7	76,8	75,6	65,4	64,6	65,1	53,9
R	38 - 80	60 - 80	60 - 80	58 - 80	58 - 71	46 - 78	44 - 76
n	19	20	21	24	20	26	30
Cv%	13,8	6,5	7,4	8,9	5,6	11,5	7,7
\bar{x}	70,0	70,8	76,4	66,9	63,5	52,9	51,7
R	56 - 80	41 - 80	62 - 80	46 - 80	56 - 75	34 - 70	38 - 69
n	19	19	20	21	25	26	30
Cv%	9,8	14,8	7,4	11,2	5,4	17,3	20,6

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada blonue (Cv%).

Tabla 21

DISTENSION DE ESTALLIDO [mm]

\bar{x}	10,95	11,46	12,42	12,61	11,22	10,72
R	9,48 - 12,26	9,62 - 12,59	11,21 - 13,55	11,71 - 13,91	9,67 - 12,70	8,79 - 12,67
n	17	20	20	17	21	23
Cv%	7,1	6,2	5,0	7,1	7,8	11,0
\bar{x}	11,40	11,34	12,14	12,18	12,30	11,31
R	9,72 - 12,63	9,52 - 12,88	9,98 - 14,25	11,00 - 13,44	9,40 - 13,99	9,44 - 13,35
n	19	20	21	20	26	30
Cv%	6,6	7,9	8,1	5,4	10,5	7,6
\bar{x}	12,22	11,11	12,18	11,96	10,35	10,32
R	10,35 - 13,65	10,12 - 13,06	10,31 - 13,61	9,76 - 14,88	8,41 - 13,21	8,26 - 14,05
n	19	19	20	25	26	30
Cv%	6,8	6,8	8,8	10,9	11,1	11,2

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada bloque (Cv%).

CARGA ESPECÍFICA DE ESTALLIDO (Kg/mm)

Tabla 22

	1	2	3	4	5	6	7
\bar{x}	48,5	45,1	45,1	41,4	39,3	38,5	34,0
R	41,0 - 52,7	38,7 - 49,1	42,3 - 47,1	37,5 - 45,9	36,8 - 43,7	33,1 - 43,0	21,9 - 44,4
n	17	20	20	22	17	21	23
Cv%	5,6	5,3	2,4	5,2	4,3	6,7	18,0
\bar{x}	43,3	46,7	44,9	39,4	38,0	37,7	32,0
R	24,5 - 49,0	35,9 - 51,3	36,1 - 48,2	32,2 - 45,7	31,7 - 41,9	26,6 - 44,8	26,0 - 35,7
n	19	20	21	24	20	26	30
Cv%	13,9	8,2	6,8	7,8	6,8	11,2	8,4
\bar{x}	43,4	45,2	44,9	38,5	38,9	32,9	31,7
R	34,8 - 50,3	24,4 - 53,3	35,2 - 49,4	26,7 - 44,2	33,1 - 45,4	21,9 - 45,3	24,5 - 48,7
n	19	19	20	21	25	26	30
Cv%	10,8	14,7	8,7	11,9	4,8	18,3	16,6

Media Aritmética (\bar{x}), Recorrido (R), Número de Ejemplares (n), Coeficiente de variación en cada blonue (Cv%).

Abstracts of Papers in this Issue

U.D.C. 675.026.37

Sofía A., V. D. Vera, L. A. Matamala Simmonds and J. A. Vergara

SURFACE IMPREGNATION OF LEATHER. III. THE WETTING AGENT CONCENTRATION.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 1/24 (Serie II, nº 223).

64 upper leather samples from two local tanneries were pad impregnated with 32 acrylic formulations. A very interesting interaction has been detected between the wetting agent and ethyl alcohol concentration factors for both penetration time (TP) and surface tension of the impregnating formulations examined.

It has been found that the penetration time test can very well predict which formulation will be successful from the point of view of break improvement.

Attempts to correlate the depth of penetration of the impregnating resin with improved grain break have been again unsuccessful. However, the depth of penetration appears to depend of the factor considered. Several examples are given.

U.D.C. 675.026.2

Angelinetti A. R., N. A. Lacour and F. A. Lucchese

INFLUENCE OF FAT-LIQUORING NATURE AND OTHERS FACTORS ON SEMI-FINISHED SIDE LEATHERS PROPERTIES. PART III. CHLOROSULFONATED OILS.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 25/45 (Serie II, nº 224).

The paper describes the behavior of chlorosulfonated oil as fatliquoring agent of chrome upper leather, used alone and mixed with sulfited fish oil.

Other variables investigated were neutralizing agent and drying methods.

Leather softness and grain distension are improved by chlorosulfonated-sulfited oil mixture.

It is proved that leather properties, like grain distension and two-dimensional stretch may be adjusted by the drying methods, in the conditions of this work.

Leathers neutralized with sodium pyrophosphate gave higher water absorption.

C.D.U. 675.026.37

Soffa A., V. D. Vera, L. A. Matamala Simmonds y J. A. Vergara
IMPREGNACION SUPERFICIAL DEL CUERO. III. LA CONCENTRACION DE HUMECTANTE.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 1/24 (Serie II, nº 223).

Se impregnaron 64 ejemplares de cueros para capellada procedentes de dos curtiembres locales con 32 formulaciones acrílicas diferentes. Se detectaron interesantes interacciones entre los factores Concentración de Humectante y Concentración de Alcohol Etilico para el tiempo de penetración (TP) y la tensión superficial de las formulaciones estudiadas.

La determinación previa de TP parece eficaz para predecir qué formulación tendrá mayor éxito del punto de vista del aumento de la firmeza original de la flor del cuero (Break).

No ha sido posible establecer una relación simple entre la profundidad alcanzada por el impregnante en el cuero y su break. Esta vinculación parece depender del factor que se considere. Se dan varios ejemplos.

C.D.U. 675.026.2

Angelinetti A. R., N. A. Lacour y F. A. Lucchese

INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL NUTRIENTE Y OTROS FACTORES SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CUERO VACUNO SEMITERMINADO.
PARTE III. ACEITES CLOROSULFONADOS.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 25/45 (Serie II, nº 224).

El presente trabajo estudia el comportamiento de los aceites clorosulfonados, solos o en mezcla, frente a otros sistemas de engrase; se analizan además, dos tipos de neutralizante y cuatro métodos de secado.

Los resultados hallados revelan el buen comportamiento del aceite clorosulfonado, en lo que respecta a importantes propiedades del cuero semiterminado, y en particular cuando es utilizado en mezcla con aceite sulfitado.

Asimismo, se arriba a interesantes conclusiones en cuanto a la influencia que tienen sobre la distensión a la rotura de flor, los agentes neutralizantes empleados y los sistemas de secado aplicados.

U.D.C. 675.023.2

Frendrup W. and A . Angelinetti

INFLUENCE OF DEHAIRING METHODS ON THE QUANTITY AND COMPOSITION OF WASTE-WATERS. II. ULTERIORS INVESTIGATIONS.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 47/62 (Serie II, nº 225).

In continuation of two previous researches, the composition of the effluents from nitrite dehairing, enzyme dehairing, enzyme dehairing plus reliming, sodium hidroxide and sulphhydrate dehairing, and lime-sulphide dehairing baths of various compositions were investigated.

From these it follows that, from the point of view of the contamination of the effluent, an enzyme dehairing plus reliming so far provides the optimal attainable solution, if simultaneously importance is attached to attaining good leather quality.

The work embodies an abundance of valuable data.

U.D.C. 675.026.37

Sofía A., V. D. Vera, O. Jacó Scheffel and J. A. Vergara.

SURFACE IMPREGNATION OF LEATHER. IV. ADDITION OF CASTOR OIL AND SOLVENTS.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 63/82 (Serie II, nº 226).

The influence of ethyl alcohol, isopropyl alcohol or butyl cellosolve on surface tension and penetration time of the impregnating formulations as well as on polymer depth of penetration into the leather, break, stiffness and other properties of the leather was studied.

Formulations containing isopropyl alcohol gave deeper penetration of the polymer and better break. Castor oil can replace the wetting agent but some limitations are to be considered.

Finally, the addition of castor oil did not impair, as it was expected, the stiffness increase caused by the impregnating resin.

C.D.U. 675.023.2

Frendrup W. y A. Angelinetti

INFLUENCIA DE LOS METODOS DE DEPILADO SOBRE LA CANTIDAD Y COMPOSICION DE LAS AGUAS RESIDUALES. II. INVESTIGACIONES ULTERIORES.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 47/62 (Serie II, nº 225).

Como prosecución de dos trabajos anteriores, se ha investigado la composición de las aguas residuales después del depilado con nitrito de sodio, depilado con enzimas, depilado enzimático con posterior apelmado, depilado con hidróxido de sodio y sulfhidrato sódico, y depilado con baños de cal y sulfuro de diversa composición química.

De ello se dedujo que, desde el punto de vista de las impurezas de las aguas residuales, el depilado enzimático con posterior apelmado es actualmente la solución óptima, si al mismo tiempo se da importancia a la obtención de un cuero de buena calidad.

El trabajo tiene un gran número de datos de importancia.

C.D.U. 675.026.37

Sofía A., V. D. Vera, O. Jacó Scheffel y J. A. Vergara.

IMPREGNACION SUPERFICIAL DEL CUERO. IV - ADICION DE ACEITE Y SOLVENTES.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 63/82 (Serie II, nº 226).

Se estudió la influencia de la adición de alcoholes etílico o isopropílico, o de butilcellosolve, sobre la tensión superficial; el tiempo y la profundidad de penetración de la formulación impregnante, y sobre la firmeza de flor del cuero.

El alcohol isopropílico permitió una buena penetración de las formulaciones impregnantes y mejoró sensiblemente el break del cuero. El aceite de ricino puede reemplazar al humectante estudiado aunque exhibe ciertas limitaciones que se discuten en detalle. La resina acrílica, fue el único factor que provocó un aumento significativo de la rigidez del cuero, que no fue atenuado, como se esperaba, por la incorporación de aceite.

U.D.C. 675.026.37

Sofía A., V. D. Vera and J. A. Vergara

LEATHER TO BE IMPREGNATED. II. ITS RETANNING AND FATLIQUOR-
ING.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 83/98 (Serie II, nº 227).

Leathers retanned with two quantities of quebracho extract or its mixture with synthetic, and fatliquored at four levels of grease (sulphated and sulphited fish oil) have been impregnated with an acrylic emulsion. The penetration time increased with the grease concentration and, the polymer depth of penetration into the leather reached a maximum in those leathers fatliquored with 7 % grease.

The grain break changed according to the grease quantity; the amount of impregnating emulsion applied and after submitting the leather to a flexing test. Impregnation has interacted with other factors for leather stiffness and color.

U.D.C. 675.01

Vera V. D., A. Sofía, J. A. Vergara and D. Egüen

UPPER LEATHER POROSITY. A STUDY OF THE METHODS OF SAMPLE PRE-
PARATION.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 99/110 (Serie II, nº 228).

A study was made of the semifinished upper leather porosity with the mercury porosimeter (Aminco) at absolute pressures vary from 50 to 0,01 microns.

Two methods - oven drying and freeze drying - were compared with another made by vacuum in the porosimeter. Leather samples were previously degrease or not with petroleum ether.

Porosity of the oven dried samples was 25 % less than those samples dried by vacuum or freezing. This porosity reduction is very similar to the volume reduction observed in leather samples dried in an oven.

According with the results obtained the oven drying method used by Stromberg (1955) and by Kanagy (1963) affects considerably the leather porosity data and this problem can be avoided by the use of the other methods of drying.

Sofía A., V. D. Vera y J. A. Vergara

CUERO A IMPREGNAR. II. RECURTIDO Y NUTRICION

LEMIT - ANALES, 1-1973, 83/98 (Serie II, nº 227).

Cueros recurtidos con dos concentraciones distintas de quebracho o de su mezcla con sintético, se nutrieron a cuatro concentraciones diferentes con dos mezclas de aceite de pescado sulfatado y sulfitado; una vez secos, se impregnaron con una formulación acrílica.

El tiempo necesario para que el impregnante penetre totalmente, aumentó con la cantidad de grasa empleada en su nutrición (fue máximo en los cueros nutridos con 7 % grasa)

La firmeza de flor (break) difiere según se considere el tenor de grasa, la cantidad aplicada de impregnante, y si se ha sometido el cuero a una serie de flexiones repetidas. El factor impregnación interactuó con otros factores para color y rigidez del cuero.

C.D.U. 675.01

Vera V. D., A. Sofía, J. A. Vergara y D. Egüen

POROSIDAD DEL CUERO PARA CAPELLADA. ESTUDIO DE LOS METODOS DE PREPARACION DE LA MUESTRA

LEMIT - ANALES, 1-1973, 99/110 (Serie II, nº 228).

Se determinó la porosidad de cueros para capellada curtidos al cromo, recurtidos y semiterminados, mediante el método de intrusión de mercurio. Las presiones absolutas variando de 5 a 10 000 psi; esto es, involucrando radio de poros de 50 a 0,01 micrones.

Se estudiaron dos métodos de secado previo de la muestra estufa y liofilización - comparados con el secado efectuado directamente en el porosímetro por vacío. Además, se investigó la incidencia del desengrasado del cuero con éter de petróleo.

La porosidad de las muestras secadas en estufa, fue un 25 % menor que la exhibida por aquellas secadas por vacío o liofilización. Esta merma es muy similar a la contracción volumétrica experimentada por el cuero cuando se lo secó en estufa y esta circunstancia pone limitaciones al uso de este método de secado, antes utilizado por Stromberg (1955) y Kanagy (1963).

U.D.C. 675.026.37

Sofía A., V. D. Vera and J. A. Vergara

UPPER LEATHER DRUM IMPREGNATION.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 111/124 (Serie II, nº 229).

Chrome retanned sides were drum impregnated with an acrylic emulsion after fatliquoring.

The whole processing method - as described in full details - was fixed keeping in mind the results of several preliminary trials.

Leathers processed in a similar way but not impregnated were used as controls.

The impregnated leathers showed greater tearing strength and elongation at break under tension and better break before and after 100 flexes than those exhibited by the control leathers.

U.D.C. 675.024.49

Angelinetti A. R., N. A. Lacour and L. E. Lasta

RETANNING WITH SULPHITED QUEBRACHO EXTRACT SEMISOLUBLE. I.
THE INCIDENCE OF DIFFERENT FACTORS ON THE RETANNING PROCESS.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 125/141 (Serie II, nº 230).

This study deals with the use of sulphited quebracho extract as retanning agent of chrome leathers.

Leather tanned with two levels of chrome (6 % and 12 %) were neutralized with sodium formate or polifosphate.

The retanning process was made at four concentration levels (3, 6, 9, 12 %) with raw and sulphated neatsfoot oil.

A factorial design 2^5 replicate was used and the 64 leathers obtained were subjected to different physical and mechanical tests.

C.D.U. 675.026.37

Sofía A., V. D. Vera y J. A. Vergara

IMPREGNACION EN FULON DEL CUERO EN ESTADO HUMEDO.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 111/124 (Serie II, nº 229).

Cueros para capellada curtidos al cromo, recurtidos, fueron impregnados con una emulsión acrílica inmediatamente después de su nutrición y lavado, sin retirarlos del fulón.

El procedimiento completo adoptado, que se describe en detalle, fue ajustado teniendo en cuenta los resultados de una serie de pruebas preliminares orientadas a ese fin.

Los cueros impregnados exhibieron frente a sus controles mejor firmeza de flor antes y luego de ser sometidos a 100 flexiones, como así también, mayor resistencia al desgarramiento y elongación a la rotura por tracción.

C.D.U. 675.024.49

Angelinetti A. R., N. A. Lacour y I. E. Lasta

RECURTIMIENTO CON EXTRACTO DE QUEBRACHO SULFITADO. I. FACTORES CONDICIONANTES DE LA ACCION RECURTIENTE.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 125/141 (Serie II, nº 230).

El presente trabajo tiene por objeto estudiar el comportamiento del extracto de quebracho sulfitado como recurtiente de cueros al cromo.

Cueros curtidos a dos niveles de concentración de sal básica de cromo (6 % y 12 %) se neutralizaron con formiato de sodio o con tripolifosfato de sodio.

El recurtido posterior se realizó con extracto de quebracho (3, 6, 9 y 12 %), y la nutrición se efectuó con una mezcla de aceite de patas sulfatado y aceite de patas crudo en relación 2 a 1, aplicada también a dos niveles de concentración (3 y 6 %).

El estudio se realizó empleando un diseño factorial 2^5 replicado, y el material obtenido fue sometido a diversas pruebas físico-mecánicas.

U.D.C. 675.024.49

Lacour N. A., A. R. Angelinetti, B. Santos and A. Scheffler

RETANNING WITH SULPHITED QUEBRACHO EXTRACT (SEMISOLUBLE).

II. NATURE OF THE FAT LIQUORING AGENT.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 143/157 (Serie II, n° 231).

The effect of treating crone upper leathers with four concentration levels of sulfited quebracho extracto (3, 6, 9 and 12 %) and with four fat-liquoring systems (sulphated and sulphited fish oils and their mixtures) has been studied.

The influence of the drying method (pasting or vacuum) is also examined.

A factorial design 2^5 was used and several leather properties have been examined (break, stiffness, tear strenght, grain distention, wringling and water absortion).

U.D.C. 675.024.49

Angelinetti A. R., N. A. Lacour and B. Santos

RETANNING WITH SULPHITED QUEBRACHO EXTRACT (SEMISOLUBLE).

III. THE MIXTURE WITH SYNTHETIC TANNIN.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 159/177 (Serie II, n° 232).

In this work, a systematic study was carried out on re-tanning with sulfited quebracho extract used alone and mixed with synthetic tannin (relationships 3:1; 1:1 and 1:3).

Furthermore, other variables investigated were: neutralization pH (5 and 6), dying concentration (1 and 2 %) and fatliquoring agent (sulphated neatsfootoil or chlorosulfonated synthetic oil).

Several properties have been examined: break, softness, grain distention, tear strenght, tensile strenght and water absortion. Ether extractable matter and dye penetration were determinated. Furthermore, leathers were tested onwrinkleometer equipment.

C.D.U. 675.024.49

Lacour N. A., A. R. Angelinetti, B. Santos y A. Scheffler

RECURTIMIENTO CON EXTRACTO DE QUEBRACHO SULFITADO SEMISOLUBLE. II. NATURALEZA DEL NUTRIENTE

LEMIT-ANALES, 1-1973, 143/157 (Serie II, nº 231)

Se consideró interesante estudiar la incidencia que tienen sobre el break y sobre la rigidez de los cueros recurtidos a diferentes concentraciones (3, 6, 9 y 12 %) de extracto de quebracho sulfitado, los sistemas de engrase con aceites sulfatados, sulfitados y sus mezclas, estudiadas en un trabajo previo.

Se examina además la influencia que dos sistemas clásicos de secado (pasting o vacío) tienen sobre las mencionadas propiedades del cuero.

Se evalúan sobre los cueros obtenidos las siguientes propiedades: resistencia al desgarramiento y a la tracción, distensión de la flor a la rotura, arrugamiento, absorción de agua, break y rigidez.

C.D.U. 675.024.49

Angelinetti A. R., N. A. Lacour y B. Santos

RECURTIMIENTO CON EXTRACTO DE QUEBRACHO SULFITADO SEMISOLUBLE. III. MEZCLA CON TANINOS SINTETICOS

LEMIT-ANALES, 1-1973, 159/177 (Serie II, nº 232)

Continuando con el estudio de las propiedades de extracto de quebracho sulfitado como agente recurtiente de cueros para capellada, se investigó el comportamiento de dicho extracto empleándolo sólo y en combinación con un tanino sintético auxiliar (relaciones 3:1, 1:1 y 1:3).

Los cueros fueron previamente neutralizados a dos niveles de pH (5 y 6), teñidos con un colorante negro aniónico aplicado a dos concentraciones (1 y 2 %) y finalmente engrasados con aceite de pata sulfatado o aceite sintético clorosulfonado.

Sobre los cueros se evaluó firmeza de flor, rigidez, resistencia al desgarramiento y a la tracción, distensibilidad de flor, absorción de agua, resistencia al arrugamiento, penetración del colorante y materiales extraíbles por éter de petróleo.

U.D.C. 675.026.2

Lacour N. A., A. R. Angelinetti, L. E. Lasta and C. Bernardi

CHLORATED OILS AS FATLIQUORING AGENT. I. CONCENTRATION LEVELS

LEMIT - ANALES, 1-1973, 179/193 (Serie II, n° 233).

A research programme on the factibility of the use of synthetic oils in the fatliquoring process was planned.

This study deals with the use of chlorosulfonated oil at four concentration levels (3, 5, 7 and 9 %), conjunctly with two neutralization agents of the chrome leather (calcium formate and sodium bicarbonate), and two retanning agents (sulfited quebracho extract and synthetic tannins).

A factorial design 2^4 was used and the leathers obtained were subjected to the following test: break, stiffness, tearing strength, grain distension and crack (Lastometer).

Furthermore, ether extractable grease and fixed grease of 4 leather layers was determined.

U.D.C. 675.01

Giovambattista H., J. Dreón and J. Ciacciarelli

VARIABILITY OF LEATHER PROPERTIES OVER THE WHOLE AREA.

I. LASTOMETER TEST.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 195/231 (Serie II, n° 234).

A study was made on the variability over the whole side and between sides for the following properties: distension (mm) and load (Kg) at both grain crack and burst of leather.

Eleven chrome retanned upper leathers were divided into 21 blocks arranged in 3 rows and 7 columns. One test was performed on each block.

The analysis of varianza showed that the variation between sides is greater than that within sides. Furthermore, on three sides, as many tests were performed their sizes allowed it.

From this data averages and S. D. (error) were estimated for each block and for each side. In the latter case the values were similar to those above mentioned.

C.D.U. 675.026.2

Lacour N. A., A. R. Angelinetti, L. E. Iasta y C. Bernardi

NUTRICION CON ACEITES CLORADOS. NIVELES DE CONCENTRACION

LEMIT - ANALES, 1-1973, 179/193 (Serie II, nº 233).

En vista de la crítica situación derivada de la escasez y alto precio de los aceites de origen natural, se ha programado una serie de trabajos que tienen por objeto estudiar el comportamiento de los aceites de origen sintético.

El presente estudio analiza el efecto de la concentración de aceite clorosulfonado (3, 5, 7 y 9 %), en conjunción con dos agentes neutralizantes del cuero cromo (formiato de calcio y bicarbonato de sodio), y dos agentes recurtientes (extracto de quebracho sulfitado y tanino sintético).

Se utilizó un diseño factorial 2^4 replicado y a los cueros obtenidos se les practicó los siguientes ensayos: firmeza de flor, rigidez, resistencia al desgarramiento, distensión a la rotura de flor, como así también se determinó la grasa extraíble y grasa fijada del cuero dividido previamente en 4 capas.

C.D.U. 675.01

Giovambattista H., J. Dreón y J. Ciacciarelli

VARIABILIDAD DE PROPIEDADES FISICAS DEL CUERO. I. ENSAYO CON LASTOMETER.

LEMIT - ANALES, 1-1973, 195/231 (Serie II, nº 234).

Se estudió la variación dentro de toda el área del cuero para capellada de las siguientes propiedades: distensión (mm) y carga (Kg) de la rotura de la flor y de estallido del cuero.

Para cada propiedad se indican los estimadores de la media aritmética y del coeficiente de variación porcentual dentro de los cueros y entre bloques correspondientes de diferentes cueros.

El análisis de varianza revela que el mayor componente de la variación total lo constituye la variación entre cueros.

Los estimadores de la varianza entre ensayos adyacentes dentro de cada bloque, muestran que la misma no es homogénea en toda el área del cuero.

ESTUDIOS SOBRE TECNOLOGIA DEL CUERO

(LEMIT - CITEC)

1. Calidades y deficiencias comparativas de la suela fabricada en la Argentina; futuras perspectivas. Mezey E. LEMIT, serie II, nº 12, 1947.
2. Características de algunas suelas para calzado de producción nacional deducidas en su análisis previa división en capas. Giacomí A. LEMIT, serie II, nº 20, 1947.
3. Encogimiento hidrotérmico y composición química de la suela en las distintas fases del curtido. Rascio V. LEMIT, serie II, nº 24, 1948.
4. Estudio comparativo de productos de industria nacional: suelas para calzado. Giovambattista H., A. Giacomí y V. Rascio. LEMIT, serie II, nº 31, 1949.
5. Estudio sobre curtido vegetal en las condiciones utilizadas en la República Argentina. Influencia del pH en el curtido con extracto de quebracho sulfitado. Giovambattista H., A. Giacomí y W. Palavecino. LEMIT, serie II, nº 37, 1950. V Congreso Sudamericano de Química, Lima, Perú, 1951.
6. Estudio sobre curtido vegetal en las condiciones utilizadas en la República Argentina. Curtido mixto con extracto de quebracho directo y sulfitado. Giovambattista H.; A. Giacomí y W. Palavecino. LEMIT, serie II, nº 45 1952. Industria y Química, 14, 262, 1952.
7. Water absorption of vegetable tanned sole leather. Giovambattista H. and A. Giacomí. Journal of the American Leather Chemists Association, 51, 283, 1956. LEMIT, serie II, nº 58, 1956.
8. Cueros curtidos al cromo. Características físicas y químicas. Giovambattista H. IV Sesiones Químicas Rioplatenses, Montevideo, 1957.

9. Precurtido al cromo en el curtido con extracto de cabracho. Características físicas y químicas del material obtenido. Giovambattista H. Revista Química Industrial, X, 3, nº 2, 480, 1957 (Uruguay). IV Sesiones Químicas Rioplatenses, Montevideo, 1957.
10. Procedimiento de insolubilización de materias hidrosolubles del cuero e influencia sobre sus propiedades. I parte. Giovambattista H., H. Moggia y L.E. Lasta. VII Congreso Latinoamericano de Química, México, 1959.
11. Curtición combinada cromo vegetal en la elaboración del cuero para suelas. II. Ensayos en planta. Giovambattista H., N. Lacour y C.A. Bernardi. Industria y Química. 20, (4), 434, 1960. VII Congreso Latinoamericano de Química, México, 1959.
12. Proceso del curtido al cromo. Estudio del mecanismo cinético en base al agotamiento de la fase externa. I y II. Sofía A. Rev. Facultad Ciencias Químicas U.N.L.P., 34, 173, 1962-63. IX Sesiones Químicas Argentinas, Tucumán, 1960.
13. Procedimiento de insolubilización de materias hidrosolubles del cuero e influencia sobre sus propiedades. III parte. Giovambattista H. y H.R. Moggia. Comisión de Investigación Científica de la Prov. de Buenos Aires, Memoria 1961-62, 731, 1963. 1er. Congreso Interamericano de Ingeniería Química, San Juan de Puerto Rico, 1961.
14. Proceso de secado de cueros de curtición vegetal. Vodanovich R., H. Giovambattista y J.J. Ronco. Comisión de Investigación Científica de la Prov. de Buenos Aires, Memoria 1961-62, 739, 1963. 1er. Congreso Interamericano de Ingeniería Química, San Juan de Puerto Rico, 1961.
15. Estudio cinético del proceso de curtimiento al cromo. III. Influencia de la concentración de cromo y de la concentración y naturaleza de la sal neutra adicionada al baño curtierte. Giovambattista H. y A. Sofía. Revista de la Asociación Argentina de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 4, 100, 1963. Comisión de Inves

- estigación Científica de la Prov. de Buenos Aires, Memoria 1961-62, 681, 1963. 1er. Congreso Interamericano de Ingeniería Química, San Juan de Puerto Rico, 1961.
- . Estudio cinético del proceso de curtimiento al cromo. IV. Influencia de la adición de sales complejantes orgánicas. Giovambattista H. y A. Sofía. Revista de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 4, 159, 1963. VIII Congreso Latinoamericano de Química, Buenos Aires, 1962.
 - . Orígenes, actividades y perspectivas futuras del CITEC. Giovambattista H. y A. Sofía. Revista O' Cortume, nº 70 23/31, 1963; CICA, 12, 59/63, 1963.
 - . Estudio cinético del proceso de curtimiento al cromo. V y VI parte. Giovambattista H. y Sofía A. Revista de la Asoc. Arg. de Quím. y Técnicos de la industria del Cuero, 5, 69, 1964. 2º Congreso Interamericano de Ingeniería Química, Lima, Perú, 1964.
 - . Resistencia a la abrasión del cuero para suela de producción nacional. Giovambattista H., A. Sofía y F. Díaz, 1964 (inédito).
 - . Resistencia al desgarre del cuero. Giovambattista H., A. Sofía y L.E. Lasta. I Simposio del Cuero, La Plata, 1964 (inédito).
 - . Curtición vegetal sistema solvente. Giovambattista H. y A. Angelinetti. I Simposio del Cuero, La Plata, 1964 (inédito).
 - 2. Curtición combinada formaldehído-extracto de quebracho sulfitado. Giovambattista H., N.A. Lacour y C. Bernardi. I Simposio del Cuero, La Plata, 1964 (inédito).
 - 3. Plasticidad y otras propiedades del cuero para capellada elaborado en diferentes condiciones. Giovambattista H., N.A. Lacour, N. Murzich y C. Bernardi. 1965 (inédito).

24. Absorción de agua del cuero para suela. Nota sobre el procedimiento Kubelka. I.U.P./ 7. Sofía A., H. Giovambattista y L.E. Lasta. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 6, 57, 1965.
25. Resistencia al agua del cuero para suela de producción nacional. Su determinación en condiciones estáticas y dinámicas. I parte. Giovambattista H., A. Sofía, C. A. Bernardi y F. Díaz. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 8, 31, 1967.
26. Resistencia al agua del cuero para suela de producción nacional. Su determinación en condiciones estáticas y dinámicas. II parte. Giovambattista H., A. Sofía, C.A. Bernardi y F. Díaz. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 8, 41, 1967. 1er. Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1966.
27. Antecedentes para una norma sobre calzado. I. Resistencia a la tracción del cuero para suela. Giovambattista H. y R. García. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 8, 122/39, 1967.
28. Correlación entre el ensayo de tracción y estallido de cueros para capellada. Giovambattista H., A. Sofía y D. Egüen. III Simposio sobre Tecnología del Cuero, La Plata, 1967 (inédito).
29. Antecedentes para una norma sobre calzado. II. Valores de absorción de agua (Kubelka) en el área del crupón e incidencia de algunas operaciones del montaje de la suela. Giovambattista H., A. Sofía y D. Egüen. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 10, 1/14, 1969.
30. Incidencia del recurtido y el engrase sobre algunas propiedades del cuero vacuno para empeines de calzado. Lacour N.A. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 10, 110/35, 1969.
31. The influence of retannage, drying and method of fin-

- ish application on the characteristics of the finished leather. Landmann A.W. and A. Sofía. Journal of the Society of Leather Trades' Chemists, 53, (12), 481/93, 1969. LEMIT 2-1970, serie II, nº 159, 1/30. XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero, Londres, 1969.
32. The influence of the resin/casein ratio on finish performance. Landmann A. and A. Sofía. Journal of the Society of Leather Trades' Chemists, 53, (12), 494/508, 1969. Revista Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Industria del Cuero, 11, 128/147, 1970. XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Técnicos del Cuero, Londres, 1969.
33. La Asociación de Investigación de los Fabricantes Británicos de Calzado y Afines (SATRA). Sofía A. CICA, 18, (220), 17/27, 1969.
34. The effect of retannage and nature of the finish on water vapour permeability and other characteristics of the finished leather. Landmann A.W. and A. Sofía. Journal of the Society of Leather Trades' Chemists, 54, (1), 3/26, 1970. LEMIT, 2-1970, serie II, nº 160, 31/81. XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero, Londres, 1969.
35. Influencia de la formulación del fondo y del cubrimiento sobre las propiedades del cuero terminado. Sofía A. V.D. Vera y J.A. Vergara. Revista de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 11, 43/63, 1970. LEMIT, 2-1970, serie II, nº 161, 83/113. Primer Premio del Concurso X Aniversario de la Asociación Argentina de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, noviembre 1969.
36. Informe sobre el XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero. Sofía A. Revista de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 11, 22/34, 1970.
37. Pieles ovinas. El proceso Two-from-One. Sofía A. CICA,

18, (223), 11/12, 1970.

38. La microscopía y el cuero. Vera V.D. y R.O. García. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 11, 186/202, 1970. LEMIT, 2-1970, serie II, nº 162, 115/141.
39. El sable corvo del Libertador de América. Capítulo 3. Informe de identificación del cuero. Sección Cueros del LEMIT. Publicación del Regimiento de Granaderos a Caballo "General San Martín", 1969.
40. La Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero (IULCS). Sofía A. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 11, 116/121, 1970.
41. La impregnación del cuero para capellada. Sofía A., V. D. Vera y J. Vergara. (Inédito) 1970.
42. Der Einfluss von Enthaarungsmethoden auf Menge und Zusammensetzung des abwassers. II Weitere Untersuchungen. Frendrup W. und A. Angelinetti. Das Leder. 11, 245/251, 1971. CICA, 20, (249), 32-38, 1972. Cuoio, Pelli, Mat. Concianti, 48, 269, 1972. LEMIT ANALES, 1-1973, serie II, nº 225, 46/61.
43. Eucalyptus. Sus propiedades como agente recurtiente de cueros para capellada. Estudio comparativo con otros recurtientes. Angelinetti A.R. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1971.
44. Eucalyptus. Sus propiedades como agente recurtiente de cueros para capellada. Parte II. Sulfitación del extracto. Angelinetti A. R. Rev. Asoc. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 12, 15/30, 1971.
45. Informe sobre la XXVIII Semana Internacional del Cuero, París, 1970. Sofía A. CICA, 19, (236), 11/14, 1971.
46. Verificación del Grado de Regularidad de la calidad de

cueros de fabricación nacional. Giovambattista H., A. Sofía, C.A. Bernardi, D. Egüen y J.J. Urrizmendi. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 12, 128/141, 1971. LEMIT, 1-1972, serie II, n° 206, 115/136. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.

47. Impregnación superficial del cuero. Parte I. Variaciones en la formulación del impregnante. Sofía A., V.D. Vera y J. Vergara. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 12, 147/163, 1971. LEMIT, 1-1972, serie II, n° 200, 1/22. Journal of the Society of leather trades' Chemists, 56, 271-285, 1972. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
48. Impregnación superficial del cuero. Parte II. Comportamiento de algunos impregnantes acrílicos. Sofía A., V.D. Vera y J. Vergara. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 12, 164/178, 1971. LEMIT, 1-1972, serie II, n° 201, 23/46. Journal of the Society of Leather Trades' Chemists, 56, 299-310, 1972. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
49. Cuero a impregnar. Parte I. Su nutrición con aceites sulfatados y sulfitados. Sofía A., V.D. Vera y J. Vergara. LEMIT, 1-1972, serie II, n° 202, 47/68. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 13, 33/46, 1972. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
50. Glutaraldehído. Su aplicación como recurtiente. Angelinetti A. R., N.A. Lacour y V.M. González. LEMIT, 1-1972 serie II, n° 203, 69/82. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 13, 107-115, 1972. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
51. Influencia de la naturaleza del nutriente y otros fac-

- tores sobre las propiedades del cuero semiterminado. Parte I. Lacour N.A. y A. Angelinetti. LEMIT, 1-1972, serie II, n° 204, 83/100. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 13, 4/14, 1972. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
52. Influencia de la naturaleza del nutriente y otros factores sobre las propiedades del cuero semiterminado. Parte II. Lacour N.A., A.R. Angelinetti y F.A. Lucchese. LEMIT, 1-1972, serie II, n° 205, 101/114. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 13, 15/32, 1972. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
53. Proyecto Multinacional Tecnología de la Curtición. Organización de los Estados Americanos (OEA). Giovambattista H. LEMIT, 1-1972, serie II, n° 207, 137/152. Memoria del II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, 71/81, 1972.
54. Investigación y Desarrollo en materia de pieles y cueros. Soffá A. CICA, 20, (248), 25/32, 1972.
55. Quince años de literatura en el campo de efluentes de curtiembre. Angelinetti A.R. CICA, 20, (250), 33/38, 1972.
56. Influencia de la naturaleza del nutriente y otros factores sobre las propiedades del cuero semiterminado. Parte III. Aceites clorosulfonados. Angelinetti A.R., N.A. Lacour y F. Lucchese. Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 13, 65/77, 1972. LEMIT Anales, 1-1973, serie II, n° 224, 25/45.
57. Apostillas de acabado. Parte I. O tratamento de superficie de couro ou acabamento. Soffá A. Escola Técnica de Curtimento-SENAI, Brasil, 1972.
58. Apostillas de acabado. Parte II. Ensaio físicos; mecánicos, químicos e gerais. Soffá A. Escola Técnica de Curtimento-SENAI, Brasil, 1972.

59. Apostillas de acabamento. Parte III. Avaliacao de emul-sao de polimeros. Sofia A. Escola Técnica de Curtimento SENAI, Brasil, 1972.
60. Apostillas de acabamento. Parte IV. Método de standa i-zacao de acabamento. Sofia A. Escola Técnica de Curti-mento-SENAI, Brasil, 1972.
61. Impressoes sobre a situacao atual do setor coureiro do Brasil. Sofia A. Exclusivo, nº 80, 7, 1972.
62. La formación de recursos humanos para la industria cur-tidora. Sofia A. Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 13, (5), 1972.
63. CITEC. Centro de Investigación de Tecnología del Cuero. Diez años al servicio de la industria del cuero. Giovam**u**battista H. Revista Cueril Latinoamericana, diciembre 1972 (en prensa).
64. El Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CI-TEC) y el Proyecto Multinacional Tecnología de la Curti-ción de la Organización de los Estados Americanos-OEA. Giovambattista H. Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada (en prensa).
65. Impregnación superficial del cuero. Parte III. La adi-ción de humectante. Sofia A., V.D. Vera, L.Matamala Si-mmonds y J.A. Vergara. LEMIT Anales, 1-1973, serie II, nº 223, 1/24. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
66. Impregnación superficial del cuero. Parte IV. Adición de aceite y solventes. Sofia A., V.D. Vera, O. Jacó Scheffel y J.A. Vergara. LEMIT Anales, 1-1973, serie II, nº 226, 63/82. III Congreso Latinoamericano de Quí-micos del Cuero. Porto Alegre, 1972.
67. Cuero a impregnar. Parte II. Recurtido y Nutrición. Sofia A., V.D. Vera y J.A. Vergara. LEMIT Anales, 1-1973, serie II, nº 227, 83/98. III Congreso Latinoa-mericano de Químicos del Cuero. Porto Alegre, 1972.

68. Porosidad del cuero para capellada. Estudio de los métodos de preparación de la muestra. Vera V.D., A. Sofía J.A. Vergara y D. Egüen. LEMIT Anales, 1-1973, serie II nº 228, 99/110. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
69. Impregnación en fulón del cuero en estado húmedo. Sofía A., V.D. Vera y J.A. Vergara. LEMIT Anales, 1-1973, serie II, nº 229, 111/124. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
70. Recurtimiento con extracto de quebracho sulfitado semi-soluble. Parte I. Factores condicionantes de la acción recurtiente. Angelinetti A.R., N.A. Lacour y L.E. Lasta. LEMIT Anales, 1-1973, serie II, nº 230, 125/142. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
71. Recurtimiento con extracto de quebracho sulfitado semi-soluble. Parte II. Naturaleza del nutriente. Lacour N. A., Angelinetti A.R., B. Santos y A. Scheffler. LEMIT Anales, 1-1973, serie II, nº 231, 143/158. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
72. Recurtimiento con extracto de quebracho sulfitado semi-soluble. Parte III. Mezcla con taninos sintéticos. Angelinetti A.R., N.A. Lacour y B. Santos. LEMIT Anales, 1-1973, serie II, nº 232, 159/178. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
73. Nutrición con aceites clorados. Parte I. Niveles de concentración. Lacour N.A., A.R. Angelinetti, L.E. Lasta y C. Bernardi. LEMIT Anales, 1-1973, serie II, nº 233, 179/194. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
74. Variabilidad de propiedades físicas del cuero. Parte I. Ensayo con Lastometer. Giovambattista H. J. Dreón y J. Ciacciarelli. LEMIT Anales, 1-1973, serie II, nº 234, 195/231.

75. Factibilidad de la instalación de curtiembres en los Polos de Desarrollo de la Provincia de Buenos Aires. Lacour N.A., A.R. Angelinetti, V.D. Vera y A. Soffa (inédito), 1973.
76. Nutrición con aceites clorados. Parte II. Grado de cloración. Lacour N.A., A.R. Angelinetti y C. Bernardi (en ejecución).
77. Hidrofugación del cuero. Giovambattista H., N.A. Lacour y N. Murzich, (en ejecución).
78. Curtición de cuero para suela con extracto de quebracho (proceso sin efluente) Parte I. Influencia del pH. Angelinetti A.R. y Chassin L. (en ejecución).
79. Reutilización de licores de pelambre. Angelinetti A.R. y C. Cantera, (en ejecución).
80. Impregnantes acrílicos. Parte I. Polimerización en emulsión. Vergara J.A., V.D. Vera y A. Soffa (en ejecución).
81. Impregnantes acrílicos. Parte II. Incidencia sobre el break y la rigidez del cuero. Vera V.D., A. Soffa, J.A. Vergara y D. Egüen (en ejecución).
82. Variabilidad de las propiedades del cuero en toda su área antes y luego de ser impregnado. Giovambattista H., A. Soffa, V.D. Vera y J. Dreón (en ejecución).

Este ejemplar se terminó de
imprimir en los Talleres Grá-
ficos del M. O. P., el día 15
de marzo de 1973

Se permite la reproducción total o parcial de estos trabajos
siempre que se deje constancia de la fuente de origen