

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 $\frac{2}{3}$ + sulfitado $\frac{1}{3}$
 - ab, clorosulfonado $\frac{2}{3}$ + sulfitado $\frac{1}{3}$

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).

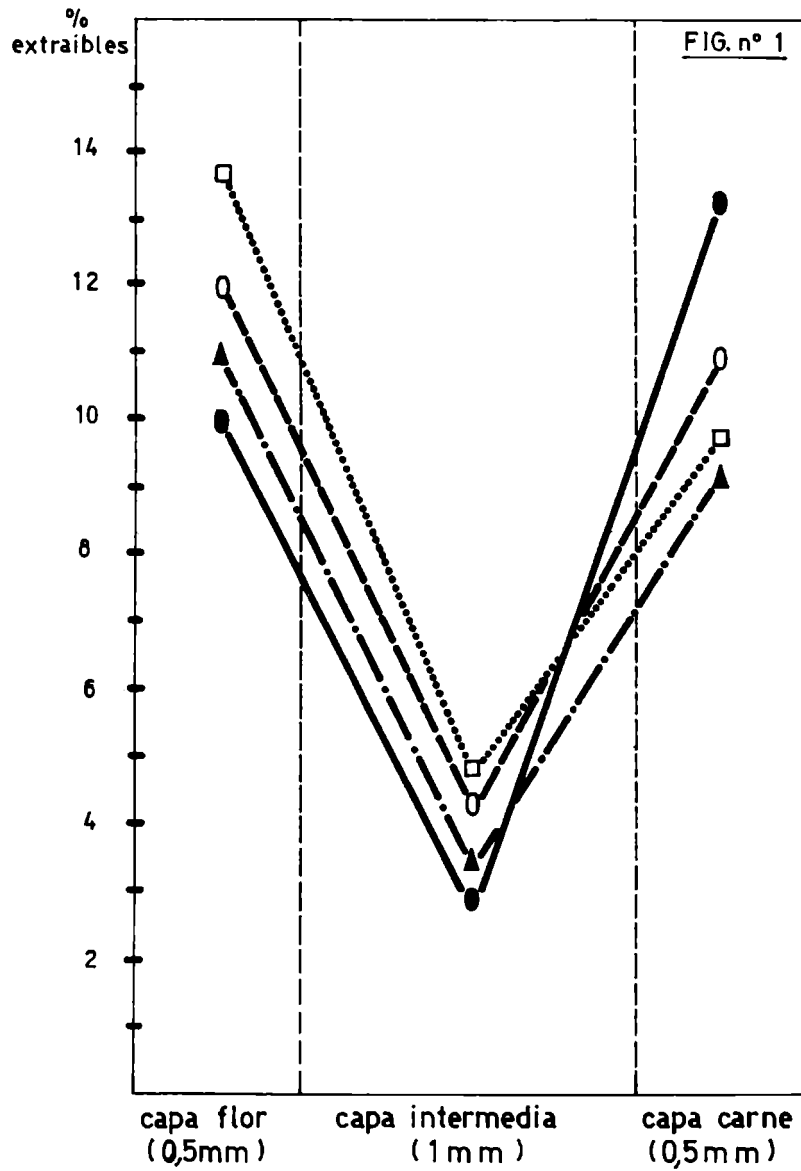
En lo que respecta al factor secado, el proceso en estufa ha mostrado tendencia a proporcionar los valores más altos de absorción de agua en ambas zonas (Tabla XI).

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	5,2
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)

DE - Secado	Crupón	Falda
(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 X I I

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