

INFORME PERÍODO: setiembre de 2011 / agosto de 2012

AGENTE: Alfonsina Bonfranceschi Barros

CATEGORÍA: Profesional Asistente

Índice	Página
1. APELLIDOS	2
2. OTROS DATOS	2
3. PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN EN LOS CUALES COLABORA.....	2
4. DIRECTOR	2
5. LUGAR DE TRABAJO	2
6. INSTITUCIÓN DONDE DESARROLLA TAREAS DOCENTES U OTRAS	3
7. EXPOSICIÓN SINTÉTICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERÍODO.....	3
8. OTRAS ACTIVIDADES	
8.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC.....	8
8.2 CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC....	8
8.3 ASISTENCIA A REUNIONES CIENTIFICAS/TECNOLÓGICAS o EVENTOS SIMILARES.....	8
9. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERÍODO.....	8
10. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TÍTULOS ANTERIORES.	8

INFORME PERÍODO: setiembre de 2011 / agosto de 2012

1. APELLIDOS: Bonfranceschi Barros

Nombre: Alfonsina

Títulos: - Química (Título Intermedio de la Carrera de Licenciatura en Química), 2002

- Licenciada en Química, 2003

Dirección Electrónica: alfon1274@hotmail.com

2. OTROS DATOS

INGRESO: Categoría Profesional Asistente

Mes: Junio

Año: 2011

ACTUAL: Categoría Profesional Asistente

Mes: Julio

Año: 2012

3. PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN EN LOS CUALES COLABORA

Cadena de valor de pieles pequeñas (caprinas, ovinas, y de pescado, entre otras)

4. DIRECTOR

Apellido y Nombres: Cantera Carlos Santos

Cargo Institución: Director

Dirección:

Nº:

Ciudad:

C. P.:

Prov.:

Tel.:

Dir. Electrónica: ccantera@inti.gov.ar

5. LUGAR DE TRABAJO

Institución: CITEC (Centro de Investigación y Tecnología del Cuero)

Dependencia: CIC - INTI

Dirección: Camino Centenario entre 505 y 508 Nº:

Ciudad: M. B. Gonnet

C. P.: 1897

Prov.: Bs. As.

Tel.: 4841876

6. INSTITUCIÓN DONDE DESARROLLA TAREAS DOCENTES U OTRAS

Nombre: Facultad de Ciencias Exactas

Dependencia: Universidad Nacional de La Plata

Dirección: Calle 47 y 115

Nº: S/N

Ciudad: La Plata

C. P.: 1900

Prov.: Bs. As.

Tel.:

Cargo que ocupa: Jefe de Trabajos Prácticos con Dedicación Simple

7. EXPOSICIÓN SINTÉTICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERÍODO*

I - ESTUDIO DE LA IDENTIDAD DE MATERIALES RECURTIENTES

Introducción:

La curtición es una operación físico-química mediante la que se transforma la piel animal en un material imputrescible y de mayor resistencia mecánica, el cuero.

Para el proceso de curtido se emplean productos químicos que reaccionan con el colágeno de la piel, generando uniones químicas. El agente curtiente puede ser de tipo vegetal, mineral o de tipo sintético. Las propiedades físicas finales del cuero dependen del tipo de curtiente y cantidad fijada del mismo, técnica de secado y otros factores tales como la aplicación de grasas, aceites y agentes de recurtido. Éste último es el tratamiento de material previamente curtido con agentes de curtido adicionales para modificar o añadir propiedades al cuero.

A continuación se describirán los recurtientes de tipo “vegetal” y de tipo “sintan”, por ser estos los que se encontraron formando parte de las muestras comerciales analizadas.

Taninos Vegetales: Están constituidos por estructuras polifenólicas y pueden formar numerosos puentes de hidrógeno con las cadenas laterales de colágeno. Son extraídos habitualmente de partes de plantas tales como hojas, corteza y madera. Hay dos tipos de taninos vegetales, los hidrolizables y los condensados.

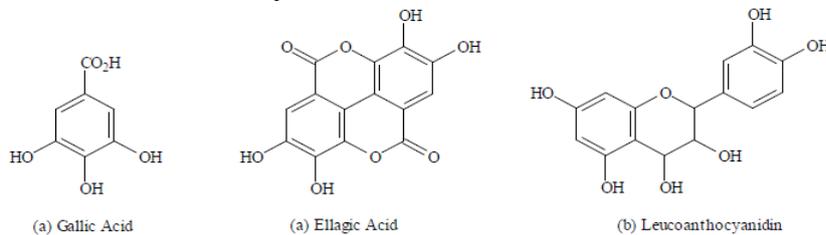


Figure 1.12: Basic structures associated with (a) hydrolysable and (b) condensed vegetable tannins.⁵⁵

Todos los taninos vegetales pueden ser sulfitados para reducir su astringencia e incrementar su solubilidad y así, mejorar su penetración.

Sintanes: Incluyen a cualquier agente curtiente que sea sintetizado, incluyendo aldehídos, resinas y polímeros. Pueden clasificarse en: auxiliares, de reemplazo, de combinación y sintanes minerales.

Sintanes auxiliares: basados en ácidos sulfónicos aromáticos, se los utiliza para asistir procesos puesto que casi carecen de la habilidad de curtir por sí mismos.

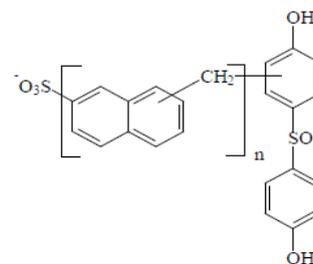
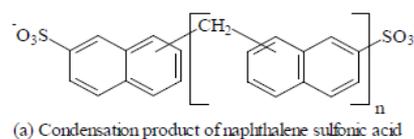
Sintanes de reemplazo: fueron sintetizados originalmente para imitar y reemplazar a los taninos vegetales y son típicamente fenólicos. Los monómeros son comúnmente polimerizados usando formaldehído para rendir resinas metilénicas condensadas, aunque también se realizan acoplamientos adicionales para aumentar la solidez a la luz.

Sintanes de combinación: se aprovecha la mezcla y/o polimerización de monómeros de ácidos sulfónicos fenólicos y aromáticos para dar agentes de curtido con estructuras múltiples e híbridos de propiedades y usos.

Los grupos ácido sulfónico ionizados tienen una fuerte atracción iónica por

los grupos funcionales amino catiónicos presentes en las cadenas laterales de las fibras de colágeno, mientras que las estructuras fenólicas se enlazan de manera análoga a los taninos vegetales, por puentes de hidrógeno.

Sintanes minerales: se producen por mezclado de sintanes y minerales dando lugar a productos de variada astringencia, poder de penetración, color y propiedades de relleno.



(b) Condensation product of 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone with naphthalene sulfonic acid

Figure 1.13: Structures associated with (a) auxiliary and (b) combination syntans.^{54,61}

Objetivo: Analizar la naturaleza química de productos recurtientes comerciales y establecer el grado de similitud entre ellos.

Métodos empleados:

- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)
- Espectroscopía Ultravioleta (UV-VIS)
- Cromatografía en capa fina (TLC)

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Se realizaron los espectros de absorción en el infrarrojo de los materiales recurtientes por Reflectancia Total Atenuada (ATR), utilizando un espectrómetro con Transformada de Fourier Genesis II, de Mattson.

En un espectro de infrarrojo las bandas vibracionales corresponden a los diversos grupos funcionales de una molécula y aparecen a longitudes de onda características; es por esta razón que, en su conjunto, constituye un criterio inequívoco para la identificación de una sustancia.

Así, por ejemplo, el espectro IR del lignosulfonato muestra una absorción a 3422cm^{-1} para sus grupos hidroxílicos fenólicos, absorciones a 1159 , 1124 y 615cm^{-1} para sus grupos ácidos sulfónicos, Mientras que para el anillo aromático se observa una banda a 1647cm^{-1} .

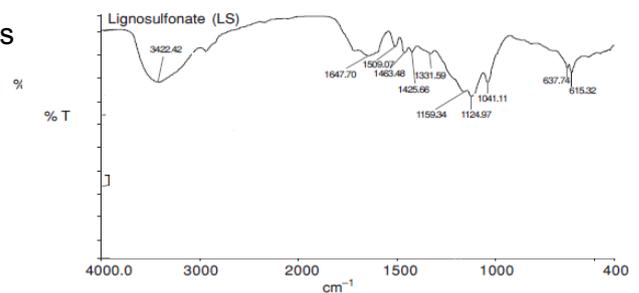


Figure 1 Infrared spectra of LS

Los materiales recurtientes que se venden en el mercado, suelen estar constituidos por mezclas de más de un tipo de sustancia química y este hecho complica en el análisis de los mismos por esta metodología. Así, no es posible atribuir las bandas observadas a algún grupo funcional en particular puesto que lo que se ha producido es la superposición de los espectros de las sustancias componentes.

Una vía posible de resolución del problema es medir los espectros de infrarrojo de las sustancias componentes eventuales de las mezclas y almacenarlos en la memoria del equipo donde fueron realizados. Luego, mediante un software adecuado, se descuentan (de a uno por vez) los espectros individuales del espectro del recurtiente comercial para obtener, con cierto grado de confianza, las identidades de las sustancias.

Lamentablemente no contamos con un conjunto representativo de sustancias para llevar adelante el procedimiento anterior, entonces, debemos decir que no podemos dar una opinión concluyente del análisis efectuado.

Espectroscopía Ultravioleta

Se estudió el espectro electrónico de las sustancias en medio neutro y en medio alcalino (NaOH 0,1M) a fin de clasificarlas de acuerdo a su naturaleza, en fenólica o naftalénica (ver bibliografía).

Utilizando un espectrofotómetro CECIL CE 2021, se analizaron los espectros en el ultravioleta cercano (200nm a 320nm) de soluciones acuosas (5mg/l) de seis taninos sintéticos comerciales y de una serie de patrones de naturaleza conocida (lignosulfonato, naftalenosulfonato y 4,4'-dihidroxi-difenil sulfona)

De acuerdo a la información que brindan los espectros se clasificaron, fue posible clasificar a los productos en grupos de sustancias.

Grupo 1: 4,4'-dihidroxi-difenil sulfona; recurtientes 4 y 5

Grupo 2: recurtientes 1 y 2

Grupo 3: recurtientes 3 y 6

Grupo 4: naftalenosulfonato

Grupo 5: lignosulfonato

Grupo	Medio neutro	Medio alcalino
1	banda principal a $\lambda = 200\text{nm}$ ($A^{\text{máx}} \sim 0,5$) que presenta un hombro a $\lambda = 230\text{nm}$ y una banda a $\lambda = 264\text{nm}$ de muy baja intensidad ($A^{\text{máx}} \sim 0,04$)	banda aguda a $\lambda = 215\text{nm}$ ($A^{\text{máx}} \sim 0,3$) y dos bandas de menor intensidad $\lambda_1 = 237\text{nm}$ y $\lambda_2 = 287\text{nm}$ con ($A^{\text{máx}} \sim 0,15$ y $A^{\text{máx}} \sim 0,08$)
2	banda principal a $\lambda = 227\text{nm}$ ($A^{\text{máx}} \sim 0,4$) que presenta un hombro a $\lambda = 203\text{nm}$ y una segunda banda achatada a $\lambda = 275\text{nm}$ de muy baja intensidad ($A^{\text{máx}} \sim 0,05$)	dos bandas de baja intensidad ($A^{\text{máx}} \sim 0,2$ y $A^{\text{máx}} \sim 0,1$) corridas a mayores longitudes de onda ($\lambda_1 = 237\text{nm}$ y $\lambda_2 = 287\text{nm}$)
3	banda principal a $\lambda = 197\text{nm}$ ($A^{\text{máx}} \sim 0,6$) y dos bandas de intensidad decreciente y poco resueltas a $\lambda = 230\text{nm}$ y $\lambda = 270\text{nm}$	dos bandas de baja intensidad ($A^{\text{máx}} \sim 0,1$ y $A^{\text{máx}} \sim 0,05$) corridas a mayores longitudes de onda ($\lambda_1 = 240\text{nm}$ y $\lambda_2 = 292\text{nm}$)
4	banda principal aguda a $\lambda = 227\text{nm}$ ($A^{\text{máx}} \sim 0,65$) y una banda de muy baja intensidad a $\lambda = 282\text{nm}$ ($A^{\text{máx}} \sim 0,07$)	Ídem medio neutro
5	banda principal a $\lambda = 202\text{nm}$ ($A^{\text{máx}} \sim 0,3$) y una segunda banda achatada a $\lambda = 280\text{nm}$ de muy baja intensidad ($A^{\text{máx}} \sim 0,04$)	una banda a $\lambda = 216\text{nm}$ con ($A^{\text{máx}} \sim 0,4$)

Con la única excepción del naftalenosulfonato, el resto de los productos experimentaron efecto batocrómico (corrimiento de las bandas de absorción hacia mayores longitudes de onda) cuando fueron disueltos en medio alcalino. Esto indica que en todos los materiales está presente algún componente fenólico.

Cromatografía en capa fina (TLC)

Los solutos fueron sembrados a razón de 20mg/ml (para optimizar su visualización)

Soporte: sílica gel

Solvente de elución: n-butanol / etanol / amoníaco / agua (75/20/15/35) en volumen

Sustancias sembradas: fenol y naftalenosulfonato de sodio (como patrones); seis muestras de recurtientes comerciales (Rec1 hasta Rec 6, ver cromatogramas)

Volumen de siembra: 5,00 μl

Revelado: se probaron las diferentes técnicas encontradas en bibliografía, de acuerdo al tipo de sustancia que se pretendiera poner de manifiesto:

1) fenoles: aspersion con solución acuosa de KMnO_4 , K_2CO_3 y NaOH en la relación de masas 0,75/5,00/0,07 (mecanismo: reacción de oxidación-reducción)

2) naftalenosulfonatos: aspersion con solución de violeta cristal 0,25%p/v en ácido fórmico al 1%p/v con posterior secado en estufa a 105°C durante 10min, inmersión en solución de ácido acético 1%v/v y mismo secado (mecanismo: complejación)

3) sustancias con presencia de dobles enlaces entre átomos de carbono en su estructura: contacto con vapores de yodo en el interior de una cámara cerrada conteniendo a éste en fase sólida (mecanismo: adición reversible al doble enlace)

Resultados:

En todos los casos se evaluó tanto la posición de las manchas obtenidas respecto a una referencia o patrón como la intensidad relativa de las mismas.



Figura 2. Revelado con violeta cristal (método 2): sólo pueden observarse los compuestos naftalénicos, no los de naturaleza fenólica.

Figura 1. Revelado con KMnO_4 (método 1): sólo pueden observarse los compuestos fenólicos presentes, no los de naturaleza naftalénica



Se midieron las distancias recorridas por el solvente, los patrones y los solutos presentes y se calcularon los correspondientes valores de R_F (*), para contar con un parámetro que resulte independiente del tiempo y de las dimensiones de la placa:

Sustancia	Distancia recorrida (cm)	R_F
Solvente de elución	9,70	
Fenol	7,50	0,77
Naftalenosulfonato	2,40; 2,80	0,25; 0,29
Recurtiente 1	2,40; 2,70; 3,30; 3,80	0,25; 0,28; 0,34; 0,39
Recurtiente 2	2,40; 2,90; 3,30; 3,70	0,25; 0,30; 0,34; 0,38
Recurtiente 3	2,40; 2,80; 3,30; 3,70	0,25; 0,29; 0,34; 0,38
Recurtiente 4	2,40; 2,70; 3,30; 3,80	0,25; 0,28; 0,34; 0,39
Recurtiente 5	2,00; 2,40; 3,30; 4,00	0,21; 0,25; 0,34; 0,41
Recurtiente 6	2,50; 4,10	0,25; 0,42

(*) Relación de frente: cociente entre la distancia recorrida por el compuesto y la distancia recorrida por el solvente de desarrollo

La distancia recorrida por una sustancia depende, por un lado de su polaridad (lo cual define su afinidad por las fases fija y móvil) y por otro lado, de su peso molecular (relacionado con la velocidad intrínseca de avance). Los compuestos más polares y de mayor peso molecular entonces, serán los que se muevan más lentamente en una corrida cromatográfica



Figura 3. Revelado con yodo (método 3): pueden observarse tanto los compuestos fenólicos como los naftalénicos

Antes de continuar con el análisis de los cromatogramas, es necesario mencionar algunos detalles de la obtención de estos compuestos que luego resultarán claves en la discusión de los resultados.

Los materiales recurtientes comerciales, objetos del presente estudio, son elaborados principalmente a base de naftalenosulfonatos y en menor proporción, por compuestos de naturaleza fenólica.

La obtención de los naftalenosulfonatos se lleva habitualmente a cabo en dos etapas:

1) Sulfonación del naftaleno: Durante el proceso de sulfonación, se obtiene como producto mayoritario el derivado monosustituido o, ácido 2-naftalen-sulfónico; le siguen en cantidad los ácidos 2,6- 2,7- 1,6 y 1,7 di-naftalen-sulfónicos que se acumulan al final del proceso debido a la dificultad con la que reaccionan con el formaldehído.

2) Condensación con formaldehído de los productos de la sulfonación: el grado de condensación y la distribución porcentual de los polímeros formados depende de las condiciones de condensación.

Existe una serie de compuestos, las (1,4 - 1,8 y 2,7) - dinaftilsulfonas, que se obtienen como subproductos en la sulfonación del naftaleno, por acción del ácido 2-naftalen-sulfónico sobre el naftaleno que aun no ha reaccionado, de las cuales la 2,7-dinaftilsulfona suele ser la más abundante. Son insolubles en agua, pero pueden ser dispersadas por los componentes condensados de alto peso molecular.

Para el análisis de los resultados se seleccionó el cromatograma de la figura 3, porque con éste método de revelado se evidencian tanto los compuestos de naturaleza fenólica como naftalénica. Se observan dos manchas conservadas entre los recurtientes 1, 2, 3, 4, y 5 y el naftalenosulfonato, a bajos valores de R_F (0,25 y 0,30 aprox.). Esto indica la presencia de los ácidos di y monosulfónicos del naftaleno respectivamente.

Por otro lado, los recurtientes 1, 2 y 3 producen la misma cantidad de manchas, aunque con intensidades bien distintas. Este hecho sugiere que comparten la composición cualitativa, pero difieren en la cuantitativa.

Los recurtientes 4 y 5 comparten además manchas a valores muy bajos de R_F que están asociadas probablemente con compuestos condensados de alto peso molecular.

El recurtiente 6 es muy poco soluble en agua, a diferencia del resto de los productos que se disuelven bien. Si se tiene en cuenta el color claro que exhibe al estado sólido junto a la posición de las manchas que genera en el cromatograma, se puede concluir que éste está formulado principalmente a base de alguna sulfona.

Por otro lado, también se observan manchas que aparecen sólo en los productos recurtientes comerciales (y no en el naftalenosulfonato) que bien podrían asociarse a una eventual componente fenólica de los mismos.

Finalmente, se puede concluir que en todos los recurtientes están presentes compuestos de naturaleza fenólica y naftalénica (como se adelantó en la introducción) y, que por similitud de comportamiento, estos materiales pueden ser agrupados en tres clases:

- 1) Recurtientes 1, 2 y 3: compuestos por los ácidos naftalenosulfónicos mono y disustituídos, además de algún compuesto fenólico. Varían entre sí en la cantidad relativa de los mismos.
- 2) Recurtientes 4 y 5: ídem grupo anterior, pero con cantidad predominante de productos condensados de alto peso molecular
- 3) Recurtiente 6: compuesto a base de sulfonas y alguna sustancia fenólica.

Bibliografía:

"Técnicas cromatográficas para control en tenería. Parte IV: Evaluación de sintanes auxiliares". J. Cot, X. París, M. Marquilles y E. Gratacós. AQEIC. Boletín Técnico. Año XXIV. Núm. 9, 1973.

"Estudio de los métodos de análisis para la evaluación de syntanes naftalenosulfónico/formaldehído-CNSF". J. Pomares. AQEIC. Boletín Técnico. Año XXVII, 1976.

"Análisis de curtientes sintéticos mediante espectrometría ultravioleta" J. Jios, A. Giorello, N. Lacour. XI Congreso Latinoamericano de los Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 1990.

"Análisis de curtientes sintéticos mediante cromatografía en capa fina". J. Jios, A. Giorello, N. Lacour. XII Congreso Latinoamericano de los Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 1992.

II - ANÁLISIS Y PUESTA A PUNTO DE NORMAS DE CALIDAD Y METODOLOGÍAS DIVERSAS PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE:

Metales extraíbles en cuero (Norma ISO 17072-1: 2011)

- Se determinó el contenido en cromo de una muestra de cuero negro semi-terminado (Muestra CITEC Nro. 331)

- Se determinó el contenido en metales extraíbles (aluminio, antimonio, arsénico, cobre, mercurio, estroncio, cinc, bario, boro, cadmio, plomo, níquel y estaño) de una muestra de cuero negro semi-terminado (Muestra CITEC Nro. 1474)

Formaldehído libre e hidrolizable en cuero (Norma ISO/TC 17226: 2003) y del formaldehído libre (técnica desarrollada en el Instituto)

- Se determinó el contenido en formaldehído (libre más hidrolizable) de un recurtiente comercial (Muestra CITEC 1350) por adaptación de la norma de calidad mencionada. También se determinó el contenido en formaldehído libre del mismo material.

Formaldehído libre e hidrolizable en cuero (Norma ISO/TC 17226-2: 2008)

- Se determinó el contenido en formaldehído libre e hidrolizable de un recurtiente comercial (Muestra CITEC Nro. 1471) por adaptación de la norma mencionada.

- Se determinó el contenido en formaldehído en muestras de cuero vacuno (Muestras CITEC Nros. 327, 328, 329, 330 y 331)

Fenol en materiales recurtientes

- Se determinó el contenido en fenol de un recurtiente comercial (Muestra CITEC Nro. 1350). La metodología empleada fue una adaptación de la que se encuentra en el manual de métodos estandarizados para el análisis de agua y aguas de desecho (Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18th Edition, 1992)

Aluminio en productos comerciales

- Se probaron diversas valoraciones complejométricas para la determinación del contenido de aluminio presente en un alumbre comercial y en un curtiente comercial. Se adoptó finalmente una metodología inspirada en el libro de Harris, Química Analítica Cuantitativa (1^{ra} Edición, 1992).

Formiato en producto comercial

- Se evaluó el contenido en formiato de una sal comercial mediante volumetría por formación de complejos. La técnica empleada estuvo basada en el libro Química Analítica Cuantitativa de Arthur I. Vogel (Edición Argentina, 1960)

III - SÍNTESIS DE UNA SAL CURTIENTE A BASE DE ALUMINIO

Las sales inorgánicas de aluminio no suelen poseer por sí mismas efecto curtiente significativo sobre las pieles animales debido a su escasa estabilidad a los valores de pH de trabajo habituales. Es por esto que se han estado investigando desde hace algunos años las sales orgánicas de dicho metal.

En estudios anteriores realizados en el instituto se había llegado a la conclusión de que el formiato, como agente complejante del aluminio, resultaba adecuado para mantenerlo disponible (solubilizado) en solución.

En el período que se informa se estudió la estabilidad en el tiempo del curtiente líquido preparado siguiendo el protocolo establecido en las investigaciones preliminares a través de las variaciones en el valor del pH, del punto de floculación y los cambios en la basicidad. Asimismo, se evaluó, en escala de laboratorio, la capacidad curtiente sobre pieles de conejo utilizando la temperatura de encogimiento de la estructura colagénica como indicador de la estabilidad de la misma antes y después del tratamiento. Asimismo, se estudió la variable concentración de la sal curtiente en el proceso de curtición.

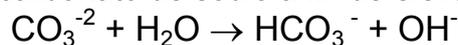
Los resultados obtenidos en todos estos estudios se indican a continuación:

Estudio de la estabilidad del curtiente líquido a base de aluminio

La síntesis de la sal curtiente se realizó por disolución de alumbre de aluminio y potasio y formiato sódico en agua inicialmente en cantidades estequiométricas:



, con posterior agregado de carbonato de sodio a fin de elevar la basicidad de la solución



Punto de floculación: se considera así al momento en el cual la titulación de una alícuota de solución en estudio con Na_2CO_3 0,8894M produce una opalescencia persistente (que impide ver con claridad una cruz marcada en un papel debajo del erlenmeyer).

Además del consumo de álcali, se registraron los valores de pH inicial y final. Los resultados se expresaron en $\text{mg}_{\text{OH}} / \text{g}_{\text{Alumbre}}$.

Basicidad: para los materiales curtientes minerales basados en sales de cromo, la basicidad se refiere al porcentaje de valencias de cromo (III) ocupadas por aniones hidróxido, respecto del total de valencias del mismo. El comportamiento entre los iones trivalentes de aluminio y cromo en solución es similar y esto permitió estimar la basicidad de las soluciones de aluminio por adaptación de las metodologías directa (Norma IRAM 8804-2:1991) e Indirecta (Norma IRAM 8804 1ra Parte) definidas para cromo.

pH: se midió la concentración molar de los protones en equilibrio de la solución curtiente utilizando un pH-ímetro METTLER TOLEDO GMBH 8603.

Resultados

Las soluciones preparadas con basicidades de hasta un 10% fueron las más estables en el tiempo: para una concentración de 63g/l de alumbre de aluminio y potasio y 30g/l de formiato de sodio en solución, el valor de pH se mantuvo en 4 unidades aprox. y los $\text{meq}_{\text{OH}}/\text{g}_{\text{Alumbre}}$ oscilaron entre 2,5 y 3,0.

El valor máximo de basicidad alcanzado fue del 28,5% sin que se genere precipitado alguno en la solución.

Estudio de la capacidad curtiente del líquido obtenido

En los ensayos se empleó piel de conejo (con su pelo) que fue sometida a los procesos convencionales de ribera. En todos los tratamientos, se adicionó el curtiente estudiado a la solución proveniente del proceso de piquelado, simulando las condiciones que se aplican normalmente en la planta de procesos.

Se emplearon en todos los casos vasos de precipitados de 250ml de capacidad, a los cuales se añadieron dos trozos de piel escurrida, de 20cm² cada una aprox. y 50ml de solución. La velocidad de agitación fue de 100rpm y la temperatura fue de 32°C. Todos los sistemas se sellaron con film adherente de PVC para evitar pérdidas por evaporación. El tiempo de contacto fue de 24hs aprox. y todas las determinaciones se hicieron por duplicado.

Alrededor de 3hs antes de dar por finalizado el ensayo, se basificó ligeramente la solución en contacto con las pieles ajustando el pH a 4,0 (aprox.). Esto provoca la fijación del metal a las sustancia piel porque es a este valor de pH al cual se produjo la floculación de la sal en los estudios anteriores (ver tablas 1 y 2).

La eficiencia del proceso de curtido se determinó en una primera aproximación midiendo la *temperatura de encogimiento de las pieles* (T_C): según protocolo elaborado en el CITEC, sujetando un trozo de cuero de 1,5cm x 7,0cm desde los extremos más angostos, se lo pliega parcialmente y se sumerge en agua de grifo a temperatura ambiente. Con agitación magnética, se eleva la temperatura del baño a razón de 5°C/min (aprox.) y se registra visualmente el momento en que las fibras de colágeno se desnaturalizan provocando el estiramiento de la pieza sumergida. Esa es la temperatura de encogimiento (o contracción) buscada.

Curtición simple: En las primeras experiencias se utilizaron las sales de aluminio sin basificar y basificada al 10% (por agregado de carbonato de sodio al líquido curtiente).

Los valores de T_C encontrados, de 59°C y 58°C para las mismas (respectivamente) resultaron comparables al correspondiente a obtenido para el producto comercial que se venía utilizando en la planta de procesos, de 57°C.

A fin de mejorar los datos obtenidos, se probó duplicar y quintuplicar las concentraciones utilizadas, manteniendo la relación entre las de los solutos disueltos. Ambos casos dieron lugar a pequeños aumentos de las T_C (uno o dos grados) y esto indica que dejaría de ser económicamente factible lo propuesto, con el agravante de que la solución más concentrada además, resultó muy inestable en el tiempo.

En bibliografía se encontraron datos de curtición de pieles con sales de aluminio donde, reduciendo la relación de equivalentes de aluminio a equivalentes de agente complejante, lograban aumentar la basicidad de la solución y esto redundaba en un mayor valor de T_C . Cabe aclarar que dichos datos habían sido obtenidos para pieles de cordero. Se probó entonces el efecto de reducir a la mitad la cantidad de complejante, pero sin alterar la basicidad de la solución curtiente (en el mismo ensayo se probaron otros productos comerciales potencialmente útiles). Los valores de T_C no mostraron diferencias significativas con el comportamiento anterior del curtiente de aluminio. El aumento de la basicidad de la solución sería, probablemente un factor decisivo.

Curtición mixta: También en bibliografía se encontró que es posible el uso combinado de sustancias de origen sintético o vegetal junto a las sales de aluminio para mejorar el efecto curtiente sobre las pieles. Es así que se procedió a emplear la solución curtiente a base de aluminio basificada a su máximo valor posible (28,5%) en combinación con agentes de curtición de diverso origen.

1) Se utilizaron curtientes sintéticos comerciales (Alipal OS, Alipal PR, Balncontan SN y Unisyn UB) los cuales fueron añadidos a la solución proveniente del pickelado a razón de 6g/l. Al cabo de 24hs de contacto, se determinaron los valores de T_C ; se añadieron a cada sistema, pequeñas alícuotas de la solución a base de aluminio basificada y se dejaron en contacto 24hs más, en las mismas condiciones. Transcurrido ese período de tiempo se registraron nuevamente los valores de T_C .

2) Se utilizaron curtientes de origen vegetal, de naturaleza química fenólica y/o naftalénica (extractos en polvo de castaño, quebracho y tara, además de otro extracto líquido obtenido en el laboratorio a partir del fruto seco del nogal) siguiendo un procedimiento análogo al caso anterior, pero a razón de 80g/l. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 1: Curtición mixta con curtientes sintéticos

Curtiente	pH_{inicial}	pH_{antes}	V_{Na2CO3} 0,8894N	pH_{después}	T_C^{interm}[°C]	pH_{final}	T_C^{final}[°C]
Alipal OS	3,653	3,763	0,30	4,000	48-49	4,134	66-67
Alipal PR	3,69	3,915	0,05	3,996	50-51	4,147	66-67
Blancotan SN	3,667	3,820	0,25	4,002	49-50	4,172	66-67
Unisyn UB	3,304	3,635	0,50	4,004	45-46	4,136	66-67
Formiato de Aluminio	4,171	4,170			63-64	4,195	65-66

Tabla 2: Curtición mixta con curtientes vegetales

Curtiente	pH_{inicial}	pH_{antes}	V_{Na2CO3} 0,8894N	pH_{después}	T_C^{interm}[°C]	pH_{final}	T_C^{final}[°C]
Castaño	3,576	3,398	3,60	4,000	66-67	3,958	79-80
Quebracho	4,019	4,004			75	4,032	88-89
Tara	3,620	3,555	2,80	3,998	60-61	3,931	78-79
Extracto de nogal	4,064	4,035			46	4,097	66-67
Formiato de Aluminio	4,170	4,237			64-65	4,257	68

Conclusiones:

De la tabla 1 es posible inferir que en todos los casos analizados, el curtiente sintético no contribuye a la estabilidad de la piel durante la curtición, puesto que se registraron los mismos valores de T_C para todos los sistemas (haya o no estado presente tal sustancia). Por observación de la tabla 2 sin embargo, es posible concluir que existe un efecto sinérgico entre los curtientes vegetales y la sal de aluminio que daría lugar a una mayor estabilidad de la piel luego de curtida.

Actualmente, los esfuerzos están orientados al estudio de otros agentes complejantes, la estabilidad de sus soluciones y el efecto de los mismos sobre la sustancia piel.

En una instancia posterior se afrontará el escalado de resultados y se analizarán otras características del cuero obtenido (mediante ensayos físicos). Esto permitirá optimizar la metodología empleada.

8. OTRAS ACTIVIDADES

8.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC.

“Enzimas fúngicas: determinación de parámetros de crecimiento en cultivos sumergidos”. Trabajo aceptado para su presentación en el XVIII Congreso de la Federación Latinoamericana de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero. Montevideo, 9 al 11 de octubre de 2012.

8.2 CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC

8.3 ASISTENCIA A REUNIONES CIENTÍFICAS/TECNOLÓGICAS o EVENTOS SIMILARES.

9. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERÍODO

“El laboratorio químico como herramienta para interpretar lo que nos rodea” Un enfoque desde la perspectiva de la tecnología del cuero” Charla orientadora con alumnos de escuelas secundarias de la zona (12/06/12).

10. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TÍTULOS ANTERIORES

En este punto deseo señalar que mis actividades en el Laboratorio de Desarrollo del Centro fueron alternándose entre los estudios sobre el diseño, caracterización y aplicación de una sal curtiente de aluminio (continuando las investigaciones que se habían realizado en ejercicios anteriores) y en la activa participación en asesoramientos calificados que brinda el instituto, optimizando y desarrollando técnicas analíticas e instrumentales que permitieron dar respuestas en ‘tiempo y forma’ a los requerimientos específicos.

Particularmente, los resultados de las actividades desplegadas en la sección I del punto 7 permitieron a la empresa ‘Mir Kemical’, proveedora de insumos químicos para curtiembres, asistirle en el desarrollo de dos recurtientes sintéticos, ‘contratipos’ de insumos importados. La dinámica interacción con el proveedor aportando información sobre los resultados experimentales preliminares fue un componente importante para orientar las ‘herramientas’ analíticas a utilizar e interpretar apropiadamente los resultados.

Asimismo, en el período informado participé activamente en la determinación de formaldehído y fenol libre, siguiendo protocolos analíticos de normas internacionales, que debieron ser incorporados al laboratorio para dar respuesta a requerimientos del sector industrial vinculados a la exportación de cueros al mercado asiático y a la síntesis de recurtientes fenólicos respectivamente.