

**TIEMPO DE PENETRACION DEL
IMPREGNANTE EN EL CUERO ***

Dr. Alberto Sofía **

Lic. Víctor D. Vera

Lic. Jorge Vergara

Serie II, nº 288

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT' e INTI (La Plata, Argentina). Trabajo presentado al IV Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Santiago de Chile, noviembre 1974.
- ** Director del CITEC. Carrera del Investigador Científico, CONICET, Argentina.

I. INTRODUCCION

La industria curtidora, en vista de que la calidad de sus curtidos mejora apreciablemente, está utilizando cada vez en mayor medida el proceso de impregnación de la flor del cuero con formulaciones poliméricas.

Esta situación nos impulsó a estudiar con detalle este proceso de impregnación con el objeto de aportar conocimientos y lograr una mejor comprensión del mismo.

Así fue que ejecutamos una serie de investigaciones que abarcaron desde el estudio de la influencia de distintos aditivos a la formulación, hasta el examen de la incidencia de modificaciones producidas en el soporte cuero (recurtido y nutrición) sobre el citado proceso, habiéndose empleado en todos los casos diversas resinas acrílicas (1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7).

En esos trabajos, también nos detuvimos a estudiar el empleo de un método simple de ensayo previo, que permitiera ajustar con cierta aproximación, la formulación más adecuada para un determinado tipo de cuero.

Al respecto, dio buenos resultados el verter rápidamente sobre el cuero un volumen conocido de la formulación y luego medir el tiempo que demanda su absorción por el soporte cuero.

Ese tiempo de penetración (TP), que depende de la naturaleza y concentración de la resina acrílica y los aditivos usados, informa convenientemente sobre las posibilidades de la formulación impregnante seleccionada.

Se puede afirmar que aquellas formulaciones que alcancen los menores TP, serán las que generalmente satisfagan el principal objetivo del proceso, esto es, el aumentar la firmeza original de la flor del cuero.

También hemos observado, que la curva de TP en función del humectante o solvente agregado parece ser similar en las distintas zonas del cuero. Esto es, que se alcanza el mínimo de TP con prácticamente una misma formulación.

T A B L A I

FORMULACIONES DE IMPREGNANTES

Formulación	1	2
Resina acrílica, sólidos (%).....	10	10
Humectante (%)	0	4
Alcohol etílico (%)	20	20

T A B L A II

PROPIEDADES DE LA EMULSION ACRILICA

Naturaleza del polímero base (1)	Acrilato de butilo
Tamaño de partículas (micrones) (2) ...	0,09
Concentración de sólidos (%)	40
Densidad (g/cm ³)	1,04
Valor de pH	4,1

(1) Espectrografía de infrarrojo

(2) Microscopio electrónico

Sin embargo, verificamos que el valor de TP mínimo difiere para cada zona.

En vista de ello, este estudio trata de establecer el grado de variabilidad del ensayo de TP en toda el área del cuero y entre diferentes cueros de una misma partida.

Asimismo, se desea detectar qué zona representa el TP promedio de los cueros y en base a una determinada precisión del TP para esa zona, calcular el número de cueros (tamaño de la muestra) que es necesario ensayar, para lograr tener conocimiento del TP promedio de la partida.

Se utilizará para el estudio una formulación impregnante (nº 2, tabla I) que en ensayos previos alcanzaba el mínimo TP y desde este punto de vista óptima para impregnar el cuero.

Asimismo, para observar que es lo que ocurre en cuanto a variabilidad con formulaciones de mayor TP, se empleará también otra similar a la primera pero exenta de humectante no iónico (nº 1, tabla I).

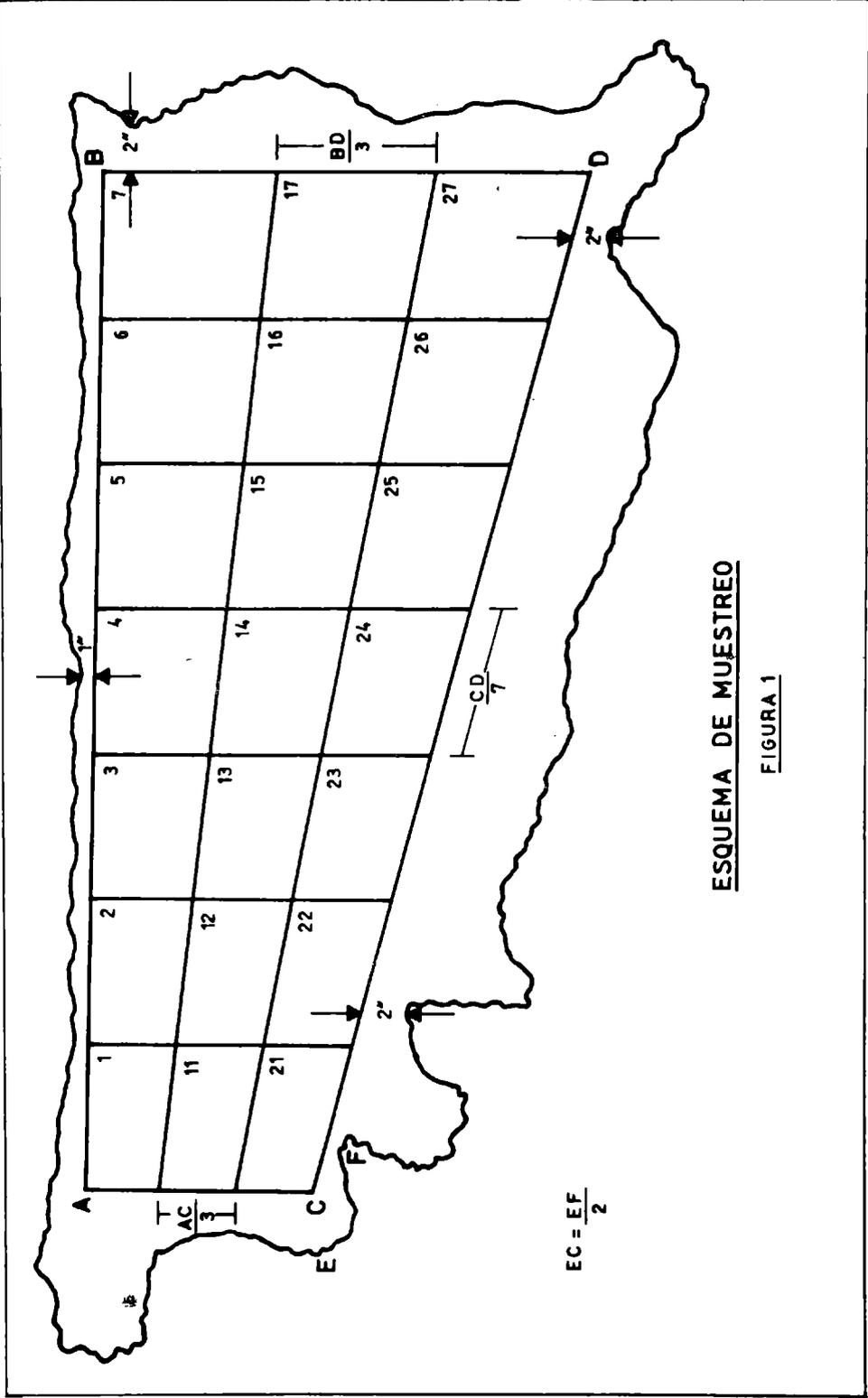
II. MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron 4 cueros vacunos curtidos al cromo, recurtidos al vegetal-sintético, flor corregida para capellada.

Cada cuero se dividió en 2 mitades (chapas) a través de la línea del espinazo y cada una de las 8 chapas así generadas se fraccionaron en 21 bloques según el esquema adoptado por Kanagy et al. (8) que se aprecia en la figura 1.

La determinación del tiempo de penetración (en segundos) del impregnante, se efectuó vertiendo rápidamente sobre el cuero 0,1 cm³ de la formulación en estudio y midiendo con un cronómetro el tiempo requerido para que dicho volumen fuera absorbido por el cuero.

Esta determinación de TP se realizó por quintuplicado



ESQUEMA DE MUESTREO

FIGURA 1

en cada uno de los 21 bloques del cuero y para cada una de las dos formulaciones en examen ($5 \times 21 \times 8 \times 2 = 1680$ ensayos).

La tabla I consigna la composición de cada formulación; mientras que la tabla II informa de algunas de las principales características de la resina acrílica utilizada en ambas formulaciones.

Finalmente, la tabla III exhibe los resultados de los análisis químicos practicados sobre muestras compuestas de las zonas crupón y falda respectivamente, de los 4 cueros en estudio.

III. RESULTADOS Y COMENTARIOS

En la tabla IV se han tabulado los TP promedio correspondientes a la formulación 1, clasificados por bloque y por cuero, y en la tabla V aquellos obtenidos para la formulación impregnante 2 (4 % humectante).

Las varianzas dentro de cada bloque de una misma chapa de cuero difieren más de lo que puede admitirse por fluctuaciones de muestreo. En consecuencia no son estadísticamente homogéneas, como también se ha verificado en el CITEC con respecto a las propiedades determinadas con el Lastometer (9).

Las causas pueden atribuirse a la variación de la estructura del cuero en cada bloque y al error del método de medición.

En segundo lugar, para el conjunto de los 8 cueros y ambas formulaciones impregnantes se obtuvieron los promedios generales de TP que se indican a continuación con sus límites de confianza ajustados para una probabilidad del

- formulación 1 (0% humectante) = $95,21 \pm 23,3$ segundos
- formulación 2 (4% humectante) = $20,10 \pm 5,0$ segundos

T A B L A III

ANÁLISIS QUÍMICO

	Cuero N° 1		Cuero N° 2		Cuero N° 3		Cuero N° 4	
	Crupón	Falda	Crupón	Falda	Crupón	Falda	Crupón	Falda
Materia extraíble con diclorometano (%) (1) ...	8,2	11,7	7,2	12,8	7,3	12,2	8,0	13,2
Oxido de cromo (Cr ₂ O ₃) (%) (1)	5,0	4,7	5,0	5,0	4,8	4,9	5,1	5,1
pH	3,9	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,9	3,8
Índice de diferencia de pH	0,7	0,7	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,7
Humedad	15,7	14,3	15,3	13,6	17,3	15,8	17,2	15,4

NOTA (1): Datos referidos a muestra libre de humedad.

Los coeficientes de variación porcentual son en ambos casos del orden del 20 %.

Por otra parte, al comparar los valores promedio de TP de cada mitad del cuero frente a los de la otra, se aprecia la existencia de cierta simetría bilateral, por cuanto los mismos son muy similares (ver tablas IV y V).

Si ahora nos detenemos a examinar los TP promedio de cada bloque y cada cuero en particular, se detecta fácilmente que esos TP aumentan a medida que nos desplazamos desde el crupón (primer fila) hacia la falda (tercer fila).

Esta tendencia de aumentar el TP a medida que nos aproximamos a la zona de falda, que se verifica también a veces en la práctica industrial, estaría aparentemente contrapuesta con el conocimiento de que esta zona falda es más vacía y por ende más porosa y absorbente.

Sin embargo, el análisis químico efectuado sobre estas zonas (ver tabla III) mostró que existía una apreciable diferencia en cuanto al contenido de ambas en materias extraíbles en solvente orgánico (materia grasa).

En efecto, mientras las zonas faldas arrojaban en promedio un 12,5 % de materia grasa, las del crupón exhibían un tenor de 7,7 %. Esto es, el crupón sólo tiene un 61,6 % de la grasa verificada en la zona falda del cuero.

Ello podría explicar ese aumento de TP, dado que las restantes propiedades químicas examinadas no mostraron diferencias significativas entre ambas zonas.

El predominio de grasa en la falda con respecto al crupón también fue detectado por otros autores y en especial por Randall (10), en un extenso estudio sobre variabilidad de propiedades físicas y químicas de cueros curtidos al cromo.

Atentos ahora al otro objetivo del estudio, esto es, hallar una zona representativa del TP promedio del cuero, para entonces ejecutar en la misma las determinaciones rutinarias; los resultados obtenidos indican que, en general, los bloques números 11 al 17 (fila 2) son a este respecto los más representativos del promedio general del cuero.

T A B L A I V

TIEMPOS DE PENETRACION PROMEDIO (SEGUNDOS) PARA LA FUNDACION 1, EN LOS DIFERENTES BLOQUES ENGRUADOS

CHAPA	1	2	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	16	17	21	22	23	24	25	26	27	Prom.
IA	77,90	81,52	94,42	53,42	45,12	50,52	51,46	97,78	84,40	64,74	66,06	71,68	61,22	84,80	116,44	104,02	94,40	97,22	84,38	80,72	113,58	77,89
IB	86,14	102,92	67,22	53,18	52,90	65,54	68,44	73,32	73,20	58,46	44,82	52,68	59,24	78,94	98,86	100,10	71,96	106,02	86,24	80,30	110,04	75,30
IIA	108,06	96,40	109,46	95,26	84,56	76,72	78,96	134,46	122,06	106,24	113,56	103,22	94,46	103,16	136,34	147,02	141,46	151,50	136,78	120,52	139,60	114,56
IIIB	102,56	95,50	87,78	77,38	69,52	75,42	87,18	111,08	121,18	102,20	98,16	100,46	108,44	105,22	131,42	137,68	128,34	106,62	104,58	124,30	132,10	104,97
IIIA	83,20	85,54	84,06	88,94	78,58	76,74	74,78	91,04	93,08	90,16	94,48	86,80	84,44	93,00	109,38	107,20	108,36	111,40	107,02	117,40	123,94	94,84
IIIB	75,42	79,00	73,40	85,22	84,72	67,98	73,48	88,22	89,86	93,04	92,42	82,22	76,84	91,66	105,90	98,80	97,88	107,14	97,36	103,14	114,68	89,45
IYA	94,42	86,76	86,86	93,76	79,96	70,90	70,06	99,84	105,32	98,34	93,84	93,72	94,76	88,50	113,78	111,76	103,86	115,58	116,66	115,76	127,84	97,92
IYB	103,42	99,02	91,06	94,04	89,34	83,82	81,44	106,78	97,04	101,56	102,30	100,90	99,90	96,00	119,68	136,80	114,72	128,16	130,58	123,30	142,18	106,75
PROM.	91,39	90,83	81,78	79,40	73,09	70,96	72,48	100,99	98,27	88,62	88,46	86,46	84,93	92,66	116,72	117,92	107,87	113,45	107,64	108,18	151,72	93,81

T A B L A V

TIEMPOS DE PENETRACION PROMEDIO (SEGUNDOS) PARA LA FUNDACION 2, EN LOS DIFERENTES BLOQUES ENGRUADOS

CHAPA	1	2	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	16	17	21	22	23	24	25	26	27	Prom.
IA	17,92	16,86	15,60	13,16	12,42	10,40	10,06	18,96	19,26	18,08	18,72	16,24	15,76	18,86	20,38	23,06	21,02	22,14	19,66	19,46	23,02	17,76
IB	18,86	19,20	16,08	14,82	14,16	12,86	11,40	19,70	20,02	18,26	16,34	14,80	16,28	17,70	22,40	23,08	20,84	21,80	21,10	25,20	27,30	18,78
IIA	19,28	18,80	19,12	18,02	18,00	17,60	16,48	22,62	23,22	21,76	21,60	20,62	23,46	26,22	23,10	23,88	24,86	24,10	25,40	26,24	30,82	22,25
IIIB	17,00	16,72	16,86	14,94	14,96	12,82	13,08	19,08	18,82	17,80	17,14	15,26	19,14	18,90	21,96	21,46	21,26	19,04	19,28	21,56	24,80	18,04
IIIA	19,28	16,36	15,28	14,48	16,00	13,00	10,60	18,58	18,08	17,12	16,22	18,04	17,90	19,30	21,28	27,60	22,66	27,38	24,86	24,32	31,22	19,60
IIIB	20,40	17,56	15,66	14,48	14,00	12,48	11,78	20,10	18,92	18,00	17,70	15,62	16,56	14,90	27,02	22,98	22,10	23,44	23,30	26,44	29,74	19,56
IYA	20,42	19,80	17,48	16,96	16,24	15,76	13,82	23,66	23,72	22,72	21,20	18,30	18,92	20,26	26,92	28,12	26,26	30,34	24,68	23,72	33,68	22,13
IYB	19,46	18,48	15,88	14,10	16,38	16,36	13,86	24,58	24,98	25,74	23,02	20,54	20,62	23,04	23,08	28,24	25,02	35,04	27,24	27,86	34,92	22,88
PROM.	19,04	17,97	16,49	15,12	14,90	13,91	12,89	20,89	20,83	19,94	19,26	17,43	18,58	19,22	23,52	25,35	23,00	26,16	23,44	24,35	29,44	20,10

T A B L A VI

VALORES PROMEDIO DE TP Y DE LOS PARAMETROS DE VARIACION
ENTRE LOS BLOQUES 11 DE CADA CUERO

Parámetros	Formulación	
	1	2
Promedio (\bar{X} , segundos).....	100,6	20,9
Desviación Típica (S)	17,6	2,4
Coficiente de variación porcentual (Cv, %)	17,5	11,4
Límites de error ($\pm t \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, 95 %) ...	$\pm 14,7$	$\pm 2,0$

De ellos se eligió el bloque 11 puesto que, siendo uno de los más representativos, está ubicado en una zona menos valiosa del cuero (pescuezo) y sobre todo más fácil de ubicar.

El análisis de la variación de TP entre cueros, examinados en el bloque 11, señala que para una probabilidad del 95 % se obtienen los parámetros consignados en la tabla VI.

Finalmente, aplicando una fórmula general deducida de la teoría de las muestras y fijando en 4 cueros la cantidad a extraer de una partida para ensayar el TP del impregnante en los citados bloques 11, se calculó el límite de confianza con respecto al valor promedio TP obtenido, para una probabilidad del 95 %. Valor éste que fue de ± 3 segundos, esto es, una magnitud aceptable de error.

Elegimos 4 cueros por ser un tamaño de muestra razonable desde el punto de vista técnico y económico.

IV. COMENTARIO FINAL

En trabajos previos ya hemos explicitado como elegir entre varias, una formulación impregnante que tenga elevada probabilidad de éxito, en base al tiempo de penetración de las mismas en el cuero (1 al 5).

Los resultados del presente estudio nos permiten ahora sugerir un método de control de los tiempos de penetración de aquella formulación impregnante seleccionada, para evitar sorpresas desagradables durante la práctica industrial. Dichas sorpresas pueden derivarse de fluctuaciones en las partidas de cueros por modificaciones introducidas en su elaboración, como así también, por aquellas propias o inherentes a variaciones en las características fundamentales de las emulsiones de polímeros acrílicos y aditivos.

Dicho método de control consiste en extraer al azar 4 chapas de cuero de la partida a impregnar y en cada una de éstas, efectuar 5 determinaciones del TP de la formulación elegida en la zona correspondiente al bloque 11 (pescuezo).

El TP promedio así obtenido representará, con un error de ± 3 segundos y una probabilidad del 95 %, al TP promedio de la partida en examen.

Estas conclusiones son válidas para el tipo de cuero utilizado en este estudio, y sería por lo tanto aconsejable, que aquellos interesados sobre el particular, tengan en cuenta esta circunstancia.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Dres. Humberto Giovambattista y Jorge Dreón la colaboración brindada en el análisis estadístico de los resultados, y al Profesor Oscar J.

Scheffel, becario de la OEA, por su colaboración en la ejecución de ensayos.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A. - J. Soc. Leather Trades' Chem. 56, 271, 1972.
2. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A. - J. Soc. Leather Trades' Chem. 56, 299, 1972.
3. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técn. Ind. Cuero, 13, 33, 1972.
4. Sofía A., Vera V. D., Matamala L. y Vergara J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técn. Ind. Cuero, 14, 89, 1973.
5. Sofía A., Vera V. D., Scheffel O. y Vergara J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técn. Ind. Cuero, 14, 106, 1973.
6. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A. - LEMIT Anales, 1-1973, Serie II, nº 227, 83-98.
7. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A. - LEMIT Anales, 1-1973, Serie II, nº 229, 111-124.
8. Kanagy J. R., Mann C. W. y Mandel J. - J. Soc. Leather Trades' Chem. 36, 231, 1952.
9. Giovambattista H., Dreón J. R. y Ciacciarelli J. A. - LEMIT Anales, 1-1973, Serie II, nº 234, 195-231.
10. Randall E. B., Carter T. J., Kilduff T. J., Mann C. W. y Kanagy J. R. - J. Am. Leather Chem. Assoc., 47, 404, 1952.