

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 $\left(\frac{\text{dinas}}{\text{cm}}\right)$	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.