

abril 1982

evaluacion de agentes de remojo para cueros lanares

ing. quím. m. bello

ing. quím. r.l. boccone

ing. quím. j. fontana

monografías tecnológicas

serie cueros

12



Laboratorio Tecnológico del Uruguay

EVALUACION DE AGENTES DE REMOJO PARA CUEROS LANARES

5

RESUMEN

Se investiga la influencia de diversos agentes de remojo sobre las propiedades químicas y físico-mecánicas del cuero ovino con lana. Los agentes enzimáticos aumentan la fijación de cromo en el cuero, y pueden mejorar las propiedades mecánicas. No se detectaron indicios de la influencia de la adición de carbonato de sodio al líquido de remojo, sobre las propiedades del cuero.

SUMMARY

An investigation is carried out on the influence of several soaking additives over the chemical and physical properties of woolled sheep skins. Enzymatic agents increase chrome fixation and may improve the mechanical resistance of leather. Nevertheless, no evidence has been detected of the effect over the final properties of the leather, of the addition of sodium carbonate to the soaking liquor.

1.0 INTRODUCCION

La conservación de las pieles por secado al aire, práctica muy difundida en el caso de las pieles ovinas, provoca dificultades durante su procesamiento posterior, debido a los cambios irreversibles que experimentan las mismas al deshidratarse. En efecto, parte de las proteínas interfibrilares coagula durante el secado, generando sustancias no elásticas que cementan las fibras de colágeno entre sí, dificultando la penetración del agua durante el remojo. Se ha comprobado⁽¹⁾, que cuanto mayor es el grado de secado, menor es la absorción de agua en el remojo.

En nuestro país, una parte significativa de las pieles ovinas industrializadas llega a las curtiembres en estado seco. Este tipo de mercadería es generalmente heterogénea, de procedencia variable aún dentro de un mismo lote, secada en diferentes condiciones y con distintos tiempos de almacenamiento. El remojo de estas pieles es probablemente la etapa más crítica y la que condiciona en forma preponderante la calidad del producto final.

2.0 LOS AGENTES DE REMOJO

Un procedimiento adecuado de remojo deberá:

- a) Provocar la máxima rehidratación de la piel en el tiempo más corto posible,
- b) Provocar la disolución o dispersión de las proteínas interfibrilares desnaturalizadas,
- c) Inhibir el desarrollo bacteriano.

Con estos fines se han propuesto y utilizado aditivos del tipo siguiente:

- bactericidas
- tensoactivos
- productos enzimáticos
- ácidos, bases y sales neutras

Investigaciones realizadas⁽²⁾ sobre la influencia de la temperatura y de varios de estos aditivos sobre la velocidad y grado de absorción de agua en las pieles ovinas, arrojaron resultados que indican que ninguno de los parámetros estudiados es capaz de aumentar de velocidad de remojo ni la cantidad total de agua de rehidratación. Estas conclusiones parecen indicar que existe una capacidad de absorción predeterminada por parte de la piel, que es función de su origen, condiciones de secado y de almacenamiento.

Si bien el grado de rehumectación es un índice importante de la efectividad de remojo, hay otras propiedades que se busca impartir a la piel y que deben ser consideradas al juzgar este proceso. Así, un remojo satisfactorio deberá provocar cambios estructurales que permitan un mayor ablandamien-

to de la piel, y al separar entre sí las fibras de colágeno y liberarlas de las proteínas coaguladas, lograr una mayor penetración y fijación de los curtientes.

Desde este punto de vista, la evaluación de la eficacia de un agente de remojo deberá efectuarse sobre el cuero ya curtido. El presente trabajo pretende contribuir en este aspecto en el caso de los cueros ovinos con lana. Con ello se busca establecer algunas características generales de la acción de los tipos de agentes de remojo más utilizados en la fabricación de estos cueros.

3.0 CONDICIONES EXPERIMENTALES

3.1 MATERIALES

3.1.1. Cueros: Se utilizaron pieles de capón secas de procedencia nacional.

3.1.2. Elección de los agentes de remojo: Los preparados enzimáticos sintéticos son de uso prácticamente universal en peletería, razón por la cual se escogieron tres productos de este tipo para su investigación.

Los productos enzimáticos naturales, del tipo del afrecho fermentado, si bien en la actualidad han sido casi totalmente desplazados en su uso por los preparados sintéticos, aún se utilizan exitosamente en el remojo de pieles de cordero. Se consideró de interés, por lo tanto, incluirlos en este estudio.

Se seleccionó finalmente el carbonato de sodio, utilizado frecuentemente por su acción hidrolizante sobre las proteínas, y unida a su efecto saponificante sobre las grasas naturales de la piel.

No se incluyeron, por el contrario, ni tensoactivos ni bactericidas, ya que si bien su uso en el remojo es indispensable, es poco probable que produzcan efectos sobre las propiedades del cuero curtido.

A continuación se detallan los productos utilizados:

- a) Preparado enzimático comercial de origen bacteriano, para uso en pH neutro. En lo sucesivo se le designará producto A.
- b) Preparado enzimático comercial para uso en pH ácido. Se le designa como producto B.
- c) Producto de similares características que el anterior, que designaremos producto C.
- d) Afrecho fermentado.
- e) Carbonato de sodio.

3.2 METODO GENERAL

Para cada ensayo se utilizaron 5 pieles, las cuales fueron divididas en mitades a lo largo de la espina inmediatamente antes del tratamiento con el agente correspondiente. Las mitades derechas fueron sometidas a la acción del agente, mientras que las izquierdas fueron tratadas en iguales condiciones de temperatura, tiempo, pH y concentración de los restantes elementos, pero sin agregado del respectivo agente. Mediante este procedimiento se eliminó el efecto de las diferencias naturales existentes entre las pieles individuales. Finalmente, todas las mitades correspondientes a cada ensayo fueron curtidadas en forma conjunta, y luego de secadas y palizonadas fueron extraídas las muestras para analizar.

3.3 DESCRIPCION DE EXPERIENCIAS

Todos los ensayos se llevaron a cabo en batán, utilizando una relación de baño 1:20.

Las pieles fueron primeramente remojadas durante 48 horas en un baño conteniendo un bactericida y 1 g/l de un detergente no iónico, descarnadas, divididas en mitades y sometidas a los respectivos ensayos. (Las condiciones en los ensayos con los productos A, B y C se fijaron de acuerdo con las recomendaciones de los fabricantes correspondientes).

Los ensayos realizados se detallan en la Tabla I.

TABLA I
ENSAYOS REALIZADOS

| ENSAYO | AGENTE | CONCENTRACION | | pH FINAL | DURACION DEL TRATAMIENTO |
|--------|---------------------------------|---------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| | | USADA | TEMPERATURA | | |
| I | A | 0.2 g/l | 35° C | 7.0 | 6 horas |
| II | B | 2 " | 20° C | 3.0 | 24 " |
| III | C | 2 " | 20° C | 3.0 | 24 " |
| IV | Afrecho | 30 " | 35° C | 4.3 | 48 " |
| V | Na ₂ CO ₃ | 0.5 " | 20° C | 9.0 | 24 " |
| VI | Na ₂ CO ₃ | 1 " | 20° C | 9.8 | 24 " |

Una vez completados los tratamientos las pieles fueron nuevamente descarnadas para ser luego piqueladas en un baño compuesto por 50 g/l de sal, 1 g/l de ácido fórmico y 1 g/l de ácido sulfúrico. Los tratamientos II y III se efectuaron, sin embargo, directamente en el piquelado. Las pieles fue-

ron seguidamente curtidas con 12 g/l de sulfato de cromo 33° Sch., utilizando como agente de engrase un aceite sintético sulfoclorado (80% de materia activa), a razón de 5 g/l, permanecieron luego en pila durante 48 horas y fueron finalmente enjuagadas, centrifugadas, secadas y palizonadas.

3.4 ANALISIS

Las muestras para análisis fueron extraídas de la región del crupón, en zonas adyacentes para las correspondientes mitades izquierdas y derechas. Sobre las mismas se determinaron materias grasas totales, óxido de cromo, resistencia a la tracción, resistencia al desgarramiento y resistencia a la rotura de flor, según las correspondientes normas de la IULTCS.

4.0 RESULTADOS

Los promedios de los resultados analíticos obtenidos para cada ensayo se consignan en la Tabla II, donde se exponen para su comparación los valores obtenidos con y sin tratamiento con el agente de remojo correspondiente. Cada serie de datos fue sometida al test de Student, para determinar cuales diferencias, entre los ensayos testigo y con agente de remojo, resultaban estadísticamente significativas. Uno, dos y tres asteriscos indican en la tabla, las diferencias significativas con una probabilidad del 90, 95 y 99% respectivamente.

El tratamiento con los productos enzimáticos favorece la fijación de cromo en el cuero en todos los casos. La explicación a este hecho experimental parece estar dada por el efecto de las enzimas sobre las proteínas interfibrilares coaguladas, y la consiguiente limpieza de la fibra colagénica con liberación de sus sitios activos.

En lo que respecta a las propiedades físico-mecánicas, los resultados no son tan concluyentes, aunque puede señalarse un notorio aumento de los valores en el caso del producto B. En el caso del tratamiento con afrecho (ensayo IV), parece existir también una tendencia al aumento de estas propiedades. Llama la atención el hecho de que el mayor aumento registrado en el contenido de óxido de cromo (32% en el ensayo II, con el producto B), se da en el caso donde se obtiene la más notoria mejoría en las propiedades físico-mecánicas. La mayor absorción de curtiente parece en este caso estar acompañada por un aumento en la reticulación de las fibras de colágeno por parte de los compuestos de cromo, lo cual justificaría la mayor resistencia mecánica. En el caso de los otros productos enzimáticos, el aumento del contenido de cromo no parece ser suficiente para provocar un aumento sustancial de los enlaces entre las fibras.

TABLA II
RESULTADOS ANALITICOS

| ENSAYO | Cr ₂ O ₃ (%) | | Resistencia a la tracción (kg/cm ²) | | | | Resistencia al desgarre (kg/cm) | | | | Lastómetro DLRF (mm) | | | | CLRF (kg.) | | | |
|--------|------------------------------------|------|--|-----|-----|-----|------------------------------------|-----|-----|-----|-------------------------|-------|-----|-----|------------|-----|-----|-----|
| | S/T | C/T | S/T | C/T | S/T | C/T | S/T | C/T | S/T | C/T | S/T | C/T | S/T | C/T | S/T | C/T | S/T | C/T |
| I | 2.59 | 2.85 | 217 | 190 | 133 | 130 | 46 | 45 | 61 | 56 | 8.37 | 9.24 | 13 | 15 | | | | |
| II | 2.25 | 2.98 | 156 | 210 | 132 | 160 | 42 | 47 | 45 | 52 | 10.10 | 10.24 | 17 | 19 | | | | |
| III | 3.60 | 3.85 | 195 | 149 | 121 | 123 | 45 | 42 | 50 | 47 | 10.57 | 10.72 | 15 | 18 | | | | |
| IV | 3.28 | 3.35 | 148 | 152 | 104 | 140 | 38 | 40 | 39 | 46 | 10.41 | 11.53 | 17 | 22 | | | | |
| V | 2.82 | 2.72 | 176 | 187 | 127 | 134 | 40 | 37 | 51 | 59 | 10.73 | 10.29 | 21 | 18 | | | | |
| VI | 2.77 | 2.77 | 212 | 178 | 146 | 135 | 42 | 37 | 49 | 45 | 11.48 | 11.68 | 25 | 21 | | | | |

Notas:

Cr₂O₃ (%): expresado en base seca y desengrasada

⊥ perpendicular al espinazo

≡ : paralelo al espinazo

DLRF: distensión del lastómetro a la rotura de flor

CLRF: carga del lastómetro a la rotura de flor

S/T: Sin tratamiento con el agente correspondiente.

C/T: Con " " " "

(*): diferencia significativa al 90% de probabilidad

(**): diferencia significativa al 95% de probabilidad

(***): diferencia significativa al 99% de probabilidad

Con carácter general, puede indicarse que las mitades tratadas con los agentes enzimáticos produjeron cueros más blandos que sus correspondientes mitades sin tratamiento. Se comprobó también en estos ensayos un aumento de la estirabilidad del cuero, fundamentalmente en el sentido perpendicular al espinazo. Este fenómeno se pudo visualizar ya en el descarnado final, durante el cual las mitades tratadas resultaban más “abiertas” por la máquina de descarnar que las no tratadas. Comparando el tamaño de las mitades luego del palizonado, resultó que las mitades sometidas a los tratamientos enzimáticos eran más anchas que sus correspondientes no tratadas, verificándose así un aumento en la superficie de los cueros. Se constató asimismo una mayor elasticidad en las mitades tratadas, siendo este afecto más notorio también en el sentido transversal al espinazo.

En ninguno de los tratamientos con carbonato de sodio (ensayos V y VI), aparecieron diferencias significativas en las propiedades del cuero, ni diferencias apreciables de tacto o elasticidad, dado lo cual se puede suponer que este producto tiene poco o ningún efecto hidrolizante sobre las proteínas interfibrilares coaguladas. Para verificar su acción desengrasante, se efectuaron análisis de materias grasas en los cueros correspondientes a dichos ensayos, en estado piquelado. Los resultados promediados aparecen en la Tabla III.

T A B L A I I I
MATERIAS GRASAS NATURALES EN
LOS CUEROS PIQUELADOS

| <u>ENSAYO</u> | <u>Sin Tratamiento *</u> | <u>Con Tratamiento*</u> | <u>Variación</u> |
|---------------|--------------------------|-------------------------|------------------|
| V | 25.3 % | 23.8 % | — 5.9 % |
| VI | 20.8 % | 17.7 % | — 14.9 % |

*: Los porcentajes están expresados en base seca.

Los datos obtenidos indican que, en las condiciones estudiadas, el efecto saponificante del carbonato de sodio parece ser sólo superficial.

5.0 CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo demuestran que los agentes de remojo enzimáticos producen una acción de “limpieza” y apertura de las fibras colágenicas, liberando nuevos sitios activos, los cuales durante el curtido pasan a ser ocupados, total o parcialmente, por los complejos de cromo. El aumento en el contenido de curtiente así conseguido, puede llegar a provocar una mejora en la resistencia físico-mecánica del cuero. Al mismo tiempo, al lograrse la eliminación de las proteínas interfibrilares desnaturalizadas, los cueros obtenidos son más blandos y elásticos, y de mayor superficie.

El uso de carbonato de sodio como agente de remojo no parece provocar ningún efecto sobre las propiedades del cuero. De todos modos, el empleo de este producto ofrece la ventaja de provocar un ligero hinchamiento alcalino que facilita la operación de descarnado. Por el contrario, el aumento del pH afloja la lana, por lo cual no es aconsejable en la práctica sobrepasar la concentración de 0.5 g/l.

REFERENCIAS

- 1 — McLaughlin y Theis, JALCA 18, 324 (1923)
- 2 — Yates, J.R. JALCA 60, 712 (1965), JALCA 61, 25 (1966).

MONOGRAFIAS PUBLICADAS

SERIE CUEROS

- 1.— *Estudio de la relación existente entre las cargas de rotura del cuero medidas con el dinamómetro y el lastómetro. R.L. Boccone, J.A. Fontana, G. Kamp. Enero 1977.*
- 2.— *Distribución de propiedades medibles con el lastómetro en cueros softy para calzados. R.L. Boccone, J.A. Fontana, G.Kamp. Febrero 1977.*
- 3.— *Modificaciones en el curtido de cueros bovinos para vestimenta que mejoran la resistencia al desgarro. R.L. Boccone, J. Fontana. Febrero 1979.*
- 4.— *Factores que influyen en la resistencia al desgarro de cueros bovinos para vestimenta. R.L. Boccone, J. Fontana. Marzo 1979.*
- 5.— *Terminación de cueros ovinos con lana. R.L. Boccone, J. Fontana. Agosto 1979.*
- 6.— *Estudio de la influencia de la relación resina-pigmentos sobre propiedades de la terminación. R.L. Boccone, J. Fontana. Setiembre 1979.*
- 7.— *El desengrase de cueros ovinos. R.L. Boccone, J. Fontana, M.Bello. Mayo 1980.*
- 8.— *Influencia de ciertas variables de fabricación en el proceso de pegado de fondos en la fabricación de calzados. J. Fontana, M. Bello, R.L. Boccone. Diciembre 1980.*
- 9.— *Estudios de adherencia de terminaciones: efecto del uso de profundos. R.L. Boccone, J. Fontana, M. Bello. Mayo 1981.*
- 10.— *Estudio de adherencia de terminaciones: efecto de la fijación nitrocelulósica. R.L. Boccone, J. Fontana, M. Bello. Junio 1981.*
- 11.— *Recirculación de baños en la curtición de cueros ovinos con lana. M. Bello, J. Fontana, R.L. Boccone. Agosto 1981.*

**Comisión del Papel - Edición impresa al amparo del Art. 79 de la Ley 13.349
Dep. Legal 176.401/82**

**Imprenta rosgal s.a.
Gral. Urquiza 3090
Teléfono 80 05 29**

LABORATORIO TECNOLÓGICO DEL URUGUAY (LATU)

DIRECCION: GALICIA 1133

TELEFONOS: 98 44 32 y 90 63 86

MONTEVIDEO — URUGUAY
