

Tesis de Posgrado

Aplicación de los taninos sintéticos

Palazzolo, Luis

1948

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Palazzolo, Luis. (1948). Aplicación de los taninos sintéticos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0535_Palazzolo.pdf

Cita tipo Chicago:

Palazzolo, Luis. "Aplicación de los taninos sintéticos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0535_Palazzolo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

"APLICACION DE LOS TANINOS SINTETICOS"

Tesis: 535

Trabajo de Tesis presentado
por: LUIS PALAZZOLO
para optar al título de
Doctor en química

- Año 1948 -

Este modesto trabajo que con tanto entusiasmo he encarado, es el resultado de un intenso aliento que me brindara el Dr. Gini Lacorte, plasmado en los estudios prácticos efectuados en los laboratorios de la Francia Argentina Sociedad Anónima de Curtiembres, cuyas puertas me ofreciera abiertas el Sr. Soulas y de cuyo Jefe de Laboratorios Sr. Eduardo Rodriguez, he aprovechado la gran experiencia y colaboración.

Exprésales a todos ellos mi agradecimiento, atribuyéndoles en justicia lo bueno que el trabajo pueda tener y asignándome lo otro que se disimula con la advertencia de que es el primero.

GENERALIDADES

Para poder traducir con propiedad los tanines sintéticos deberíamos llamarlos "Substancias curtientes artificiales".

En realidad no hay que olvidar que el ilustre maestro alemán Fisher estudiando las substancias curtientes naturales y sus productos de descomposición había llegado a reconstruir por vía inversa substancias químicamente idénticas a los taninos tipo.

Vamos cuáles son las propiedades de las substancias curtientes.

Ante todo son solubles en agua (la mayor parte), son astringentes y tienen el poder de transformar la piel en cuero.

Ahora habría tres maneras de reconstruir dichos cuerpos.

- a) Reconstrucción por síntesis del tanino
- b) Síntesis, partiendo de los ácidos fenol-carbónicos, de substancias con propiedades curtientes.
- c) Sintetizar substancias que, no obstante no tener la composición química parecida a los taninos naturales, tengan un valor práctico en el curtido.

Cabe señalar que la síntesis más antigua fué realizada por H. Shiff en 1873 en la cual hizo reaccionar el exicloruro de Fósforo sobre el ácido fenol-carbónico. La mezcla que obtuvo tenía características curtientes. Shiff la consideró como un éter del ac. fenol-sulfónico.

Según Fisher el tanino sería una combinación etérica de una molécula de glucosa con cinco de ácido gálico.

De las substancias que pueden curtir ha sido estudiada y demostrada la composición de las siguientes: el tanino, el ac. digálico

lico, el ácido elálgico, (leuco elálgico, metaelálgico, ceruleo elálgico...etc.).

Por camino inverso Fisher preparó algunas sustancias muy semejantes en la composición a las sustancias curtientes naturales y las llamó depáidos.

Los depáidos son ésteres de los ácidos fenol-carbónicos en los cuales se han obtenido por unión de un carbóxilo de una molécula con el oxidrilo fenólico de otra; por consiguiente se tiene un cuerpo que al mismo tiempo contiene un radical carbóxilo y un fenol hidróxilo libre que puede por consiguiente reaccionar. De donde, si se unen dos moléculas originarán un didepáido, un tridepáido y sucesivamente cadenas más complicadas.

Como dato citaré que un cuerpo del tipo de los antes dichos: pentagalil glucosa, resultó idéntico al tanino de la nuez de agalla.

Todo lo que precede tiene solamente un interés teórico, pues en el campo industrial las síntesis son de carácter muy distinto.

En el campo industrial y comercial el fin que se persigue es la obtención de sustancias o mezclas que tengan la propiedad de transformar la piel de putrescible a imputrescible (de piel en cuero).

Por otro lado la fabricación de los taninos sintéticos parecidos a los naturales sería de industrialización imposible y tal vez con efectos y rendimientos muy inferiores a los naturales.

Por el contrario, los taninos sintéticos de composición química se parecían a los naturales (fueron descubiertos por Stiasny la primera vez), son hoy día tan numerosos que si bien todos tienen la misma propiedad básica de "curtir", pueden ser elegidos para producir una determinada calidad de cuero, que tenga ciertas características
... diferentes que otras

El fin de mi tesis es determinar y poner en evidencia las propiedades y las ventajas del uso de los taninos sintéticos en el curtido mixto vegetal-sintético.

Los taninos sintéticos se asemejan bajo distintos puntos de vista a los taninos vegetales, efectivamente son: ácidos orgánicos que contienen grupos sulfónicos, son semicoleidales y pasan lentamente a través de membranas semipermeables.

Precipitan todos: la gelatina, los colorantes básicos, el acetato de Pb, dan una coloración violeta con las sales férricas, y tienen algunas otras propiedades comunes.

Se diferencian de los taninos naturales en que tienen azufre en la molécula como grupos sulfónicos, y son todos aromáticos.

COMPOSICION QUIMICA DE LOS DIFERENTES TANINOS SINTETICOS Y PATENTES DE FABRICACION

Podemos reunir los taninos sintéticos en las siguientes categorías:

- a) Ácidos sulfónicos aromáticos
- b) Fenoles, homólogos y derivados
- c) Oxibensoles y derivados
- d) Tricxibensoles y derivados
- e) Quinonas y derivados
- f) Derivados amínicos
- g) Alcoholes aromáticos y sus derivados
- h) Ácidos aromáticos y sus derivados
- i) Productos de condensación de derivados nafténicos
- j) Productos de condensación del antraceno
- k) Productos de condensación con hidrocarburos y núcleos es-

peciales.

- 1) Otros productos varios: resinas ácidas, hidrocarburos, derivados del alquitrán, celulosa, etc.

Ácidos sulfónicos aromáticos

Es la categoría más importante de los taninos sintéticos, la mayoría de las veces son mencionados en las otras categorías con el nombre de su constituyente principal.

Los compuestos aromáticos se pueden fácilmente sulfonar en caliente haciendo una digestión de los mismos con ácido sulfúrico concentrado.

La purificación se puede hacer preparando sus respectivas sales de Ca ó Ba o también de Pb.

Fenoles Homólogos y Derivados

El procedimiento para la sulfonación es muy parecido al anterior; tal vez son más fácilmente sulfonables.

El fenol en frío da el orto ácido, pero en caliente se transforma rápidamente en el para a 110° C.

El cresol con una vez y media su peso de SO_4H_2 a 90° durante 8 a 10 horas, origina el ácido y p. cresol sulfónico.

Se puede decir lo mismo del alfa y el beta naftol, de los que se conocen una serie de derivados, (mono, di, tri, sulfónicos).

Los ácidos fenol sulfónicos formados se pueden condensar (ya que ofrecen gran afinidad) con el aldehído fórmico (Bayer 1872). La reacción es a veces muy violenta lo que obliga a cuidar la temperatura, de lo contrario se suelen producir resinas. Además se pueden usar también otras substancias que tengan un grupo metilénico libre.

En un primer momento no se pudieron usar productos de condensación ya que daban masas plásticas como la bakelita, etc., que eran insolubles y por consiguiente impedían su uso como curtientes, pero Stiasny en el año 1913 consiguió solubilizarlos con el fin de utilizarlos en el curtido, para eso dejaba actuar una molécula de formal sobre dos de ácido sulfónico y cuidando que la temperatura no pasara de los 35° C. (según D.R.P. 291. 457 Badische Anilin Soda Fabrik).

Según el D.R.P. 368.521 de la Chemische Fabriken A.G. se puede proceder a presión ordinaria y a temperatura debajo de los 100° C haciendo actuar los sulfitos ácidos y formal sobre compuestos aromáticos oxidados o sobre sus sales alcalinas. Pueden usarse en lugar de formal, productos que le puedan desarrollar como el bisulfito de aldehído. Esta misma firma tiene dos patentes análogas.

La firma H. Renner & Cía de Hamburgo dice que pueden obtenerse otros tipos de curtientes oxidando los productos sulfonados de condensación de los fenoles o hidrocarburos. Estos productos que contienen grupos "quinona" son solamente en parte solubles en agua, pero pueden ser solubilizados mezclándolos con otros curtientes solubles. aconseja como buenos oxidantes el O₂, H₂O₂, O₃, permanganato, Cr₂O₇Na₂ (Dicromato de Sodio), perborato, ácido nítrico y el Cl₂, sin embargo estos dos últimos pueden introducir en la molécula grupos Cl y NO₂ mientras que el Cr y el Mn dan productos secundarios que también tienen cualidades curtientes.

Oxibenzoles y derivados

La pirocatequina, la resorcina y la hidroquina, todas dan compuestos de sulfonación y se condensan con el formal.

Es interesante citar el caso de la patente N^o 344.035 D.R.P.

de J.R. Eink (Koenigsberg, Alemania) que prepara productos de condensación de la resorcina solubles en agua, mientras que hasta ahora los productos para ser solubles tenían que ser sulfonados luego.

El trioxibenzol y sus derivados no tienen gran importancia práctica ni industrial.

Quinonas y derivados

En estos taninos sintéticos cabe señalar los estudios hechos por el Dr. Neunier, Director de la Escuela de Curtiembres anexa a la Facultad de Química de Lyon. Neunier empleaba la quinona directamente como materia curtiente; de esta forma producía cuero comercial.

Según una patente de fabricación alemana, 206.907, bastan 400 gra. de quinona para curtir en 5 horas 100 kgrs. de tripa.

Además de la quinona pueden también usarse los derivados halogenados, llamados "cloranilos" (tetracloro quinona), hay una firma alemana, la Gerb-und-Farbstoffwerk H. Renner y C.A.G. de Hamburgo que publicó el siguiente artículo; resumen:

Tratando los tetracloroquinona con sales orgánicas e inorgánicas pueden obtenerse soluciones coloidales con poder curtiente. Los cloranilos, de por sí, son insolubles en agua, pero se aplican haciendo unas soluciones coloidales. Para producir la peptización se emplean medios dispersantes como los fenoles o los álcalis, que junto con los cloranilos tienen un buen efecto curtiente. El poder curtiente se aumenta si se emplea una solución debilmente alcalina. Se reducen de este modo ácidos cloranílicos poco solubles en agua que a su vez reaccionan con las porciones de cloranilos que quedan.

La acción se explica así; mediante la acción de los álcalis débiles, los cloranilos forman su respectiva sal de sodio, por ejem-

ple, estas sales son las que actúan peptizando el resto de los cloranilos inatacados.

El curtiente de los cloranilos es mucho mayor que el de la quinona sola y a algunos de sus productos de sustitución; los cueros así obtenidos se distinguen por el tacto y por su mayor peso.

En el mismo artículo, la firma antes nombrada certifica que los cloranilos y sus soluciones pueden ser perfectamente usados en combinación con los taninos naturales en el precurtido como en el curtido mismo.

Derivados amínicos

Por el momento parece que no han alcanzado importancia comercial, pero científicamente tienen su importancia en cuanto que los ac. aril sulfaminoarilsulfónicos y arilsulfoxiaril sulfónicos tienen poder curtiente cuando en su molécula contienen uno o varios grupos sulfo amino o oxisulfónico.

Citaré la patente en el D.R.P. 297187 Sociedad Industria Química de Basilea; Dejando actuar la sal sódica del ácido sulfanílico en solución alcalina sobre el nitro toluol sulfo cloruro y reduciendo luego con Fe y ácido acético el grupo NO_2 se transforma en el compuesto nitrotoluol - sulfamínico; tratando ahora el ácido amidotoluolsulfaminobenzolsulfónico obtenido con el p-toluolsulfocloruro se obtiene una substancia con excelente poder curtiente.

En la misma patente hay una serie de indicaciones para variar las condiciones.

Alcoholes aromáticos y sus derivados

Los alcoholes aromáticos, especialmente aquellos con 2 oxidrilos, tienen un carácter particular, pueden condensarse sin la presencia de agua con los ácidos sulfónicos y sin condensación de formol son capaces de dar productos perfectamente curtientes, (D.R.P.300657)

Esta reacción no sólo son capaces de darla los ácidos mono y disulfónicos y productos fenolico-sulfonados, sino también sus homólogos: los cresoles, xiloles y naftoles.

Todos estos productos tienen que ser llevados a un pH conveniente antes de ser usados, neutralizando para eso con una solución diluida de OHNa , ó NH_3 . En todos los curtidos llevados a cabo con los mencionados productos siempre se ha obtenido disminución del tipo de curtido y colores más claros. El tenor de substancias curtientes de estos productos es según Grasser de 72 a 80 %.

Acidos aromáticos y sus derivados

El ácido salicílico se puede sulfonar fácilmente con SO_4H_2 a temperatura elevada, obteniéndose una masa blanca y perfectamente soluble en agua. Mezolando esta masa con un tercio de su volumen en agua y tratada con formol a 120°C se transforma rápidamente en su producto de condensación.

El líquido obtenido, muy soluble en agua, es de color rojo oscuro, precipita la gelatina y vira al violeta en presencia de sales de Fe.

En soluciones a 3 Bé se tiene en tres días un cuero lleno, suave y de color blanco.

Junto a los homólogos del ac. salicílico hay una patente de fabricación, la U.S.P. 1.344.950 De utsche Koloniale Gerb Farbatoffæ

El resumen de la fabricación es el siguiente:

100 partes del ácido sulfosalicílico se disuelven en 150 partes de SO_4H_2 concentrado, se le agrega lentamente a la temperatura de 50°C . 20 partes de formol al 40 %, se agita hasta que el olor del formol haya desaparecido, dilúyese luego con 200 partes de H_2O y se neutraliza finalmente con ONa o con CO_3Na_2 .

Se obtiene un cuero blanco, suave y delicado.

Productos de condensación de derivados nafténicos

Es la categoría mas importante desde el punto de vista económico comercial.

El producto más simple obtenido por condensación del ácido betanaftalinsulfónico se obtiene calentando a 135°C durante varias horas a la presión de 20 mm. Se tiene así una masa espesa de reacción ácida, que neutralizada parcialmente dá precipitado con la gelatina y con clorhidrato de anilina, pero no dá ninguna coloración con las sales de Fe. Se condensa fácilmente con el formol dando el ácido metanbetanaftalinsulfónico.

El alfa naftol no dá productos importantes, por el contrario, el compuesto beta disuelto a baño maría en ácido sulfúrico se transforma en ácido betanaftol-sulfónico de color obscuro.

Esta solución, cuando se diluye por agregado de formol se aclara, si se vuelve a calentar toma un color rojo obscuro, pero la solución continúa siendo transparente y a precipitar la gelatina.

El cuero que se obtiene posee características análogas al cuero curtido con tanino vegetal.

El empleo técnico de estos productos está protegido por las p.

tentes alemanas N^o 243.693, 293.042, 293.640, 303.640 y de la austriaca; 70.162.

La Badische Anilin & Soda Fabrik en su D.R.P. 318.948 trabaja diferentemente. Cuando se condensa formol (o productos capaces de desarrollarlo), con ácidos sulfónicos de la naftalina (o sus homólogos) se puede sustituir una parte de estos ácidos sulfónicos con la misma naftalina (o sus homólogos), o sea con sus productos de condensación poco solubles e insolubles en agua. Las substancias así obtenidas se sulfonan luego.

Estos productos son muy eficaces para obtener la disolución de los flebafenos.

Una patente importante es la 349.727 de la misma compañía. En esta patente se indica lo siguiente: se calientan los ácidos sulfónicos de hidrocarburos aromáticos a temperatura tan elevada y por tan largo tiempo que los productos que se habían formado antes insolubles, desaparecen reemplazándose por una masa completa y fácilmente soluble en agua.

Si la operación se hace con los cuidados necesarios, los productos que se forman son de color claro, y sus soluciones peptan la gelatina.

Tienen una gran importancia ya sea para el curtido como para la solubilización de los taninos difícilmente solubles como el quebracho.

La fabricación de tales productos puede ser acelerada trabajando con vacío, o usando catalizadores como la alúmina.

En la patente 354.864 de la Elektrochemische Werke Dr. H. Bog

shard y D. Strauss de Bitterfeld se preparan productos de condensación de la naftalina con el ácido glicólico a una presión determinada y a una temperatura de 130-170° C. durante varias horas, en presencia de sustancias ácidas (excluyendo el SO_4H_2).

El ácido glicólico, producto obtenido por la reducción de ácido oxálico, cuesta menos que el formol, y el producto obtenido es una resina artificial, semejante a la colofonia, soluble en disolventes orgánicos.

Esta resina se disuelve luego con SO_4H_2 , obteniéndose un buen curtiente artificial.

La patente Norteamericana N° U.S.P. 1.344.952 indica que se puede obtener un tanino sintético de la manera siguiente. Se clora la naftalina a 80-100° C, luego 100 partes de la dicloronaftalina obtenida se mezclan con 400 partes de SO_4H_2 concentrado (con 20 % de SO_3) y se calientan dos horas a 80-100° C. Se deja enfriar el producto obtenido (perfectamente soluble) hasta 40° C. y se le agregan 20 partes de formol al 40 % diluido con 400 partes de agua, neutralizándose luego con soda cáustica.

En una patente inglesa 146.167 se procede de la siguiente forma: se sulfona primero la naftalina con ácido sulfúrico, se agrega luego el formaldehído y se hace reaccionar después hasta saturación con cloro. Además se puede tratar también el curtiente obtenido según la patente D.R.P. 262.333 con permanganato. También el fenol mezclado con formol se calienta y se lo hace burbujear en la solución aire caliente hasta que el producto se insolubiliza en agua; por otra parte se puede sulfonar una cierta cantidad de fenol o de cresol y condensar con formaldehído, luego se mezclan los dos productos dando una solución coloidal que se hace oxidar con H_2O_2 .

Productos derivados de la condensación del antraceno

En un primer momento se pensó que tuvieran solamente interés teórico, pero últimamente han sido utilizados industrialmente, especialmente el reteno (metil-isopropil-fenantreno) que tiene óptimas cualidades como tanino sintético. La patente de este producto lleva el N^o D.R.P. 290.265. Hoy día es de gran uso.

La condensación de estos derivados del antraceno fué patentada en Alemania por su descubridor Franz Hasler en Volksdorf.

Se pueden usar también los ácidos sulfónicos del antraceno, fenantreno, fluoreno y también del carbasol.

Estos productos sulfonados deben ser previamente decolorados con Cl_2 ó hipoclorito. De esa manera se obtienen cueros muy claros.

Productos semejantes se pueden obtener sulfonando los productos antes mencionados con un ácido clorosulfónico, especialmente en un medio de dilución inerte, como por ejemplo el nitrobenzono a temperatura no demasiado alta.

Producto de condensación de hidrocarburos y núcleos especiales

El difenil y el trifenil metano dan únicamente productos de interés teórico, mientras que el carbasol (difenil-imida) ha sido ya antes mencionado en la patente 290.965.

La preparación de uno de ellos es la siguiente, según la Badische Anilin-soda Fabrik 305.855.

240 partes del ácido 2,5 amidonaftalinsulfónico se transforman en la sal sódica con la cantidad calculada de soda cáustica diluida. Se pone luego en presencia de exceso de Carbonato de calcio.

Se condensa después en solución acuosa con 200 partes de paratoluol-sulfocloruro a 90° C. La solución filtrada y acidificada con ácido sulfúrico se vuelve a filtrar por el sulfato de calcio.

Como compuestos hidroaromáticos pueden usarse: compuestos del benceno, de la naftalina o de productos de sustitución metílicos, a mínicos, nitrosos, y oxidrílicos.

También se pueden emplear ácidos oxicarbénicos: láctico, glicólico, salicílico, y sus respectivos anhídridos y lactonas.

Como elementos condensantes: SO_4H_2 , HCl , SO_3Na_2 , Cl_3Al .

Si en la condensación no hay grupos sulfónicos, los productos se solubilizan por una ulterior sulfonación; lógicamente que usando sulfúrico, los productos son inmediatamente solubilizados.

La patente 360.593, obtiene un tanino sintético a partir de los siguientes compuestos: 17 kgrs. de ciclohexano, 14 kgrs. de ácido salicílico y 25 kgrs. de ácido sulfúrico concentrado se mezclan a 100° C. durante 14 horas. Las características del cuero son: suave y claro.

Productos varios: resinas, hidrocarburos, derivados del alquitrán, etc

En este capítulo están agrupados todos los demás taninos sintéticos que he podido conocer mediante la bibliografía.

La Chemische Fabriken Worms A.G. reúne componentes aromáticos que contienen grupos ácidos con curtientes vegetales, o también compuestos alifáticos solubles en agua con curtientes vegetales, razón por la cual se pueden considerar como curtientes mixtos: sintético-vegetales.

Por ejemplo: se calienta una mezcla de ácido fenol sulfónico con tanino y formol, o también calentando una mezcla de sales de Ba-

rio del ácido cresol-sulfónico con tanino y formol, acidificando luego el producto frío.

Lo mismo se puede obtener mezclando: ácido naftalin-sulfónico, tanino y formol. Se puede calentar una mezcla de naftalina y fenol con ácido sulfúrico y luego con formol, el producto obtenido se calienta posteriormente con formol y tanino.

La patente inglesa de la firma Renner trata de la resina cumarona en la siguiente forma:

1) Una mezcla de resina cumarona con fenoles mono ó polivalentes, se sulfona con o sin agregado de formol, o también la resina cumarona sulfonada se condensa con fenoles (mono o poli) con o sin agregado de formol.

2) Se puede condensar la cumarona sulfonada con las resinas obtenidas por condensación alcalina de fenol con formol.

3) La cumarona o sus sulfuácidos se condensa con hidrocarburos aromáticos heterocíclicos o también con las resinas ácidas obtenidas de la refinación de los aceites minerales o de los aceites de alquitrán.

4) Se condensa por medio de SO_4H_2 la cumarona que contiene también indeno, se sulfona y se condensa con o sin agregado de formol.

5) El producto sulfonado (o no) según (4) viene de nuevo condensado junto al fenol con o sin formol o también con los productos Nº (1), (2) y (3).

6) Los productos obtenidos en lo antedicho, se transforman ulteriormente por oxidación en cuerpos quinónicos. La oxidación se puede llevar a cabo con O_3 , H_2O_2 , dicromato de potasio, permanganato o persulfato.

Por ejemplo: se calienta una mezcla de: resina, cumarona, fe-

mol, formol y ácido sulfúrico y después se trata con dicromato.

Todos estos taninos deben ser neutralizados con álcalis antes de ser usados como curtientes.

Según la firma Renner, en la patente 146.180 utiliza resinas ácidas de las refinerías de petróleo; se dejan transformar en productos curtientes por cuanto vienen mezclados con un hidrocarburo (nafalina) en cantidades correspondientes al contenido en ácido sulfúrico de la resina. Luego se calienta hasta que se obtenga un producto sulfonado soluble en agua.

Para ayudar la condensación puede agregarse el formol, acetona y oxiclóruo de fósforo. Según la patente inglesa 146.181 de la misma firma; la resina ácida y el alquitrán ácido de las refinerías de aceites minerales se trata con cromato de sodio, potasio o bario, en la cantidad equivalente del SO_4H_2 presente.

Según la 146.182, siempre de la Renner, se tratan con cromatos, dicromatos o ácido crómico la resina ácida o el alquitrán ácido, por la cual se obtienen cuerpos con características quinónicas que contienen cromo, queda por consiguiente para neutralizar la cantidad de ácido sulfúrico que hubiese quedado libre.

La misma firma en otra patente (354.165), muy interesante, utiliza los productos de resinificación de los ácidos anteriores, destilados a presión reducida, y con el agregado de fenoles; pudiéndosele agregar posteriormente o no, aceites minerales o hidrocarburos.

Lógicamente estos productos tienen la ventaja de ser también "nutrición".

El Doctor Cassaburi en su libro "Tannini Sintetici" escribe que el Doctor Grasse hizo una cantidad de estos experimentos con los taninos sintéticos, y sobre todo empleando el ácido fenol sulfónico

en distintas proporciones.

Grasser obtuvo algunos resultados interesantes de los cuales voy a copiar algunos:

1) Un pedazo de piel, puesto en una solución de ácido fenol sulfónico (no del todo neutralizada) a 6 Bé, después de 16 horas fué completamente atravesada. Se empleó luego un líquido de extracto de quebracho y castaño a 12 Bé y la piel en dos días fué completamente curtida.

2) Empleando contemporáneamente una mezcla de ácido fenolsulfónico y extracto de quebracho a 7 Bé permitió curtir un pedazo de piel en dos días.

3) Una mezcla de tres partes de ácido fenolsulfónico y una de formol diluída a 3 Bé, en 16 horas atraviesa la piel, y en dos días curte ayudado con un poco de extracto de quebracho y castaño.

Como éstos hay muchos ejemplos, pero todos ellos demuestran que se puede muy bien obtener cuero comercial a partir de mezcla compuesta, teniendo siempre cuidado de que el formol no precipite los taninos vegetales.

He he encontrado ni detalles de experimentos, ni datos de análisis, de manera que no se pueden sacar mayores conclusiones.

En el D.P.R. 335.122 de la Deutsche Kolonialen Gerb und Farbstoff Gessel, en Karlsruhe, se modifican las patentes 293.640; 294.825; 313.523 de la misma firma; con las cuales venían defendidas las condensaciones de los sulfoácidos de la naftalina o de la gmido naftalina con formol. En esta nueva patente la condensación de las antedichas substancias se produce directamente en presencia de la piel durante el curtido. La piel actúa como condensante, ya que aquí la temperatura no es elevada; o sea a temperatura ambiente; de

otra forma se debería verificar en caliente.

La operación se lleva a cabo en la forma siguiente: se sumerge la piel en una solución de sulfoácidos, removiendo por algún tiempo, luego se agrega formalina dejando la piel dentro del baño hasta que el curtido está terminado. Si se tiene interés en algún momento en hacer hinchar la piel basta agregar en ese momento un poco de ácido.

En el caso de los sulfoácidos poco solubles se utilizan las sales correspondientes de Na, se agitan las pieles por un tiempo en la solución de las mismas sales, se agrega la formalina necesaria y después de algún tiempo la cantidad de ácido acético equivalente a la sal sódica. Como ya dije anteriormente, estos métodos pueden ser utilizados conjuntamente con las soluciones de taninos vegetales; por ejemplo, con el fin de reforzar las soluciones curtientes para la obtención de cueros más claros, agréganse a los taninos sintéticos, taninos naturales en solución.

-----000000000000-----

PARTE TECNICA

Es conveniente dividir los taninos sintéticos o mejor dicho artificiales en dos grandes clases: I y II.

En la clase I se comprenden todos aquellos que son compuestos puramente orgánicos, indiferentemente si son derivados de la naftalina, quinonas, cresoles, etc., con tal que sean orgánicos.

En la II, se comprenden aquellos taninos sintéticos que compo- nense de compuestos orgánicos combinados por lo menos con radicales inorgánicos; como por ejemplo Cr, Al, Fe, etc.

Muchas veces es posible poder transformar un tanino de la clase I en uno de la clase II, mientras que resultaría difícil (industrialmente imposible), el pasar del II al I.

Generalidades sobre taninos de la clase I

En todos los casos se trata de compuestos químicos bien definidos, con grupos moleculares conocidos, pero ciertamente de peso molecular inferior a las sustancias curtientes naturales.

Justamente por la composición distinta que tienen, presentan cualidades específicas.

En primer lugar tienen que ser usados con mucha cautela pues son muy ácidos y muy sensibles a los álcalis. Por consiguiente es necesario que las pieles sean libres de álcalis, de manera que al querer hacer uso en un momento determinado de los taninos artificiales hay que tener muy en cuenta el pH de la tripa.

En segundo lugar, la acidez generalmente fuerte de tales curtientes artificiales, limita el empleo de soluciones diluídas, o sea soluciones con bajo % de tanino. De manera que, para los taninos ar-

tificiales ordinarios no será conveniente usar baños mayores de 3 a 4 Bé.

En tercer lugar la acidez puede ser, digamos balanceada, por agregado de soda o sal y en esto los taninos artificiales se asemejan a las sales de Cr ó de Al (como es natural, tratándose de substancias ácidas de composición definida). Es interesante hacer notar lo siguiente: un agregado de soda disminuye la acidez pero baja al mismo tiempo el poder curtiente del tanino mismo, mientras que el agregado de sal produce un efecto muy semejante al pikle y hace atravesar más rápidamente la piel produciendo un cuero muy suave.

El comportamiento con la soda es muy semejante a la de los taninos ordinarios, ya que estos no pueden actuar si están en solución alcalina.

Una solución caliente de tanino de quebracho, conteniendo taninos difícilmente solubles en frío, cuando se enfríe abandonará las substancias difícilmente solubles y cuando se pongan en contacto con la piel, ésta (podemos decir) elige y absorbe los taninos más solubles; el mismo fenómeno, pero por otra causa, se produce cuando la piel se pone en presencia de las sales de Cr fuertemente básicos; ella elige una sal más ácida y el residuo, siendo demasiado básico, precipita.

pero agregando un ácido a la solución turbia el ppdo se disolverá rápidamente; mientras que si agregamos un ácido a una solución turbia de taninos ordinarios, probablemente la veríamos enturbiarse más.

Si nosotros agregamos a esta solución turbia de taninos ordinarios, un tanino artificial, veríamos inmediatamente como la solución aclararía.

Esto se explica porque los taninos sintéticos tienen la pro-

riedad de disolver taninos difícilmente solubles.

De esta manera se puede, agregando en las últimas piletas (o en fulon) los taninos sintéticos, trabajar sin precipitado, y con mayor ventaja económica.

En 4º lugar no es conveniente, en general, aumentar demasiado los porcentajes de tanino sintético empleado. Ante todo porque con soluciones concentradas es posible solubilizar completamente el cuero, y por consiguiente en soluciones diluidas se puede correr el mismo peligro, ya que la gelatina aunque en pequeñas proporciones es atacada, por lo que se rebaja el rendimiento; después, porque si se usa el tanino sintético en el precurtido se puede engañar fácilmente pues la piel puede aparecer atravesada pero no curtida.

En 5º lugar, tratándose de sustancias de peso molecular no muy elevado no se le puede pedir aumento de peso al cuero terminado. Lógicamente, en el mercado los cueros se venden por peso y los curtidores son en este caso reacios al uso de los taninos sintéticos, ya que, económicamente, no les conviene aunque la calidad del cuero es muy superior con los artificiales. Hoy día casi todos los curtidores de pieles lo usan, ya que en el precio de venta tienen un margen suficiente como para no impedir su uso. El rendimiento depende de:

- 1) La mejor conservación de la sustancia, piel en las operaciones precedentes al curtido (precurtido)

- 2) El peso de las sustancias que en el momento de la combinación química de la piel con el curtiente reaccionan con la piel misma.

- 3) Por último de la cantidad en exceso de las sustancias curtientes que una piel puede absorber, entre las fibras de la misma originando tejidos más sólidos y firmes. Lógicamente que si en el

momento 2) y 3), tenemos en lugar de taninos vegetales los sintéticos, la piel absorberá un peso molecular menor, ya que el colágeno en lugar de combinarse con el tanino vegetal se combina con sustancias de peso molecular más pequeño.

Por qué es vacía (como dicen los curtidores) una piel al cromo?

Por que es liviana. Primero, la molécula de Cr que se combina con el mismo peso de sustancia piel, como hacen los taninos, es muy liviana, y en segundo lugar, por que no hay depósitos entre las fibras.

De todo esto se puede deducir que, curtiendo con tanino sintético no podremos obtener gran rendimiento en peso.

En este último sentido, queriendo obtener el rendimiento en peso y no abandonar los taninos artificiales, podrán usarse los curtidos mixtos y combinados. Efectivamente se podrá usar con éxito taninos vegetales pesados como: Vallonea, Mirabolanos, o taninos difícilmente solubles como el quebracho crudo, y podrá de esta manera aprovecharse todo el tanino. Es interesante destacar que muchas veces no teniendo cuidado suficiente, un tercio del porcentaje de tanino puede ser perdido por insolubilización. Pero, el agregado de un tanino sintético tanto en el precurtido como en el curtido, compensa tanto el gasto como el menor rendimiento, ya que regula admirablemente la acidez, y luego hincha el cuero haciéndolo lógicamente aumentar el rendimiento sin necesidad de aumentar la cantidad de taninos ya puesta, pues hace absorber más fácilmente el tanino que está en el fulón.

Resumiendo podemos decir que los taninos sintéticos de la clase A son muy buenos e indicados para precurtidos y curtidos, solos o combinados con los otros curtientes, en primer lugar como refuerzo en

el precurtido y en el segundo para dar un buen color, como blanqueante y luego como curtiente.

Generalidades de los taninos sintéticos de la clase segunda

Los taninos sintéticos de la clase II se comportan de manera diferente a los de la clase I y ofrecen un gran número de posibilidades.

Ellos tienen la posibilidad de actuar como curtientes vegetales o minerales, y según el empleo se pueden producir grandes cantidades distintas de cueros (distintas en calidad). Sin embargo el ténor de curtiente es siempre modesto, no pasando de 3 % sobre el peso del mismo curtiente; pero el 3 % antedicho puede, neutralizando la acidez, dar al cuero cualidades propias.

En un tanino artificial de la clase II se tienen por ejemplo: la sal de Cromo de un ácido sulfoorgánico; o sea que estamos en presencia de una sal coloidal y por consiguiente el éxito dependerá de la difusibilidad de ésta entre los tejidos de la piel.

Trabajando con una solución relativamente concentrada el complejo cromoorgánico atravesará la piel en una cierta forma; pero trabajando en una solución diluida los dos componentes del complejo serán absorbidos en forma muy distinta por la piel, y por consiguiente se podrá de alguna manera hacer actuar mayor proporción de uno con respecto al otro, según el objeto deseado.

Veamos una diferencia importante; con tanino de la clase I no se puede trabajar en solución concentrada, mientras que con uno de la clase II en muchos casos es imprescindible.

Un tanino de la clase I mal usado puede destruir substancia dérmica; uno de la clase II no, por que inmediatamente es fijado por

el radical inorgánico y por consiguiente se reduce la acidez y no puede haber destrucción.

Además el curtido es más completo por que los dos radicales se complementan recíprocamente.

El radical inorgánico, en nuestro caso Cr, si bien contenido en pequeña cantidad, ayuda muchísimo a curtir el cuero dándole aquella insolubilidad característica y necesaria para la transformación de la piel en cuero que el curtido vegetal dá con gran exceso y que el curtido artificial dá en medida mucho menor; mientras el radical orgánico artificial dá al cuero aquellas cualidades del cuero vegetal que son deseadas, y que el Cromo no podría darlas.

"La Regia Stazione Sperimentale per l'Industria delle pelli" Napoli, demostró que el rendimiento se conserva o puede ser aumentado

Para terminar vamos a nombrar algunos de los taninos artificiales de la clase II.

Taneseo

Tanino patente: 368.521 de la Ch. Fabr. Worms.

Corinal

Patentes Renner (de estos no se conocen todavía ningunos, ya que no están puestos todavía en el comercio)

Taneseo:

Tanino sintético especial por su composición es preparado con patente de la E. Stickelberger & Co. A.G. de Basilea.

Es un tanino intermedio entre los sintéticos ordinarios y los preparados al cromo; en realidad es una sal crómica de un derivado de la naftalina, (derivado que de por sí es curtiente)

En el comercio se vende en solución, tiene el aspecto de un líquido denso obscuro a 28 Bé. En polvo tiene un color rojo obscuro,

y es muy soluble en agua tibia.

Es interesante hacer notar que el tanesco no se puede analizar según el conocido método de la Asociación Químicos de la Industria del cuero. Primero no demostraría más de 12 a 14 % de sustancias tánicas o sea curtientes y 17 % a 20 % no curtientes. Segundo, dada la presencia del Cr. y del tanino sintético, este método oficial que es típico del análisis de los taninos vegetales, no podrá ser aplicado en el tanesco.

En efecto, si se analizara una simple solución de curtido al cromo con el mismo tipo de análisis no daría resultado, y sin embargo es notorio en todo el mundo que la solución de sales básicas de Cromo dan un óptimo curtido.

Además está demostrado que 33 kgre. de tanesco a 25 Bé producen los mismos efectos que 100 kgrs. de curtiente vegetal.

O sea a razón de; uno de tanesco equivale a 3 partes de extracto curtiente a 25 Bé.

En una publicación del Prof. Paessler de Freiberg se obtuvieron las siguientes observaciones sobre el Corinal.

Corinal:

Es un tanino sintético de manufactura suiza según las patentes 78.282 y 78.797, y 69.139 de la Chemische Fabriken Worms de Francoforte; sus características son: líquido denso obscuro, contiene sales de aluminio de los ácidos sulfónicos curtientes.

Se obtiene por condensación de formol sobre los aceites de alquitrán previamente sulfonados o de sus derivados oxidrilados.

Densidad 33 Bé soluble en agua tibia. A 1 Bé dá vestigios de insoluble. El corinal precipita también la solución de gelatina.

Con acetato de Fe dá un débil precipitado obscuro NH_3 , soda y

potasa no dá precipitado de hidróxido de Al como podría esperarse.

Las substancias minerales contenidas en el Corinal son 10, 8 % de la cuales 3,2 % O_3Al_2 y el resto SO_4Na_2 . No contienen ácido sulfúrico libre.

Por otra parte el análisis con método de filtro arrojó los siguientes resultados: substancias curtientes 28, 1 %; no curtientes solubles 13 %; insolubles 2,8 %; Agua 55 % (total 100 %).

Las substancias no solubles contienen 5,2 % substancias minerales de las cuales 1,8 % es O_3Al_2 .

Estas notas son de Passler: Collegium 1919 page 19.

Agrego una tabla que representa la descomposición de los taninos (Grasser) (Synthetic Tannins page 34)

Pirogalol				
Ac. Melanogálico	destilación seca	<u>TANINO</u>	destilación polvo de Zn	Difenilmetano
Ac. carbónico				
			Pirocatequina	Catequina
Alizarina	Analgrama de sodio	<u>Ac. Gálico</u>	Destilación polvo de Zn	Antraceno
				destil. polvo de Zn
Galoflavina	oxid. alcalina		SO_4H_2	Ac. Rufigálico (exaxiantraquinona)
Ac. Ceruleocelágico		<u>Ac. Elágico</u>		
	destil. polvo de Zn			
Fluoreno		<u>Ac. Luteocelágico</u>		
				<u>(GRASSER)</u>

VENTAJAS DE LOS TANINOS SINTÉTICOS

El primer tanino sintético fabricado industrialmente fué puesto en el comercio en 1910.

Su aparición fué en aquel entonces una sensación, justificada por otra parte, por que significaba que la ciencia estaba en camino de descubrir una substancia curtiente capaz de reemplazar los taninos vegetales. Esa substancia era el Meradol D (ácido dicresilmetandisulfónico) patentada por la Badische Anilin Soda Fabrik.

Encontrado el camino, inmediatamente luego se introdujo en el mercado muchas otras clases de productos análogos, con propiedades específicas, cuyos nombres de batalla son los siguientes: Meradol ND, Ordoval, Ewol, Tannant F., Tanigan, etc. Actualmente existe una variedad enorme de estos productos que poseen usos específicos dentro de la industria del cuero.

Mediante la introducción de los taninos sintéticos en la práctica, y sus propiedades ya conocidas por las patentes, mediante numerosos ensayos en gran escala industrial, han podido surgir nuevas series de procedimientos en los cuales el empleo de taninos sintéticos ha ofrecido muy buenos adelantos.

En un primer momento los viejos curtidores no se querían adherir al nuevo y muy interesante sistema de curtido sintético, prefiriendo los viejos métodos de trabajo, pero no tardaron (sobre todo en Europa) en comprender día a día más las ventajas de los taninos sintéticos; hoy en todas las curtiembres son conocidos y aplicados.

Veamos a grandes rasgos cuáles son las ventajas que resultan por el empleo de estos taninos.

1) Supresión del levantamiento de la piel

Cuando una piel en tripa es tratada directamente con una fuerte solución de taninos sintéticos no sufre la piel ningún levantamiento (de la flor), la penetración es rápida y regular, así como el mismo curtido.

Esta magnífica propiedad de los taninos sintéticos es también conservada cuando en lugar de usarlos solos, se usan en combinación con tanantes vegetales; resulta por consiguiente que el empleo combinado de los taninos antedichos, permite descartar prácticamente el riesgo de la "crispación" de la flor.

Se entiende por crispación de la flor el fenómeno que se produce sobre la misma cuando ésta se pone en contacto con soluciones concentradas de curtientes vegetales sin haber pasado por un período de precurtido, siendo la solución curtiembre muy astringente.

2) Economía de tiempo

Soluciones de taninos sintéticos relativamente concentradas están en condiciones de poder acelerar el proceso del curtido, y particularmente el precurtido. A una economía de piletas para curtido se agrega una disminución considerable del tiempo de curtido, y un cuero mejorado.

3) Economía de tanino

Los taninos sintéticos tienen además la propiedad de solubilizar fracciones de taninos insolubles, o difícilmente solubles, del quebracho, propiedad resultante de un proceso físico-químico.

Estos taninos insolubles se mantienen en suspensión es un estado de fina división sin que su composición química pueda variar. Hago esta aclaración, pues existe otro método de solubilización de taninos conocido como; Sulfitación. En este proceso la molécula de tanino es modificada químicamente y la propiedad de aumentar de peso al cuero se halla muy disminuída. Contrariamente sucede con el uso de los taninos sintéticos mediante los cuales las soluciones tanantes y los taninos insolubles en suspensión no pierden la antedicha propiedad.

Es interesante en este caso citar que el tanino que mejor se amolda para los curtidos combinados, es el quebracho.

4) Supresión de precipitados

Experiencias de laboratorio nos han conducido a afirmar que el poder de dispersión de los taninos sintéticos permite disminuir la formación tan engorrosa de precipitados en el fondo de las piletas. Propiedad de gran importancia en las curtiembres.

5) Resistencia a las acciones fermentativas de los mohos en los extractos

Es importante citar la propiedad que tienen los taninos sintéticos de impedir (hasta cierto punto) la formación de mohos en la superficie de las soluciones concentradas de extractos tánicos, pues los taninos sintéticos poseen una cierta función fungicida. De esta manera se reduce mucho la pérdida de taninos en las soluciones por descomposición de agentes biológicos.

6) Color de los cueros tratados con "Sintan"

La influencia de estos taninos no se limita solamente al curtido, sino que se ejerce también de una manera apreciable sobre las cualidades exteriores del cuero producido. El color resultante es mucho más claro. Se aprovecha justamente esta propiedad para blanquear los cueros de curtido vegetal que generalmente pueden sufrir fuertes acciones oxidantes que oscurecen los cueros. Además, los extractos de quebracho cuando su pH es mayor que 6, aumenta su tenor en color rojo, mientras que a pH menor que 7 aumenta los tenores correspondientes al color amarillo.

7) Buena resistencia a la tracción, rendimiento satisfactorio

La resistencia es sin duda mejorada por el empleo de los taninos sintéticos. El rendimiento se modifica favorablemente en cuanto que se obtiene la disolución de los flobafenos (taninos insolubles).

Se ha observado que los cueros así obtenidos acentúan la capacidad de absorción de grasa, pueden sin parecer excesivamente grasos, absorber una cantidad grande de la misma.

Otras características que se encuentran como diferencias entre los cueros curtidos, digamos sintéticamente, son cualidades apreciables al tacto, por ejemplo: cuero liso, suave, pastoso, maleable, etc. Muchos de estos efectos son también obtenidos mediante los curtidos mixtos o combinados.

DIRECTIVAS GENERALES PARA EL CURTIDO CON TANINOS SINTÉTICOS

El avance de un curtido mediante taninos sintéticos puros se puede controlar mediante una solución de Indigotina (1:1000).

Si se pone esta solución en contacto con un corte fresco de la piel, las partículas no curtidas aparecerán después de lavadas, coloreadas; mientras que las curtidas se colorean muy poco o prácticamente nada.

Para ciertos tipos de taninos sintéticos puede al efecto usarse también una solución de alumbre de Fe amoniacal al 10 %, en esa reacción aparecerán coloreadas las partículas curtidas (combinación de grupos fenólicos con Fe^3).

Las propiedades más importantes de estos taninos sintéticos son utilizadas con el máximo de ventaja en el empleo conjugado con los taninos vegetales o con los de cromo.

En el curtido vegetal estos taninos sintéticos pueden ser utilizados para la fabricación de cualquier clase de cueros.

En los casos en que los taninos sintéticos se usan para la primera parte del curtido es necesario extremar precauciones en forma de no dejar en contacto la piel en tripa conteniendo restos de cal con los mismos, pues se pueden originar reacciones secundarias con la cal muy perjudiciales para la calidad resultante del cuero.

Al finalizar el curtido es conveniente enjuagar los cueros con abundante agua de manera de arrastrar el tanino no fijado.

Los autores norteamericanos aconsejan el uso de los taninos sintéticos en casi todas las fases del curtido de pieles livianas; y en la fabricación de cueros pesados y suelas. Los taninos sintéticos serán usados de preferencia en aquellas operaciones donde el

cuero es atravesado por ciertas soluciones o también para la terminación del mismo.

En todas las primeras fases del curtido, ejemplo, en el hinchamiento, un agregado de tanino sintético no es indicado, pues a consecuencia de su rápido curtido se opone al hinchamiento.

En la nutrición de cueros curtidos, empleando el sistema combinado es conveniente evitar el empleo de aceites grasos alcalinos, o sea, aquellos que tienen una adición de jabón o borax; se obtendrán mejores resultados usando grasas y aceites sulfonados, tales como: aceite de pata sulfonado o aceites de pescado sulfonado separadamente o como vehículo de emulsión.

POSIBILIDAD DE EMPLEO DE LOS TANINOS SINTÉTICOS EN LA FABRICACION DE CUEROS DE CURTIDO VEGETAL

En la fabricación de cueros curtidos al vegetal, se puede, según el tipo de cuero y las circunstancias especiales y locales (pilas, etc) adoptar dos métodos de operación diferentes para el empleo conjugado de los taninos sintéticos.

Se pueden utilizar los taninos sintéticos solos o sino mezclados con soluciones de extractos vegetales.

Los taninos sintéticos pueden ser empleados para un precurtido o en un proceso intermediario, o también como blanqueador en ciertas circunstancias especiales.

Precurtido con taninos sintéticos

En este caso las pieles en tripa deberán ser bien desencaladas. Para poder asegurarse de la corrección de dicha operación se procede en la siguiente forma: se hace un corte en la piel y después

de haberse interpuesto un papel de tornasel se comprime un poco, no deberá azularse; el ensayo de la fonolftaleína no es suficiente.

En el caso de que el decalado no fuera suficiente es muy conveniente piquelar las pieles para hacer desaparecer los últimos restos de cal.

La cantidad de taninos sintéticos que se podrá emplear depende naturalmente de la calidad del cuero resultante, pero en general, para cuero liviano de 3 a 4 %. Es muy conveniente ante todo fulonar (operación que consiste en hacer girar los cueros en un batán) algunos minutos las pieles en tripa con un poco de solución salina al 2 ó 3 %, inmediatamente se le agregan los sintéticos; para los cueros pesados la cantidad se eleva a 6 - 8 %. La cantidad necesaria de líquido es 80-100 %.

Después del precurtido se curten los cueros, sin enjuagar, en una solución que varía entre 4 y 6 Bé.

Para terminar el curtido es conveniente utilizar un extracto de quebracho medianamente sulfitado u otro extracto vegetal apropiado.

En los casos de cueros de flor muy delicada, para evitar una posible crispación se suspenden las pieles en tripa precurtidas con tanino sintético, en una solución de extracto vegetal a 2 - 3 % para terminar el curtido al fulón.

Los taninos sintéticos en el resurtido y en el blanqueo.

Se puede, en estas dos operaciones, reemplazar para cueros livianos, en parte o en su totalidad, el sumáque por taninos sintéticos. A tal efecto, las pieles son sumergidas durante algunas horas en una solución 3 a 5 Bé de sintéticos. Al mismo tiempo que se opera un

blanqueo se produce un recurtido que es muy conveniente para darle buenas cualidades al cuero.

En la elección de buenos taninos sintéticos se pueden obtener cueros tan suaves al tacto como los obtenidos con sumáque.

Para el blanqueo de otros cueros se utilizan también con ventaja; se sumergen brevemente los cueros en una cuba con solución de tanino sintético de 6 a 10 Bé, eventualmente tibia, enjugando luego con una corta inmersión en agua o en una solución débil de un curtido. Los cueros, luego, son tomados para darles una nutrición a base de aceites de pata sulfonados o sulfericinato de sodio.

-----000000000000-----

PARTE EXPERIMENTAL

La parte práctica consiste en el curtido de varios cueros, todos en las mismas condiciones, vale decir, que hayan salido del pre-curtido y todos con el mismo tratamiento.

Las experiencias se realizarán con muestras de becerre, que han sufrido los procesos de ribera (conjunto de operaciones mediante las cuales se prepara la piel para la operación del curtido propiamente dicho) y que han sido descalcados por medio de enzimas proteolíticas.

Los cueros serán curtidos con:

a) Extracto de quebracho solamente, a distintas densidades, a saber: 3° B6, 8° B6, 12° B6; de cada una se anotará el tiempo de curtido, se analizarán las soluciones de tanino primeramente y luego se efectuarán los ensayos industriales más importantes de las distintas muestras de cuero así obtenidas.

b) Extracto de quebracho y tanino sintético, usándose 2 %, 5 %, 10 % de los distintos taninos sintéticos. Como en a) se harán los análisis de las soluciones curtientes y luego los análisis físico-químicos de los cueros obtenidos.

c) Taninos sintéticos solamente, con soluciones de las siguientes concentraciones: 3 y 8 B6.

d) Los porcentajes indicados se refieren al peso de los cueros en "tripa".

Los análisis de las soluciones de taninos se hicieron de acuerdo a la técnica para materias curtientes vegetales. Como guía para éstos análisis se adoptó la técnica que aconseja el Doctor Meunier, Profesor de la Facultad de Química y Director de la Escuela de Curtiduría de Lyon, en su libro "La Tannerie" que es el método inter-

nacional y oficial de análisis de tanino de la Sociedad Internacional de Químicos de la Industria del Cuero. Para finalizar la parte experimental se exponen las conclusiones a que hemos llegado en base a los resultados obtenidos e indicados en los cuadros que acompañan ésta tesis.

Para los análisis de las soluciones se consultaron Villavechia y artículos de la revista "Le cuir Technique" y "Le Tannerie" de Meunier.

Preparación de la solución para análisis

Se tendrá que emplear una cantidad de substancia tal que se obtenga una solución que contiene 4 grs. de materia curtiente absorbible por el polvo de piel por litro.

En todos los casos esa cantidad no deberá ser inferior a 3,75 grms., ni superior a 4,25 grms.

Si el resultado del análisis demostrara cantidades no comprendidas dentro de esos límites, se tendrá que repetir la preparación de la solución y del análisis.

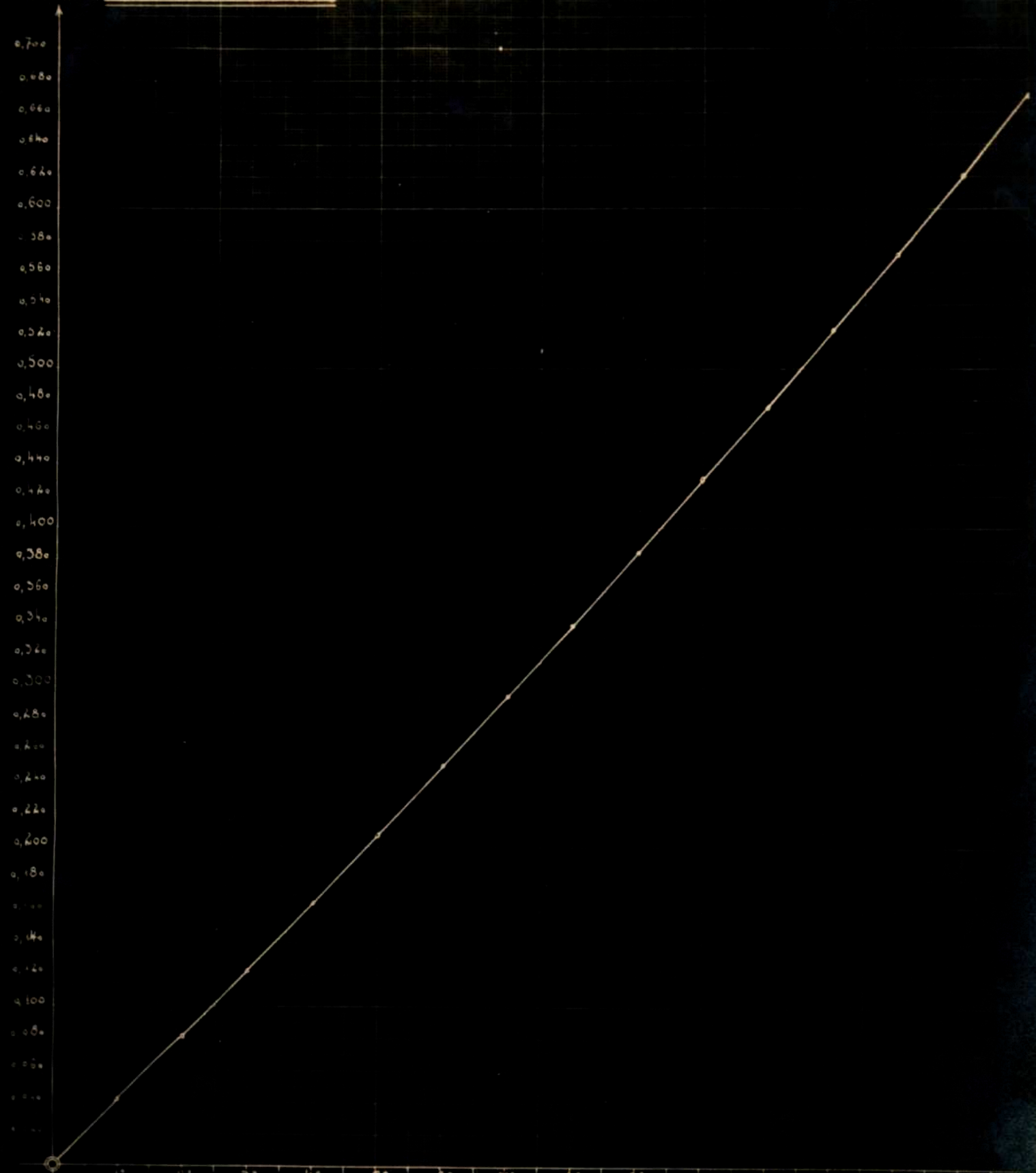
La pesada de las substancias a emplear para la preparación de la solución analítica se tendrá que hacer con balanza de precisión con un error de 0,002 grms.

Datos exactos de análisis ya hechos para cada tanino se pueden ver en la pág. 478 de "Le tannerie" L. Meunier y también en Villavechia.

En nuestro caso la preparación para la solución de análisis fué preparada a partir de una solución de tanino a 3° Bé (con ayuda de un gráfico realizado empíricamente ad hoc.

Y a 15°C. por litro de solución a las distintas

Hg. extracto a 25° B_e
densidad es. n



Fórmula empleada para construir la curva:

$$\frac{P. esp. - 1}{0,17319} = \text{Hgrs de extracto a } 25^{\circ} B_e \text{ en l. de solución}$$

Los grados Baumé están calculados según la fórmula:

$$B = \frac{144,52}{111,52 - n}$$
 donde n = peso específico en grados Baumé

Handwritten signature

SOLUCIONES DE EXTRACTO DE QUEBRACHO BISULFITADO

Fórmulas para
el cálculo de las curvas:

Curva —————

$$y = 0,0267 \frac{(4,2095 - P. esp.)}{P. esp. - 1}$$

Curva —————

$$y = 10 \frac{\text{decimales del P. esp.}}{2095}$$

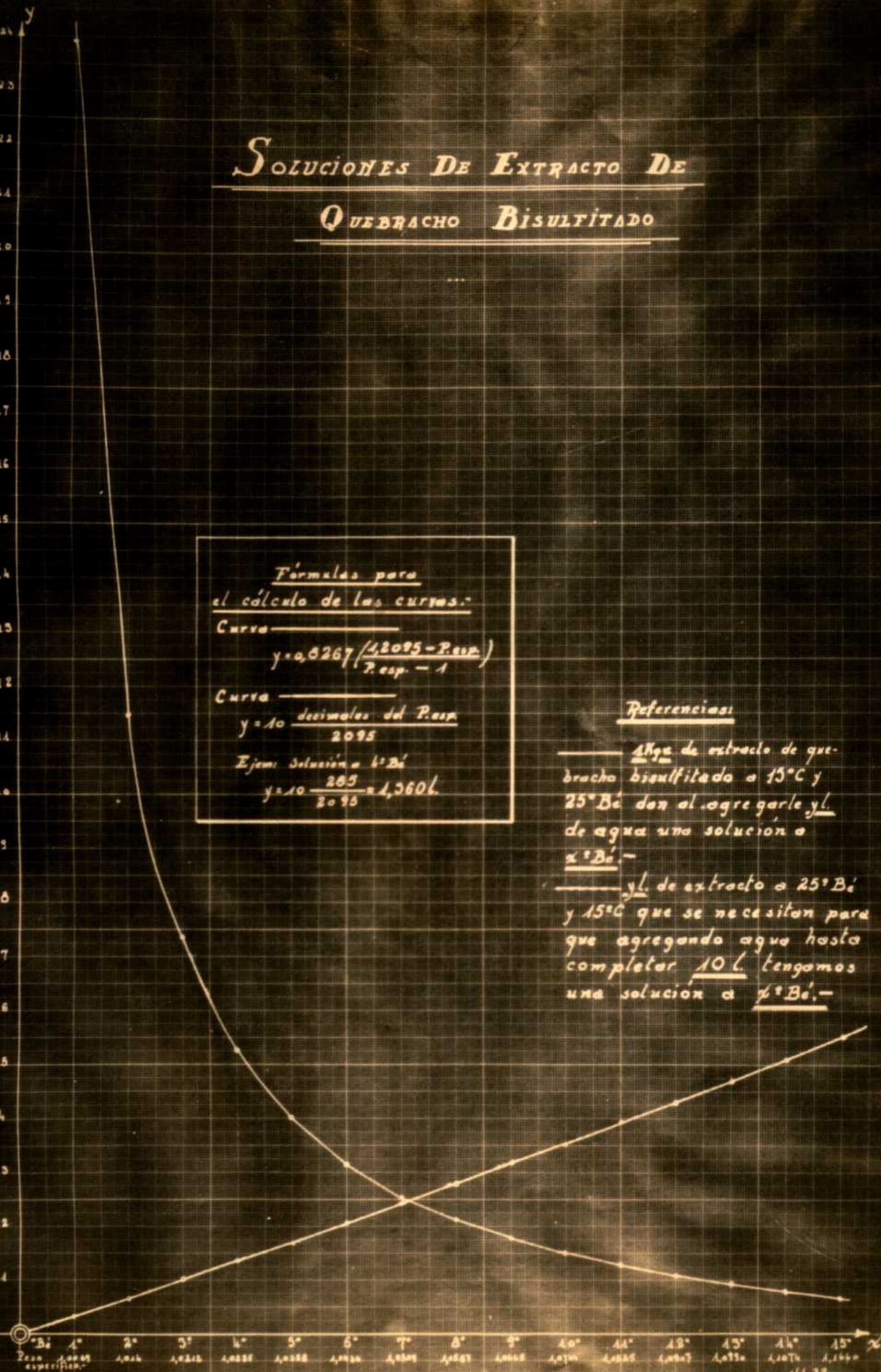
Ejemp: Solución a 4° B^e

$$y = 10 \frac{285}{2095} = 1,360 \text{ l.}$$

Referencias:

————— 4 Kg_a de extracto de quebracho bisulfitado a 15°C y 25° B^e dan al agregarle y_{l.} de agua una solución a x° B^e —

————— y_{l.} de extracto a 25° B^e y 15°C que se necesitan para que agregando agua hasta completar 10 l. tengamos una solución a x° B^e —



Los grados Baumé se calculan según: $\frac{166,32}{166,32 - y}$

la Industria del Cuero deben ser hechos con muestras de polvo de piel reconocida oficialmente por la Comisión Internacional del polvo de piel indicadas en el boletín de la Sociedad.

Debe satisfacer las condiciones siguientes;

La ceniza deberá ser inferior al 3 %; 7 gra. de la muestra del pelo de piel puestos en suspensión en 100 cc. de una solución 0,1 N de CLK a pH 5,5 con la ayuda de ácido acético 0,01 N. dejado 24 horas (agitando de cuando en cuando), la mezcla centrifugada o filtrada con papel de filtro y lavada con la solución de acético antedicha, el pH del filtrado no deberá ser inferior a 5 ni mayor que 5,5. Además se determinará las materias solubles, determinación comparativa de no taninos, la alcalinidad de la ceniza.

-----oocooeOocooe-----

ANÁLISIS DE LAS SOLUCIONES

Humedad

Materias sólidas totales

Se evapora hasta sequedad aparente a baño maría 50 cc de la solución bien agitada en una cápsula de porcelana.

Se seca luego en estufa a 98-100° C. Se deja enfriar en un desecador durante 20 minutos y se pesa después rápidamente al décimo de mg. aproximadamente. Se vuelve a la estufa y se repite hasta constancia de peso. Se admite en el análisis gravimétrico mineral un error experimental de 1 mg. en la constancia de pesada de un residuo.

El peso del residuo es en seguida referido a 100 de muestra.

No taninos. Principio.

La solución analítica debe ser detanizada por medio de una agitación (alrededor de 10 minutos) con una cantidad determinada de polvo de piel cromada y lavada en condiciones bien definidas, después de filtrada la solución de no tanino obtenida no debe dar por agregado de la solución de gelatina salada ni precipitado ni turbidez.

Técnica operatoria:

El modo de operar está descrito en el boletín de la Asociación Inter. de Químicos de la I. del Cuero (A.I.Q.C.) que es una modificación del método de la Asociación Americana de Químicos Agrícolas. La técnica modificada es la siguiente.

Según el número de análisis a efectuarse se pesa un múltiplo

////

de la cantidad de polvo de cuero correspondiente a 6,25 gr. (polvo seco) necesaria para un ensayo y se introduce en un frasco (de 200 a 300 cc. de capacidad) con 10 veces su peso en agua destilada, se agita luego mecánicamente 15 minutos. Se agregan luego tantos cc. de solución de alumbre de Cr. como tantos gramos de polvo de piel se pesaron. Se colocan los frascos nuevamente en un agitador mecánico o en una rueda fulón que dé alrededor de 60 a 65 vueltas por minuto durante una hora. Se deja luego reposar una noche.

El polvo de piel es luego tomado y lavado como sigue: el contenido del frasco se vuelca sobre un embudo Büchner de dimensiones convenientes y sobre cuyo fondo se adapta una tela de lino de manera que cubra el fondo. El diámetro del Büchner debe ser:

10	cm	tratándose	de	12,5	grms.	de	polvo	de	piel	seca	(2	ensay)
12	"	"	"	25	grms.	"	"	"	"	"	(4	"
15	"	"	"	37,5	grms.	"	"	"	"	"	(6	"

El Buchner se apoya sobre un kitasato, el frasco (olos) se lava con un volumen de agua destilada alrededor de 50 a 500 cc. para 12,5 grs. o 37,5 grs. de polvo de piel, aplicándose luego un vacío progresivo).

Se completa el escurrimiento de agua haciendo presión sobre el filtro con el tapón de goma.

Se interrumpe el vacío y se lava con una cantidad de agua destilada correspondiente a 15 veces el peso del polvo supuesto seco. Con ayuda de una espátula se remueve la pasta teniendo cuidado de remover desde el centro hacia los bordes; se hace dos veces dejando reposar la pasta 15 minutos con la mayor cantidad de agua (por consiguiente es conveniente cerrar la bomba de vacío en forma tal que la cantidad de agua que pase sea la misma). Pasado este tiempo se as-

////

pira progresivamente.

En las últimas condiciones antedichas se harán tres lavados. En el último lavado hay que tener la precaución de apretar bien con el tapón de goma de manera tal que el peso que corresponda a cada 6,25 grs. de polvo de piel tenga un peso no mayor de 26,25 grs.

El polvo de piel deberá contener aproximadamente 75% de humedad.

Se pasa luego la pasta a una cápsula de porocelana tarada (con ayuda de una espátula se pasan los residuos que pudieran quedar adheridos a la tela de lino) y pésase el polvo de piel cromado con balanza común a 0,05 grs.

Se divide luego en partes iguales las cantidades correspondientes a cada 6,25 grs. de polvo de piel (según los ensayos a efectuarse) Se introduce cada porción en un frasco como los anteriores y se le agrega tantos cc de agua correspondientes a $(26,25 - Q)$.

Se introducen a cada frasco 100 cc de la solución a analizar bien agitada y no filtrada. Se cierra el frasco con tapón de goma y se agita a mano fuertemente durante 10 minutos.

El líquido es luego volcado sobre un filtro común de vidrio con tela de lino, se estruja al final la tela para que pase la mayor cantidad de líquido. Al filtrado se le agrega inmediatamente un gramo de caolín y se filtra nuevamente (esta vez sobre filtro de papel).

Se pasa el filtrado varias veces hasta que pase límpido.

Se verifica si sobre el filtrado perfectamente claro no se produce ninguna turbidez o precipitado con el agregado de la gelatina salada.

En el análisis se hará constar si se produjo turbidez.

Se evaporan 60 cc. de la solución de no taninos que se considerará como correspondiente a 50 cc. de la solución analítica, o bien

////

se evaporan 50 cc. y el peso del residuo será multiplicado por 6/5 para estar en la misma proporción.

La evaporación, el secado y la pesada hasta constancia de peso se hará como se dijo anteriormente.

Materias tenantes absorbible por el polvo de piel

El porcentaje se obtiene haciendo la diferencia entre porcentaje de materias solubles y porcentaje de no tanino.

Materias insolubles

El porcentaje se obtiene haciendo la diferencia entre los porcentajes de materias sólidas totales y materias solubles, pero para nuestros fines no tiene importancia su determinación ya que empleamos soluciones de quebracho sulfitadas.

RESULTADOS DEL ANALISIS DE SOLUCIONES DE TANINO DE QUEBRACHO DE las siguientes densidades. 3 B6, 8 B6 y 13 B6.

SOLUCIONES			
Componentes	Densidades		
	3 B6	8 B6	13 B6
Tanino	4,15 g/%cc	12,13 g/%cc	18,52 g/%cc.
No tanino	0,45 "	1,47 "	2,51 "
Insoluble	vestigios	-	-
Agua	95,40	86,40 "	78,97 "
Ceniza	-	1,07	3,12 "
Densidad	1,02	1,058	1,091 "

////

Análisis de las soluciones de los taninos sintéticos usados en las experiencias. Los dos taninos responden a la misma fórmula, metanbetanaftalindisulfónico preparados por dos casas Argentinas, los denominaré: Tipo A y Tipo B.

Las soluciones fueron analizadas así como se venden los taninos en el mercado.

SOLUCIONES		
Componentes	TIPO A	TIPO B
Tanino	42,0 %	25,7 %
No tanino	2,15 %	33,25 %
Insoluble	vestigios	-
Agua	55,85	41,0 %
Densidad	1,146 g/cc	-
pH	0,8	0,85 - 0,95

Observación: Los datos que se han obtenido para los análisis de los taninos sintéticos han sido hallados mediante la técnica ya mencionada, vale decir según el Método Oficial de la A.I.Q.C.

Ahora bien, según mis experiencias en los análisis de estas soluciones he podido observar que por cuanto se cuida la técnica siempre hay variaciones en los datos obtenidos, variaciones que, a mi criterio, provienen de las distintas adsorciones y absorciones que se producen por el polvo de cuero cromado.

De cualquier manera se pueden tomar como datos bastante aproximados para los taninos sintéticos, mientras son todos muy exactos para las soluciones de curtientes vegetales.

En todas estas experiencias se ha usado polvo de cuero "Merk"

//////

con todas las características que deben tener los polvos para esta clase de análisis.

En las determinaciones se ha usado el potenciómetro "Beckman"

Las densidades se tomaron con balanza de "Mohr".

-----ooooooooOoooooooo-----

TECNICA DEL CURTIDO

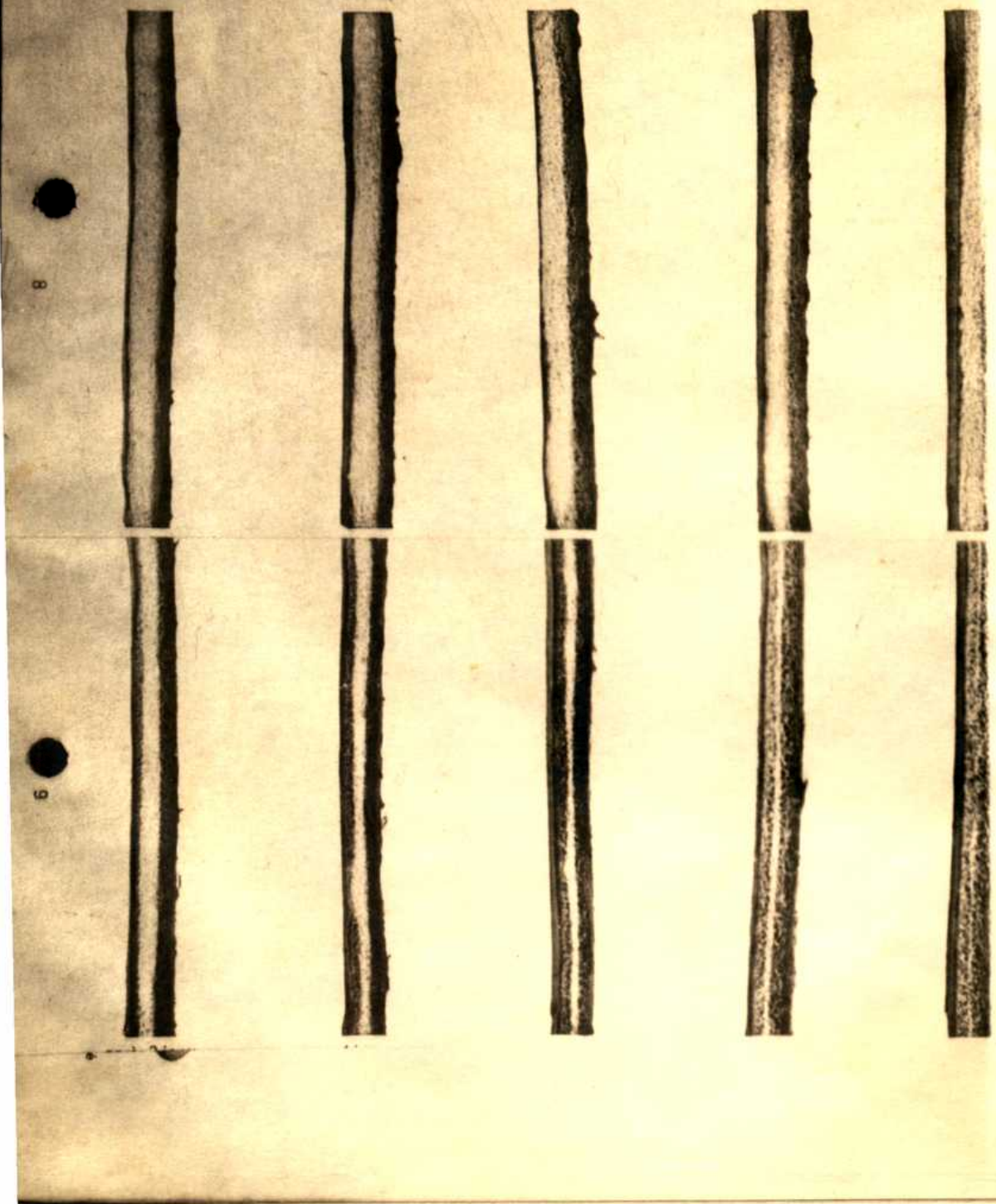
El curtido se llevó a cabo de la manera siguiente: como ya dije anteriormente, los cueros recién salidos del precurtido son muestras de becerro que han sufrido el proceso de ribera y que han sido desenealados por medio de enzimas proteolíticas, se colocaron cada uno por separado en recipientes "termos" y luego se afirmaron a una rueda giratoria, cuya velocidad es aproximadamente de unas 40 vueltas por minuto, de ésta manera se pudo obtener con bastante aproximación el efecto de un curtido en batán. De vez en cuando, previo haber parado la rueda, se hacían observaciones de las cueros a fin de obtener el tiempo de curtido.

El examen, mejor dicho, la prueba que llevé a cabo para determinar si el cuero estaba o no curtido es la siguiente: con un cuchillo afilado y bien limpio se hace en una esquina un corte rápido y luego se observa la línea característica del corte. Cuando el cuero está totalmente curtido no se observará ninguna diferencia entre los bordes y la sección interior. Agrego algunas fotocopias de cortes para ser más explícito.

Cuando los cueros han sido terminados de curtir se lavan con bastante agua y luego se les nutre de la manera siguiente: se vuelven a colocar en el termo con un 4 % sobre el peso en tripa de un aceite sulfonado especial. El tiempo de movimiento de la rueda ha sido fijado arbitrariamente en media hora, (normalmente en las curtiembres el tiempo de fulonación es aproximadamente el mismo).

Engrasados por fin los cueros se vuelven a lavar con agua y posteriormente se les hace perder la mayor cantidad de agua estrujándolos con una chapa de cobre conocida en curtiembre con el nombre de "estira", luego se clavan estirándolos sobre una madera him-

Fig. 1



pia. En todas estas operaciones es necesario cuidar de no tocar los cueros con instrumentos de hierro, pues éste en presencia del tanino del cuero forma combinación de color obscuro intenso dañándolos y perjudicando la calidad.

Una vez secos los cueros, se sacan los clavos y hay que proceder a ablandarlos (operación conocida con el nombre de "Palizonado" que en la industria, tratándose de cueros grandes, se hace mecánicamente).

En mi caso se hizo a mano con un palo con punta redondeada, haciendo la operación de la manera siguiente; apoyando dicho palo sobre el descarne del cuero y frotando de manera que el cuerito tome una cierta elasticidad.

Esto se hace también para que la flor sea más elástica, pues de otra manera al doblarla se quebrantaría.

Con todas estas operaciones queda listo el cuero para los distintos análisis físicos y químicos que se desean practicar.

Anexo las muestras de los cueros obtenidos.

-----0000000000000000-----

PRACTICA

Tablas de curtido

Densidad 3 Bé.- Solución de extracto de Quebracho.- El % indica la cantidad de tanino sintético en gramos, tipo A agregado en base al peso de la piel en tripa.

Soluciones				
Características	pura	e/2 %	e/5 %	e/10 %
Número	I	II	III	IV
Peso de la piel en tripa	80 grs.	68 grs.	104 grs.	75 grs.
Nº de cm ³ de la solución de quebracho agregados	320	230	400	300
Tanino sintético en grs.	-	1,60	5,2	7,5
Tiempo de curtido en movimiento:	21 hs.	13 hs.	12 hs.	10 hs.
	72 "	16 "	14 "	14 "
Peso del cuero	42 grs.	36 grs.	57 grs.	40 grs.
Rendimiento en peso	52,2 %	52,3 %	54,8 %	53,2 %
Color del cuero Y	pardo obsc.	pardo claro	claro	blanco

Tablas de curtido

Densidad 8 Be.- Solución de extracto de quebracho.- El % indica la cantidad en gramos de tanino sintético tipo A agregado en base al peso de la piel en tripa.

<u>Soluciones</u>				
Características	Pura	con 2%	con 5%	con 10%
Número	V	VI	VII	VIII
Peso de la piel en tripa	71 grs.	88 grs.	65 grs.	94 grs.
Nº de cm ³ de la soluc. de quebracho agregados	285	350	260	380
Tanino sintético en gr.	-	1,76	3,25	9,4
Tiempo de curtido	11 hs.	10 hs.	9½ hs.	9 hs.
	12 "	12 "	12 "	3 hs.
Peso del cuero grs:	43	52	38	59
Rendimiento en peso	60,5 %	58,8 %	58,8 %	62,7 %
Color del cuero	pardo	más claro	claro	muy blanco

Tablas de curtido

Densidad 12 Bé.- Solución de extracto de quebracho.- el % indica la cantidad en gramos de tanino sintético tipo A agregado en base al peso de la piel en tripa.

Soluciones				
Características	pura	con 2%	con 5%	con 10%
Número	IX	X	XI	XII
Peso de la piel en tripa	93 grs.	107 grs.	74 grs.	82 grs.
Nº de cm ³ de la soluc. de quebracho agregadas	375	400	300	330
Tanino sintético en grs:	-	2,14	3,7	8,2
Tiempo de curtido:				
en movimiento	10 hs	8½ hs.	8½ hs.	8 hs.
en reposo	3 "	3 "	-	12 "
Peso del cuero grs:	62	71	48	50
Rendimiento en peso	66,6%	65,4%	56,7%	60,7%
Color del cuero	-	-	-	-
pH final de la solución curtiente	-	5,25	4,80	4,45

Tablas de curtido

Densidad 3 Bé.- Solución de extracto de quebracho.- El % indica la cantidad en gramos de tanino sintético tipo B agregado en base al peso de la piel en tripa.

<u>Soluciones</u>				
<u>Características</u>	<u>pura</u>	<u>con 2%</u>	<u>con 5%</u>	<u>con 10%</u>
<u>Número</u>	<u>I</u>	<u>XV</u>	<u>XVI</u>	<u>XVII</u>
<u>Peso de la piel en tripa</u>	80 grs.	96 grs.	78 grs.	87 grs.
<u>Nº de cm³ de la soluc. de quebracho agregados</u>	320	385	320	350
<u>Tanino sintético en gr:</u>	-	1,92	3,9	8,7
<u>Tiempo de curtido:</u>				
<u>en movimiento</u>	21 hs.	16½ hs.	15 hs.	15 hs.
<u>en reposo</u>	72 "	14 "	14 "	14 "
<u>Peso de cuero grs:</u>	42	58	42	53
<u>Rendimiento en peso</u>	52,2%	60,4%	53,8%	60,8%
<u>Color del cuero</u>	pardo obs.	pardo claro	claro	blanco
<u>pH final de la solución curtiente</u>	-	6,85	6	5,05

50

Tablas de curtido

Densidad 8 Bé.- Solución de extracto de quebracho.- El % indica la cantidad en gramos de tanino sintético tipo B agregado en base al peso de la piel en tripa.

Soluciones				
Características	pura	con 2%	con 5%	con 10%
Número	V	XVIII	XIX	XX
Peso de la piel en tripa	71 grs.	128 grs.	83 grs.	68 grs.
Nº de cm ³ de la soluc. de quebracho agregados	285	450	330	275
Tanino sintético en grs:	-	2,56	4,15	6,8
Tiempo de curtido:				
en movimiento	11 hs.	10 hs.	9 hs.	8 hs.
en reposo	12 "	10 "	10 "	6 "
Peso del cuero grs:	43	73	47	38
Rendimiento en peso	60,5%	57,-%	56,7%	56%
Color del cuero	pardo	amarillo	claro	más claro
pH final de la solución curtiente	-	6,10	5,25	4,70

Tablas de curtido

Densidad 12 B6 solución de extracto de quebracho.- El % indica la cantidad en gramos de tanino sintético tipo B agregado en base al peso de la piel en tripa.

<u>Soluciones</u>				
Características	pura	con 2%	con 5%	con 10%
Número	IX	XXII	XXIII	XXIV
Peso de la piel en tripa	93 grs.	100 grs.	100 grs.	100 grs.
Nº de cm ³ de la solución de quebracho agregados	375	400	400	400
Tanino sintético en grs:	-	2	5	10
Tiempo de curtido:				
en movimiento	10 hs.	9 hs.	9 hs.	8½ hs.
en reposo	3 "	15 "	15 "	15 "
Peso del cuero en grs:	62	63	65	60
Rendimiento en peso	66,6%	63%	65%	60%
Color del cuero	pardo amarillo		claro	más claro
pH final de la solución curtiente	-	5,4	4,85	4,50

Tablas de curtido

Densidad 3 Bé; Solución de taninos sintéticos tipo: A y B.

Soluciones		
Características	A	B
Número	XIII	XXI
Peso de la piel en tripa	78 grs.	94 grs.
Volumen de la sol. en cc.	320	380
Tiempo de curtido: en movimiento	14½ hs.	15 hs.
en reposo	15 "	12 "
Peso del cuero grs:	33	36
Rendimiento en peso en %	42,3%	38,3%
Color del cuero:	gris amarillo	gris claro
pH final de la solución curtient	1,8	1,7

Densidad 8 Bé; Solución de taninos sintéticos tipo A y B

Soluciones		
Características	A	B
Número	XIV	XXV
Peso de la piel en tripa en grs:	60	100
Volumen de la solución en cc.	280	400
Tiempo de curtido: en movimiento	8 hs.	10 hs.
en reposo	-	15 hs.
Peso del cuero en grs:	25	45
Rendimiento en peso	41,6%	45%
Color del cuero	gris	gris blanco
pH final de la solución curtiente	1,35	1,35

ANALISIS DE LOS CUEROS

Métodos oficiales de análisis de cueros de curtido vegetal.

Humedad

4 gramos de muestra se secan a estufa de aire a una temperatura comprendida entre 100° C y 105° C. hasta constancia de peso.

La primera pesada se practica después de un determinado tiempo, alrededor de seis horas de estufa, mientras la segunda pesada se hace después que el cuero haya quedado 2 horas más en la estufa.

Las siguientes pesadas se deberán hacer con el mismo período de tiempo de desecación. El peso se considerará constante cuando entre 2 pesadas no se acuse una diferencia menor de 15 mg. El dato exacto es aquel que arrojó el resultado más alto en humedad.

Este método nos dá una seguridad no mayor del 0,5%.

Es recomendable el uso de pesa filtro con su respectiva tapa para poder tapar una vez sacada la muestra del secador.

La humedad, comercialmente, varía para cada cuero según la estación, en verano la humedad de las suelas varía entre 15 y 17, y en invierno entre 18 y 20. Esto no pasa en Buenos Aires donde el ambiente es bastante húmedo.

Para los cueros muy nutridos, el tenor en agua es inversamente proporcional al tenor en grasa; aquí también influyen las variaciones debido a las estaciones.

Ejemplos: los cueros curtidos que tienen un tenor en grasa de 20%, en agua tienen en verano de 14 a 16 %; puede elevarse hasta 17 % en invierno. Los cueros con 28 % de grasa tienen una humedad que oscila en verano entre 13 y 15 %, raramente pasa los 16% en invierno.

Materias Grasas.

Se colocan 20 gramos de la muestra en un recipiente de papel de filtro, ad hoc, y se coloca en el aparato Soxhlet destilando con éter de petróleo cuyo punto de ebullición no sea superior a 60° C.

En mi caso, modifiqué la técnica usando en lugar de éter el tricloro etileno, que además de ofrecer una buena extracción de grasa también ofrece otras dos condiciones: su ininflamabilidad y su insolubilidad en agua.

En realidad no se puede dar con exactitud el tiempo de extracción, por lo general es de 4 horas con sifón del disolvente cada 10 minutos, en caso de poca seguridad se puede practicar una segunda extracción.

El disolvente se elimina por destilación y el baloncito previamente tarado conteniendo el residuo graso, se coloca en la estufa en posición inclinada durante 5 ó 6 horas. La temperatura de la estufa deberá ser de 100° C a 105° C.

Cuando la muestra del cuero fuese rica en grasa es conveniente aumentar la cantidad de muestra a 20 gramos.

El cuero después de ser desengrasado por la extracción se utiliza para el dosaje de las materias lavables al agua. Por consiguiente se pasa la muestra de cuero a un vidrio de reloj cuidando que el pase sea lo más cuantitativo posible, y después de haber dejado evaporar el disolvente al aire libre en el mismo laboratorio a ° C ambiente, se procede a su determinación.

El valor de las materias grasas en un cuero es siempre dato de mucha importancia en los mercados.

El tenor en grasa deberá variar de acuerdo a la destinación del cuero. Los límites admisibles son, según técnicos alemanes;

	Maximun	Mínimun
Novillos y vacas para empeines	23 %	30 %
Cueros para equipos...nutrido	20 %	30 %
" " " seminutrido	10 %	16 %
" " " un cuarto nutrido	4 %	8 %
Correas a la inglesa	8 %	10 %
" llenas sbo	20 %	25 %

Dosaje de materias lavables al agua

Esta determinación puede practicarse de dos modos: 1) el método por agitación en frío; 2) el método de extracción progresiva en caliente, este último es menos usado.

Nosotros utilizaremos el primero. De cualquier manera, como ya dijimos antes siempre se utilizan estas determinaciones los residuos de cuero después de la extracción de las sustancias grasas.

El cuero que habíamos colocado en un vidrio de reloj se divide ahora en dos porciones del mismo peso (aproximadamente 10 gramos) Cada una de estas porciones se traspasa a un termo de un litro de capacidad con tapón de goma y unos 500 cc. de agua destilada a temperatura de 18° C.

Estos dos frascos se colocan en un agitador mecánico (rueda giratoria) durante 5 horas. La temperatura deberá estar comprendida entre 16 a 20° C.

Al cabo de este tiempo se separa el líquido del cuero utilizando un filtro Buchner seco y aplicando un vacío suave.

Se evaporan luego 50 ó 100 cc. de líquido filtrado y se seca a estufa hasta peso constante.

Las materias lavables al agua representan las proporciones de

////

"no taninos" y de "taninos" no combinados del cuero.

Los "no taninos" pueden estar constituidos unicamente por aquellas sustancias provenientes de las materias tanantes y extractos empleados por el curtido; pero pueden también abarcar las materias minerales y orgánicas solubles en el agua que pueden haber sido utilizadas para cargar con fraude el cuero u otras sustancias utilizadas para la terminación del cuero y que sean solubles como son por ejemplo: glucosa, ácido oxálico.

Una vez pesado este producto seco que llamamos "solubles totales" se calcina hasta el rojo sombra, y tendremos en esta forma las cenizas de aquellas sustancias que son solubles. El valor de estas cenizas debe ser restado de los solubles totales y tendremos así los solubles constituidos solamente por sustancias de carácter orgánico que se conocen por "lavables al agua".

Solamente las materias orgánicas solubles deberán buscarse en las materias lavables. En particular será interesante buscar la glucosa.

Con la extracción en caliente, el porcentaje de materias lavables aparece más elevado que con el método en frío.

Esta diferencia es notable, sobre todo tratándose de flobafenos insolubles en agua fría y solubles en caliente.

Cenizas.

5 gramos de muestra se colocan en un crisol, previamente tarado, y se calienta al rojo cereza. Es conveniente hacer notar que calentando fuertemente de golpe, los pedacitos de cuero se hinchan bajo la acción del calor saliendo afuera del recipiente con lo cual se impone repetir el ensayo; es necesario entonces calentar muy su-

vemente al principio, o mejor, como practiqué en la presente, calentar primero a fuego directo sobre Bunsen y luego ya carbonizado el cuero se coloca en la mufla (500° C).

Como siempre si el residuo se quemara muy difícilmente, se tratará el residuo carbonoso con agua caliente, se filtra sobre papel sin cenizas para separar la solución salina obtenida y luego se calcina el filtro con residuo mientras al mismo tiempo se evapora la solución y una vez seca se calcina.

Tanino combinado

Sumando los datos de cenizas, humedad, materia grasa, lavables al agua y substancia dérmica y restándolo de 100 nos darán los taninos combinados.

Grados de curtidos

Llámanse grado de curtido la cantidad de tanino combinado que poseen 100 grs. de substancia dérmica.

Rendimiento práctico

Es la cantidad de cuero seco, con 18 % de humedad, que contienen 100 grs. de substancia dérmica.

Substancias dérmicas

El nitrógeno del cuero se dosa mediante el uso del método Kjeldahl, el dato encontrado se traduce en substancia dérmica multiplicándolo por un factor apropiado.

Reactivos

- 1) Acido sulfúrico. Este ácido necesario para el ataque del

cuero debe tener un peso específico de 1,84 g/cc y naturalmente ser exento de NO_3NH_4 o de nitratos o $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ que falsearían los resultados.

2) SO_4K_2 y SO_4Cu anhidro. Estos reactivos es conveniente usarlos en polvo.

3) Lejía de soda. Se usa generalmente una solución de soda cáustica a 30 Bé $\frac{1}{2}$

4) Polvo de Zn.

5) Soluciones tituladas: Solución de SO_4H_2 0,2 N. ó 0,1 N.
solución de soda cáustica 0,2 N ó 0,1 N

En los casos normales se utiliza la solución 0,2 N. El empleo de la solución 0,1 N. es reservado para la determinación de cantidades muy pequeñas de N_2 .

6) Indicadores. Se emplea generalmente ácido carmínico, rojo de alizarina y metilorange.

En mi caso utilizaré una mezcla de naranja de metilo y carmín de índigo, según indicaciones de Kolthoff y Sandel pag. 450 de Text-book of Quantitative Inorganic Analysis.

* Casos en que las cenizas pueden dar datos elevados

Cuando se usa talco en el acabado.

Cuando se emplea pasta, sobre la carne, cuya composición contiene coque, óxido de Zn, talco, etc.

En el empleo de pikle mineral antes del curtido con extracto, debido a la presencia de grandes cantidades de ClBa.

Con el empleo de compuestos minerales que dan carga como el: ClBa. etc.

Técnica operatoria para la determinación de Substancia Dúrmica.

1,4 gramos de muestra se colocan en un balón Kjeldahl de un volumen no mayor de 200 cc, se le agregan 20 a 25 cc. de SO_4H_2 concentrado, y colocado el balón en una posición inclinada se calienta hasta desaparición de espuma.

Se agrega entonces 10 gra. de SO_4K_2 anhidro y 0,5 gr de SO_4Cu también anhidro, llevándose el líquido hasta ebullición suave. Así se mantiene el líquido hasta que sea perfectamente transparente y de coloración verde.

El ataque dura alrededor de unas 5 horas. Después de enfriado se le añade 100 cc de agua destilada.

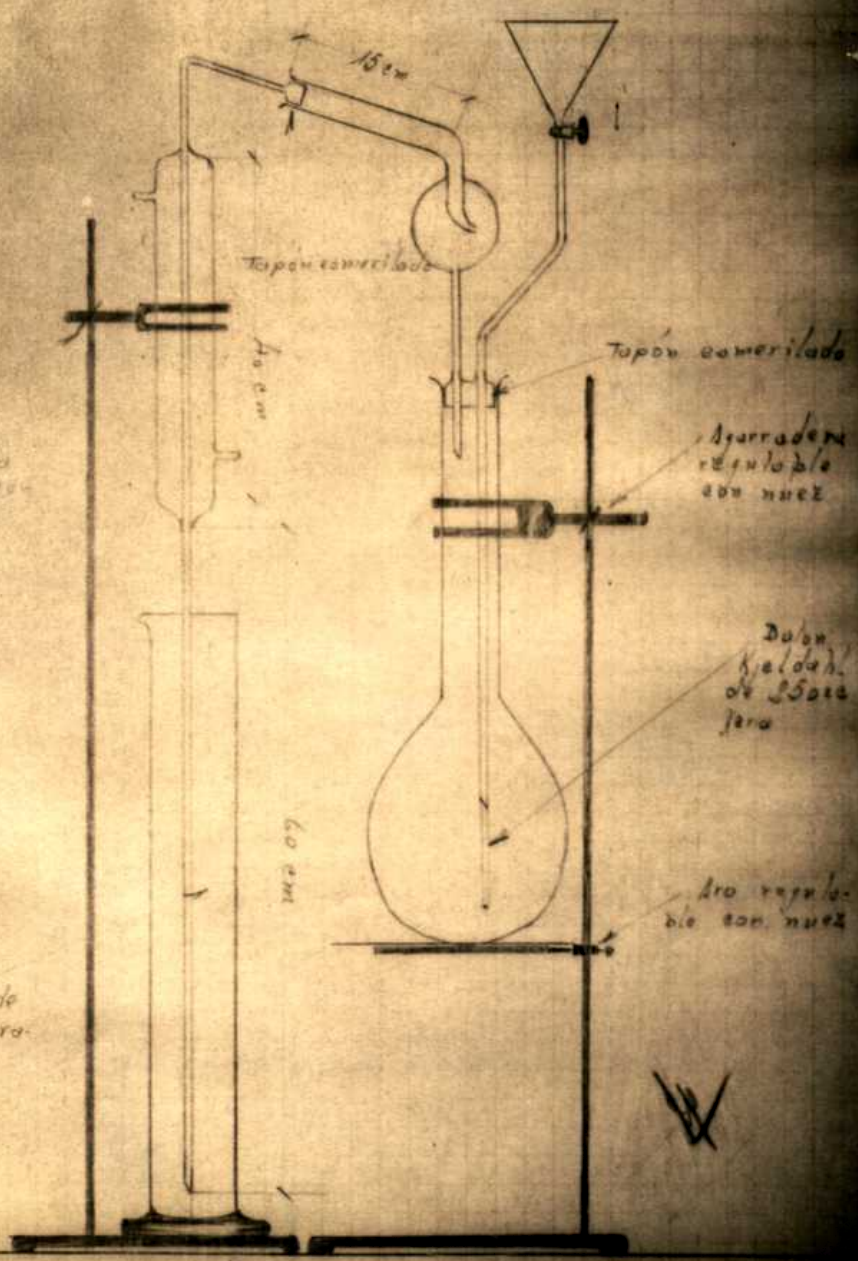
La técnica a éste punto fué modificada. Para evitar el traspase a otro balón de destilación de NH_3 se usa el mismo Kjeldahl, como indica en la figura. Se agrega entonces el balón, por porciones de 25 cc, soda a 30 Bé hasta completa neutralización; el punto de neutralización se puede seguir sea por medio de la aparición del $(\text{HO})_2\text{Cu}$, sea con un papel tornasol introducido previamente.

Llegado al punto de neutralización, se actúa con rapidez echando un exceso de 10 cc. de soda y un paquetito hecho con un papel de filtro conteniendo 1 gr. de Zn en polvo. Este sirve para que con la producción de hidrógeno, el arrastre sea mejor y más completo, se reúne luego todo a un refrigerante descendente, interponiendo un dispositivo que evite el arrastre del álcali, al mismo tiempo se intercala una pinza de Mohr que evite el retroceso del líquido destilado por efecto del vacío que se pueda eventualmente producir.

El refrigerante termina luego en un Erlenmeyer conteniendo 50 cc de la solución de ácido titulada. Se destila de manera tal que pase todo el NH_3 producido.

El aparato para
reacción de 200
mls

Prueba de
1000 cc pro-
ducida



[Handwritten signature]

Las últimas porciones del destilado se controlan con un papel de tornasol. La operación dura unos 45 minutos.

Se titula el destilado con una solución alcalina titulada. La diferencia entre el número de cc de la solución titulada ácida y el número de cc de la solución alcalina representa el ácido neutralizado por el NH_3 .

Este dato se transforma en gramos de N_2 por % de muestra. El tener correspondiente en Substancia Dérnica es obtenido multiplicando ese dato por el factor 5,62.

Se deberá verificar la pureza de los reactivos, así como el aparato de destilación, efectuando en todo caso una operación en blanco.

El resultado obtenido del ensayo en blanco puede considerarse satisfactorio si el volumen de ácido neutralizado no es superior a 0,3 cc; este último volumen será considerado luego para el dato final.

Los ensayos químicos, son por lo general, complementados con los físicos; particularmente hay ensayos físicos que son de una importancia extraordinaria (ejemplo: ensayo al dinamómetro para correa). En nuestro caso únicamente se hicieron ensayos a la tracción y a la elongación, por ser considerados como los más importantes.

El dinamómetro que se utilizó es el de Moenus (Francia Argentina S.A. de Curtiembres).

-----0000000000000000-----

PARTE PRACTICA

Resultados de los análisis físicos y químicos de los cueros

Cueros obtenidos con soluciones de densidad 3 B6 y con agregados de 2 % de tanino sintético: tipo A y tipo B.

ANALISIS FISICOS

Soluciones			
Ensayos	pura	e/2% de A	e/2% de B
Número	I	II	XV
Elongación % a la rotura	26,9 %	28,8 %	32,7 %
Coef. de tracción a la rotura en: Kg/cm ²	287,5	357	330

ANALISIS QUIMICOS

Humedad	17,1	16,80	17,3
Cenizas	0,98	1,1	1,3
Lavable	4,73	5,12	5,25
Substancia dérmica	57,6	58,7	57,91
Materia grasa	0,72	0,83	0,68
Tanino combinado	18,87	17,45	17,56
Grado de curtido	32,81	29,78	30,41
Rendimiento práctico	175,5	172,9	174,1

Resultados de los análisis físicos y químicos de los cueros

Cueros obtenidos con soluciones de densidad 3 Bé pura y con agregados de 5% de tanino sintético: tipo A y tipo B.

ANÁLISIS FÍSICOS

Soluciones

Ensayos	pura	a/5% de A	a/5% de B
----- Elongación % -----	26,9 %	28,4 %	30,8 %
----- Coef. de tracción a la rotura -----	287,5	236	230

ANÁLISIS QUÍMICOS

----- Humedad -----	17,1	16,81	17,53
----- Cenizas -----	0,98	0,74	0,84
----- Lavable -----	4,73	4,73	4,67
----- Substancia dérmica -----	57,60	54,81	53,14
----- Materia grasa -----	0,72	0,81	0,68
----- Tanino combinado -----	18,67	22,10	23,14
----- Grado de curtido -----	32,81	40,3	43,4
----- Rendimiento práctico -----	175,5	185,5	188,9

Cueros obtenidos con soluciones de densidad 3 B6 pura y con agregados de 10 % de tanino sintético; tipo A y tipo B.

ANALISIS FISICOS

Ensayos	Soluciones		
	pura	a/10% de A	a/10% de B
Número	I	IV	XVII
Elongación %	26,9	29,2 %	33,6 %
Coef. de tracción a la rotura	257,5	297	324

ANALISIS QUIMICOS

Humedad	17,1	17,34	17,55
Cenizas	0,98	1,25	0,95
Lavable	4,73	5,87	5,64
Substancia dérmica	57,60	59,48	60,23
Materia grasa	0,72	0,68	0,73
Tanino combinado	18,87	15,38	14,90
Grado de curtido	32,80	25,90	24,80
Rendimiento práctico	175,5	169,2	167,5

Resultados de los análisis físicos y químicos de los cueros

Cueros obtenidos con soluciones de densidad 8 B6 puro y con agregados de 2% de tanino sintético: tipo A y tipo B.

ANALISIS FISICOS

Ensayes	Soluciones		
	pura	a/2% de A	a/2% de B
Número	V	VI	XVIII
Elongación %	21,1 %	14,4 %	29,9 %
Coef. de tracción a la rotura	25,8	140	259

ANALISIS QUIMICOS

Humedad	16,91	15,80	14,79
Cenizas	0,83	0,75	0,81
Levable	3,80	7,21	3,92
Substancia dérmica	56,43	51,20	55,81
Materia grasa	0,82	0,97	0,75
Tanino combinado	22,21	27,07	23,92
Grado de curtido	39,30	54,04	43
Rendimiento práctico	179,2	202,5	187

Observaciones: Hay que hacer notar que el dato de substancia dérmica de 51,20 es bajo respecto a los análogos, creyendo que esto se debe a no ser posible conseguir cueros de igual calidad. Esto influye enormemente en el grado de curtido.

Resultados de los análisis físicos y químicos de los cueros

Cueros obtenidos con soluciones de densidad 8 B6 pura y con agregados de 5% de tanino sintético: tipo A y tipo B.

ANÁLISIS FÍSICOS

Soluciones			
Ensayos	pura	e/5% de A	e/5% de B
Número	V	VII	XIV
Elongación	21,2 %	26 %	26 %
Coef. de tracción a la rotura	258	322	313

ANÁLISIS QUÍMICOS

Humedad	16,91	17,31	16,85
Cenizas	0,83	0,69	0,91
Lavable	3,80	4,51	3,98
Substancia dérmica	56,43	55,73	56,97
Materia grasa	0,82	0,97	0,78
Tanino combinado	22,21	20,79	20,51
Grado de curtido	39,30	37,47	36,21
Rendimiento práctico	179,2	181,7	178,1

Resultados de los análisis físicos y químicos de los cueros

Cueros obtenidos con soluciones de densidad 8 B6 pura y con agregados de 10 % de tanino sintético: tipo A y tipo B.

ANÁLISIS FÍSICOS

Soluciones			
Ensayos	pura	a/5% de A	a/5% de B
Número	V	VIII	IX
Elongación	21 %	28,9 %	26,8 %
Cóeficiente de tracción a la rotura	258	267	255

ANÁLISIS QUÍMICOS

Humedad	16,91	18,51	17,85
Cenizas	0,83	0,65	0,71
Lavable	3,80	5,47	5,91
Substancia dérmica	56,43	55,07	57,71
Materia grasa	0,82	0,91	0,67
Tanino combinado	22,21	19,39	17,15
Grado de curtido	39,30	35,20	30,07
Rendimiento práctico	179,2	180,5	173,5

Resultados de los análisis físicos y químicos de los cueros

Cueros obtenidos con soluciones de densidad 12 B6 pura y con agregado de 2 % de tanino sintético: tipo A y tipo B.

ANALISIS FISICOS

Soluciones			
Ensayes	pura	e/2% de A	e/2% de B
Número	IX	I	XXII
Elongación	23,1 %	25,9 %	28,8 %
Coefficiente de tracción a la rotura	268 $\frac{Kg_2}{cm^2}$	276 $\frac{Kg_2}{cm^2}$	288 $\frac{Kg_2}{cm^2}$

ANALISIS QUIMICOS

Humedad	15,83	14,75	16,10
Cenizas	0,92	0,71	1,05
Lavable	6,52	6,53	7,81
Substancia córnea	53,51	54,81	55,10
Materia grasa	0,98	1,02	0,83
Tanino combinado	22,24	22,18	19,11
Grado de curtido	41,60	40,47	34,62
Rendimiento práctico	192,0	189,3	186,1

Resultados de los análisis físicos y químicos

Cueros obtenidos con soluciones de densidad 12 Bé pura y con agregado de 5 % de tanino sintético; tipo A y tipo B.

ANÁLISIS FÍSICOS

Soluciones			
Ensayes	pura	a/5% de A	a/5% de B
Número	IX	XI	XXIII
Elongación	23,1 %	28,9 %	30,5 %
Coefficiente de tracción a la rotura	268 Kg ₂ cm ²	271 Kg ₂ cm ²	282 Kg ₂ cm ²

ANÁLISIS QUÍMICOS

Humedad	15,83	14,75	17,81
Cenizas	0,92	1,03	0,98
Lavable	6,52	7,25	7,52
Substancia dérmica	53,51	57,25	52,31
Materia grasa	0,98	1,20	0,81
Tanino combinado	22,24	18,70	20,57
Grado de curtido	41,60	32,35	39,15
Rendimiento práctico	192,0	181,3	191,8

////

Resultados de los análisis físicos y químicos

Cueros obtenidos con soluciones de densidad 12 Bé pura y con agregado de 10 % de tanino sintético; tipo A y tipo B.

ANALISIS FISICOS

Soluciones			
Ensayos	pura	c/10% de A	c/10% de B
Número	IX	XII	XXIV
Elongación	23,1 %	28,9 %	38,4 %
Coefficiente de tracción a la rotura	268 Kg/cm ²	358 Kg/cm ²	286 Kg/cm ²

ANALISIS QUIMICOS

Y

Humedad	15,83	15,19	17,75
Cenizas	0,92	1,31	0,75
Lavable	6,52	8,57	7,42
Substancia dérmica	53,51	51,75	53,73
Materia grasa	0,98	0,72	1,09
Tanino combinado	22,24	22,46	19,26
Grado de curtido	41,60	43,57	35,63
Rendimiento práctico	192,0	200,0	186,0

Cueros obtenidos con soluciones de densidad 3 Bé de tanino sintético tipo A y tipo B.

ANALISIS FISICOS

Soluciones

Ensayos	3 Bé de A	3 Bé de B
Número	XIII	XXI
-----	-----	-----
Elongación	42,3 %	25 %
-----	-----	-----
Coefficiente de tracción a la rotura	271 Kg/cm ²	231 Kg/cm ²

Cueros obtenidos con soluciones de densidad 8 Bé de tanino sintético tipo A y tipo B.

ANALISIS FISICOS

Soluciones

Ensayos	3 Bé de A	3 Bé de B
Número	XIV	XXV
-----	-----	-----
Elongación	30,8 %	28,9 %
-----	-----	-----
Coefficiente de tracción a la rotura	230 Kg/cm ²	283 Kg/cm ²

- CONCLUSIONES -

Comparaciones de los análisis de los distintos cueros curtidos con extracto de quebracho solo y mezclado con taninos sintéticos.

Conclusiones

a) Tiempo de curtido

1) El aumento de tanino sintético disminuye el tiempo de curtido.

2) El aumento de tanino sintético mejora el color del cuero curtido. (efecto de la disminución del pH).

3) El tanino sintético a 3° Bé, corresponde en el tiempo de curtido, a una solución de quebracho a 8° Bé y la solución de tanino sintético a 8° Bé corresponde a extracto de quebracho a 12° Bé.

b) Efecto sobre la substancia dérmica y el grado de curtido

4) Disminuye la substancia dérmica en el cuero curtido, al aumentar hasta cierto valor la cantidad de tanino sintético agregado para luego comenzar a aumentar. A medida que aumenta la concentración del extracto de quebracho, la influencia del tanino sintético sobre la substancia dérmica es menor.

Esto tiene importancia para la variación del grado de curtido, en cuanto éste varía en forma inversa a la substancia dérmica. Pero al aumentar la concentración de quebracho la influencia que el tanino sintético tiene sobre el grado de curtido, y substancia dérmica, queda disminuída.

c) Efecto sobre la humedad

5) Al aumentar el porcentaje de tanino sintético se observa un ligero aumento de la humedad, cosa notoria por otra parte, dada la composición química de los mismos.

d) Efecto sobre las cenizas

6) Dado los resultados obtenidos podemos indicar que la variación de la cantidad de tanino sintético no tiene influencia sobre las cenizas del cuero.

e) Efecto sobre las substancias lavables

7) Las substancias lavables aumentan directamente con la proporción de tanino sintético y también lógicamente con la concentración de extracto curtiente.

Dedúcese así que en general los taninos sintéticos tienen poca acción sobre la fijación de los extractos curtientes sobre las fibras de la piel.

f) Efecto sobre la nutrición

8) La concentración del 5 % de tanino sintético parece ser la óptima para la mayor fijación de grasa en el cuero; concentraciones mayores y menores influyen de una manera desfavorable.

g) Efecto sobre la elongación y el coeficiente de rotura

El tanino sintético mejora en general y en forma proporcional a su concentración los coeficientes de elongación a la rotura de cuero terminado.

Resumiendo podemos indicar entonces que los taninos sintéticos pueden usarse con los curtidos vegetales para obtener distintas coloraciones en dichos cueros. Esto también puede obtenerse usando ácidos minerales u orgánicos, pero esto además de perjudicar o alterar grandemente la "fior" hace disminuir notablemente los coeficientes de rotura a la tracción y la elasticidad, disminuyendo así la calidad del cuero.

Dados los resultados obtenidos no se aconseja el empleo de tanino sintético para cueros donde deben "cargarse" de extracto, (por ejemplo; curtido de suela) pues hacen aumentar en forma general los

vables al agua como ya se ha visto. Luego se aconseja el empleo de tanino sintético de las características del empleado en esta tesis, juntamente con los taninos vegetales para el curtido de cueros livianos donde se necesita un buen "tacto", colores claros naturales, buena tracción, etc.

Los taninos sintéticos empleados como única materia curtiente no reemplazan todavía completamente a los curtidos comunes, puesto que ellos solos no dan al cuero las características necesarias para llegar a obtener un producto final para los usos generales; no obstante esto, el precio actual de los mismos no pueden hacer competencia con el curtido vegetal al cromo.

-----000000000000000000000000-----

BIBLIOGRAFIA

- The Chemistry of Leather Manufacture "Mc Auglin"
- I Tannini Sintetici "Vitorio Cassaburi"
- Synthetic Tannins "Grasser"
- Les tanins synthétiques et leurs emplois.
"Le Cuir Technique" 12-8-37 30 N^o 15
- Quelques applications des tanins synthétiques
J.B. Hill y C.W. Merryman S.C. 1/3/26
- Mode d'action et domaine d'emploi des tanins synthétiques
C. Felsman S.C. 1/3/36
- Influence des matières tannantes synthétiques sur la deterioration du
Bureau des Standards du Departament du Co-
cuir. merce (France) S.C. 15/1/36
- Un produit modern bien utile designé par un pseudonyme "Les tanins
Syntetiques"
R. Cru S.C. 15/9/26
- Evaluaeión del proceso del curtido a base de análisis químico.
V. Kubelka 1936
- Toma de muestras de suelas para análisis químicos.
1936 J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.S
- Análisis de cueros Wilson J.A y Merril H.B. Nueva York 931
- Análisis de cuero curtido al vegetal
"J. Intern. Soc. Leather T.C.Paris 15-251-
56 1931
- Informe sobre materiales curtientes y cueros Jarsel T.D. J. Ass. Offi
cial Agric. Chem (1927)
- Determinación rápida del nitrógeno en cuero per el método de Kjeidahl
y por titulación de la solución acuosa tra
tada con formol - Sergeev M.E. Sapegin F.A
Belova 1934.
- Determinación de nitrógeno en cuero - J. Intern. Soc. Leather Trades
Chem. Barker W.F. Shuttleworth.
- Determinación de materia extraíble por el agua en cuero - Wilson J.A.
- Efecto de la temperatura en la determinación de materia soluble en a-
gua en cuero - Merril H.B. Benrud C.
- Progreso en el análisis por medio de la luz ultravioleta en la indus-
tria del cuero - Cuir Te. Salmony Karstein
A.

////

- El examen de cuero Paessler J.
- Notas sobre análisis de cuero Cuir Tech. Sansone R.
- La relación entre la calidad y el peso específico del cuero Winandy P
- Relación de algunas experiencias sobre resistencia a la tracción de cueros - Journal Soc. Chem Ind. 1894-584 Mc. Hillan
- Ensayos de cueros en sus aplicaciones industriales - Boulanger H.
- Cueros para correas J. Amer. Leather Chem. Eitner W.
- Comunicación sobre la resistencia a la tracción de cueros curtidos al cromo en diferentes períodos. Paessler J.
- Efecto del contenido en grasa sobre la resistencia a la tracción - Whitmore L.M.
- Relación entre las propiedades físicas y químicas de faldas para plan tillas curtidas al vegetal, su calidad y resistencia a la tracción. Woodrofe D.
- Contribución al estudio de la suela - Schiapparelli C.
- Resistencia a la tracción y alargamiento de correas curtidas al vegetal Mc Candlish D Handley E.G.
- Relación entre las resistencias a la tracción y al alargamiento de cuero y su composición Deforge A. Resumido en J.Am.Leath.Ch
- Error probable en la determinación de la resistencia a la tracción en cueros. Beek J.
- Elasticidad, alargamiento y resistencia a la tracción de cueros - Locati L.
- Influencia del grado de curtido en la permeabilidad del cuero al agua Powarnin G. Akulinin
- Permeabilidad de pieles y cueros - Bergmann
- Propiedades del cuero Orthman A.C. J. Am. Leather Ch. A
- Absorción de agua por el cuero White P. Caughley
- Aparato para la determinación volumétrica de la absorción del agua por el cuero Miekeley A. Schuk
- Histología de la flor y de la piel - Collegium 1933, 749-54 Heringa
- Investigaciones sobre la calidad de la suela curtida del vegetal. J. Intern. Soc. Leather Trades Chem. Conabere G.O. Mery

Evaluación de cuero curtido al vegetal de acuerdo con el análisis físico y químico Stather F.

Valores standards de suelas White P. Caughley F.G.

La calidad de la suela y la escases de la materia prima.
Cuir Tech. 30-1941 Thuau U.J.

Apreciación de calidad de cuero Angews Chem. 48 1940; Herfel

Investigación sobre la calidad del cuero - Influencia sobre el método de curtido en las propiedades físicas y químicas de la suela curtida al vegetal. Collegium 1938-321 - 35 III Stather F. y Herfeldt H.

-----000000000000-----

INDICE

GENERALIDADES.....	Pag.	1
COMPOSICION QUIMICA DE LOS DIFERENTES TANINOS		
SINTETICOS Y PATENTES DE FABRICACION.....	"	3
Acidos sulfónicos aromáticos.....	"	4
Fenoles homólogos y derivados.....	"	4
Oxibenzoles y derivados.....	"	5
quinonas y derivados.....	"	6
Derivados amínicos.....	"	7
Alcoholes aromáticos y sus derivados.....	"	8
Acidos aromáticos y sus derivados.....	"	8
Productos de condensación de derivados nafténicos..	"	9
Productos de condensación de hidrocarburos y nú- cleos especiales.....	"	12
Productos varios: resinas, hidrocarburos derivados del alquitrán, etc.	"	13
PARTE TECNICA.....	"	18
Generalidades sobre taninos de la Clase I.....	"	18
Generalidades de los taninos sintéticos de la clase segunda.....	"	22
Taneseo.....	"	23
Corinal.....	"	24
VENTAJAS DE LOS TANINOS SINTETICOS.....	"	26
Supresión del levantamiento de la piel.....	"	27
Economía de tiempo.....	"	27
Economía de tanino.....	"	27
Supresión de precipitados.....	"	28

Resistencia a las acciones fermentativas de los mohos en los extractos.....	Pág.	28
Color de los cueros tratados con "Sintan".....	"	29
Buena resistencia a la tracción, rendimiento satisfactorio.....	"	29
DIRECTIVAS GENERALES PARA EL CURTIDO CON TANINOS SINTETICOS	"	30
POSIBILIDAD DEL EMPLEO DE LOS TANINOS SINTETICOS EN LA FABRICACION DE CUEROS DE CURTIDO VEGETAL.....	"	31
Precurtido con taninos sintéticos.....	"	31
Los taninos sintéticos en el recurtido y en el blanqueo.....	"	32
PARTE EXPERIMENTAL.....	"	34
Preparación de la solución para análisis.....	"	35
Reactivos necesarios.....	"	36
ANALISIS DE LAS SOLUCIONES.....	"	38
Humedad - Materias sólidas totales.....	"	38
No taninos, Principio.....	"	38
Técnica operatoria.....	"	38
Materias tanantes absorbibles por el polvo de piel	"	41
Materias insolubles.....	"	41
RESULTADO DEL ANALISIS DE SOLUCIONES DE TANINO DE QUEBRACHO	"	41
Técnica del curtido.....	"	44
PRACTICA.....	"	46
Tablas de curtido.....	"46a	52
ANALISIS DE LOS CUEROS.....	"	53
Humedad.....	"	53
Materias grasas.....	"	54
Dosaje de materias lavables al agua.....	"	55
Cenizas.....	"	56



Tanino combinado.....	Pag.	57
Grados de curtido.....	"	57
Rendimiento práctico.....	"	57
Substancias dérmicas.....	"	57
Reactivos.....	"	57
Casos en que las cenizas pueden dar datos elevados.....	"	58
Técnica operatoria para la determinación de substancia dérmica.....	"	59
PARTE PRACTICA.....	"	61
Resultados de los análisis físicos y químicos de los cueros.....	"	61 a 70
CONCLUSIONES.....	"	71
BIBLIOGRAFIA.....	"	74

-----0000000000-----