

Tesis de Posgrado

El mejoramiento del curtido mixto en la fabricación de suelas para calzado

Confalonieri, Beatriz Magdalena

1959

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas 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:

Confalonieri, Beatriz Magdalena. (1959). El mejoramiento del curtido mixto en la fabricación de suelas para calzado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1019_Confalonieri.pdf

Cita tipo Chicago:

Confalonieri, Beatriz Magdalena. "El mejoramiento del curtido mixto en la fabricación de suelas para calzado". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1959. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1019_Confalonieri.pdf

BUENOS AIRES

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TESIS :

El mejoramiento del curtido mixto en la fabricación de suelas para calzado

presentada por:

HEATRIZ MAGDALENA CONFALONIERI

para optar al título de Doctora en Química.

- 1959 -

TESIS : 1019

T.M.

Mi profundo agradecimiento:

- al Dr. H. Margheritis, padrino de tesis
- al Ing. C. Ehler, Gerente de Curtiembre La Federal S.A., por haberme facilitado la realización del trabajo en las instalaciones de la fábrica.
- al Dr. H. Giovannattista Sub-director del Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Fcia. de Buenos Aires, por cuyo intermedio se hicieron parte de los análisis químicos y la totalidad de los ensayos físicos en dichos Laboratorios.

El curtido mixto (cromo-vegetal), en la fabricación de suela para calzado, si bien no es un método moderno, ha despertado en los últimos tiempos, mucho interés. Ello se debe, en primer término a la gran calidad de la suela obtenida, comparable y aún superior a la de la suela vegetal, a la gran rapidez del proceso de curtido y al mayor aprovechamiento de los extractos tánicos empleados, en nuestro país es el extracto de quebracho casi exclusivamente. Dada la intensa explotación de los quebrachales en el norte argentino y su posible extinción, es interesante encontrar una forma de usar menos extracto de quebracho y emplear mejor el que se use. También interesa, la posibilidad de usar otros árboles existentes en el país, para obtener extractos curtientes y aún más, la realización de plantaciones de árboles no existentes en el país, como la mimosa por ejemplo, cuya corteza contiene materias curtientes.

Para encontrar la forma más técnico-económica de hacer el curtido mixto, aplicarlo con materias primas nacionales y estudiar la influencia de sus diversas variables, como son el porcentaje de óxido de cromo, de extractos tánicos, el tiempo, etc. se hizo la presente tesis, de acuerdo al siguiente plan de trabajo:

1 - GENERALIDADES

- a - Apreciación de los extractos tánicos en uso actual; consideración de la forestación y reforestación argentina; posibles plantaciones de mimosa.
- b - Clásica suela vegetal (antigua)
- c - Curtido rápido vegetal.
- d - Receta del curtido cromo
- e - Clásica suela curtido mixto (cromo-vegetal)

2 - PARTE EXPERIMENTAL

- a - Fijación de las diversas variables
- b - El CURTIDO MIXTO RAPIDO - Sus características.
- c - Análisis químicos.
- d - Ensayos físicos.

3 - CONCLUSIONES

4 - BIBLIOGRAFIA

1 - GENERALIDADES

a - APRECIACION DE LOS EXTRACTOS TANICOS EN USO ACTUAL: - CONSIDERACION DE LA FORESTACION Y REFORESTACION ARGENTINA POSIBLES PLANTACIONES DE MDCUSA.

HISTORIA DEL EXTRACTO TANICO DE QUEBRACHO:

El descubrimiento del tanino de quebracho, ha sido relativamente tardío en comparación con el de otras materias tánicas, conocidas desde hace varios siglos. Ello se explica fácilmente, si se tiene en cuenta que una de sus propiedades casi exclusivas, es su solubilidad limitada en agua fría.

Mientras que en otros países, abundan materias tánicas fácilmente accesibles como ser las de cortezas y frutos de árboles, lo cual ha facilitado su aplicación a la curtisumbre por simple extracción con agua fría, el quebracho ha presentado desde un principio las dificultades de la desintegración de la madera, la extracción de su tanino y el manejo de las soluciones, que siempre contienen una cantidad elevada de sustancias insolubles.

La primera utilización industrial del quebracho, como fuente de tanino se debe a Emilio Poirier, curtidor francés radicado en la provincia de Salta. El primer extracto de quebracho fue ofrecido al mundo en la exposición de París de 1878, por Ernesto Dubose, elaborador de maderas tintóreas en Le Havre. Poco después los hermanos Hartensck, utilizaron la madera de quebracho en su curtisumbre de Pirassens (Alemania), con resultados tan excelentes que decidieron su explotación en Sudamérica.

En 1895, fundaron en colaboración con el Sr. Carlos Casado, la primera fábrica de extracto de quebracho, exportando en el mismo año 402 toneladas. Actualmente existen 23 fábricas de extracto de quebracho en la Argentina y 4 en el Paraguay. Las curtisumbres de los países más industrializados, que elaboran cueros mediante el curtido vegetal, consumen en su mayor parte, por lo menos en un 50% y a veces hasta 70% de extracto de quebracho, calculado sobre el total de extractos tánicos utilizados.

Esta evolución se debe a lo siguiente: la dificultad que ofrecía el tanino de quebracho, su limitada solubilidad en agua fría, fue subsanada por un descubrimiento de los señores Le Petit, Dollfus y Gausser. El procedimiento consiste en hervir el extracto en solución concentrada, con bisulfito ó sulfito de sodio, ó con una mezcla de ambos, durante varias horas, hasta que el extracto se transforme en un producto fácilmente soluble en agua fría. Se puede afirmar que ha sido el extracto de quebracho sulfitado el que ha abierto el camino al método del curtido rápido. Han sido principalmente los hermanos Durio de Tarín quienes crearon el método de curtido rápido, usando para este fin, extracto de quebracho sulfitado y tambores rotativos. En muchos países, tal como en la Argentina todavía se sigue trabajando según el método Durio.

ELABORACION DEL EXTRACTO DE QUEBRACHO:

Es un procedimiento industrial bien conocido. La fabricación consta de tres etapas principales que son:

//

1/2.

- 1 - Transformación mecánica de la madera en aserrín.
- 2 - Extracción del aserrín con agua caliente en difusores.
- 3 - Concentración del extracto líquido al vacío.

La industria del extracto de quebracho en la Argentina, emplea como materia prima el quebracho colorado llamado chaguyo, que contiene 20-22% de materias tánicas y rinde 31 hasta 34% de extracto, con un contenido medio de 70% de tanino. El quebracho colorado llamado santiaguino es más pobre en tánicas y el rendimiento en extracto llega a 25-26%.

Datos analíticos de los extractos fabricados por la Forestal Argentina S. de C.:

	CORONA, sulfitado - C.F. del C.	
	(sol. en agua fría)	(sol. agua caliente)
TANINO	66,2%	63,3 %
NO-TANINO	13,8%	9,3 %
INSOLUBLES	---	7,4 %
AGUA	20,0%	20,0 %
	<u>100,0%</u>	<u>100,0 %</u>
CENIZA	5,3 %	0,48 %
Color oficial: ROJO	3,9 %	3,1 %
: AMARILLO	8,5 %	6,6 %

EL ARBOL DE QUEBRACHO:

En el norte de la República Argentina (Chaco, Formosa, Santa Fe, Santiago del Estero, Salta, franjas de Corrientes, Córdoba, Tucumán, Catamarca y Jujuy) y en el sur del Paraguay, existe una extensa zona boscosa, poseedora de una gran variedad de árboles entre los que predominan las distintas especies del quebracho colorado: chaguyo y santiaguino. Los bosques no son continuos, sino que se intercalan: arroyos, cañadas, esteros, palmares, etc. en forma irregular. La actividad de la zona señalada se debe a su riqueza forestal aunque el agotamiento paulatino que experimenta, debido a la intensa explotación hacen muy incierto su futuro. Se puede afirmar en general, que un 60-70% de la madera de quebracho que se usa como leña sirve para la fabricación de extracto tánico. Los bosques del norte argentino disponen de una gran variedad de maderas duras como el guayacán, el algarrobo, el quebracho blanco, el lapacho, etc.; aunque algunos de ellos, contienen una cantidad modesta de materias tánicas, su empleo como leña no significa una pérdida tan grande como el uso del quebracho colorado para tal fin.

En lo que respecta al papel que representa el tanino en el árbol, no hay todavía ninguna indicación exacta. Según Gola, Vogri y Cappellotti (Trattato di Botanica, Torino, 1936) "el tanino es considerado como un producto de excreción que no encuentra ulterior empleo en la planta, salvo el aumento de la resistencia contra los parásitos, dada la propiedad antiséptica de dicho compuesto", lo que equivale a considerar el tanino como un medio de defensa. El quebracho colorado san-

tiaguño, se utilizaba relativamente poco para la fabricación de extracto tánico, ya que su contenido en tanino es de 15-18% contra 20-21% del quebracho colorado chaqueno. En cambio se usaba en gran escala para madera de obra, durmientes, tornería, etc. y en los años de guerra como combustible. Actualmente se utiliza ya en gran escala para la extracción de tanino y sería más en el futuro cuando las existencias del quebracho chaqueno declinan en forma sensible.

La edad óptima de un árbol de quebracho colorado sería de 80-90 años. Durante los primeros 75-80 años de vida, un árbol produce alrededor de 4 kg. de madera por año, lo que permite estimar el rendimiento total de un árbol de quebracho con el valor promedio de 300 kg. de madera colorada.

La experiencia enseña, que la multiplicación natural del quebracho en las zonas de explotación se paraliza completamente; en dichas zonas sólo quedan en pie árboles de más de 10 años de edad. En otras zonas se observan enormes aislados naturales llamados "renovales", donde brota abundantemente el quebracho colorado por semillas.

En los bosques fiscales y algunas compañías particulares, se trabaja con todo cuidado para evitar la destrucción de la plantación joven no cortando jamás árboles de diámetro menor de 25 centímetros. En otros bosques, sin embargo, la explotación es prácticamente total; se cortan los árboles jóvenes, llamados verdes, con lo cual se extirpa completamente la especie en esas zonas.

Considerando la multiplicación natural y la replantación artificial se llega a las siguientes conclusiones:

- 1 - La multiplicación natural parece ser posible, únicamente en renovales aislados, ó en terrenos todavía no explotados.
- 2 - Debe considerarse perdida la multiplicación natural en los bosques en explotación, aunque ésta sólo tenga por objeto el corte de árboles de edad avanzada.
- 3 - Parece difícil, sino imposible, tomar medidas que permitan una multiplicación natural eficaz en los bosques en explotación.
- 4 - La replantación artificial es promisorá, para ello se requieren sin embargo, no sólo terrenos completamente aislados y seleccionados en cuanto a la composición de su suelo y las condiciones meteorológicas sino también estudios por parte de botánicos ó ingenieros forestales.

EL URUNDAY:

Es un árbol que se encuentra en las mismas zonas que el quebracho colorado chaqueno. Su aspecto es similar al de éste; el corte de la madera es más oscuro y de un pardo más intenso. Se oxida al aire con más rapidez, adquiriendo un color chocolate. Una propiedad notable del árbol del urunday es la siguiente: el

trazo de tronco, que queda unido a la raíz después de cortar el árbol, es capaz de brotar, es posible la replantación por estas. Esta propiedad del urunday es muy importante, frente a las dificultades que ofrece la replantación del quebracho, que únicamente puede hacerse por la semilla. La madera contiene de 14 hasta 16 % de tanino.

100 Kg. madera quebracho colorado chaqueño,	ripien	32-33 Kg. de ext.
100 Kg. " " santiagoño,	"	24-26 Kg. de ext.
100 Kg. " " urunday	"	20-23 Kg. de ext.

Según Vogel, el tanino de urunday es casi idéntico al del quebracho colorado, aunque el color del extracto tánico del primero es algo más oscuro lo que se observa también en los respectivos extractos bisulfitados.

Por otra parte, los resultados industrialmente obtenidos, demuestran que los cueros curtidos con urunday, dieron mayor rendimiento en peso, y suelas más firmes. En síntesis, el extracto de urunday, debidamente preparado, sulfitado e solubilizado, es tan bueno como el extracto de quebracho.

MIMOSA:

Uno de los más apreciados y más rendidores taninos, es el obtenido de la corteza de la mimosa, una especie de acacia; su origen es de Australia; actualmente hay plantaciones importantes en Rhodesia (Africa). En Inglaterra, se conocía esta corteza en 1870, y principalmente, se usaba en combinación con la corteza de roble.

Cultivos de mimosa:

Las semillas tienen cáscara muy dura, se las debe preparar antes de sembrar. En una especie de sartén, se tuestan ó sino se hierven varios minutos en agua, después de lavan en agua fría. En la tierra debidamente arada, se colocan en los surcos varias semillas juntas cada 1 ó 2 metros, de los brotes, se arrancan los más débiles y se dejan los fuertes. La tierra apropiada es la arenosa, que debe ser profunda para favorecer el desarrollo de las raíces. Mucho frío y mucho calor, perjudican los primeros años, más adelante son menos sensibles. Entre los 5 y 10 años los árboles tienen cáscara de 6 a 10 mm. y de alta calidad de tanino.

No hace falta reforestar pues las semillas que caen brotan solas. Cuando se cortan los troncos las raíces quedan, al quemar estos restos se favorece la germinación de las semillas caídas.

Plantas de 1 año,	altura	2	-	3 metros.
Plantas de 4 - 5 años,	altura	9	-	9 metros.
Plantas de 8 años,	altura	20	-	25 metros.

Como se puede ver, el crecimiento es muy rápido. A los dos años de la plantación nueva se deben arrancar los árboles débiles,

las cortezas de estos no se utilizan, las plantas quedan en el suelo y se pudren.

A los 5 ó 6 años, se desmonta por primera vez un surco sí y otro no, ensanchando así las distancias entre los árboles que quedan. Del 7º. al 9º. año se cosecha todo. La cáscara se ata y se deja secar en galpones. La cáscara fresca contiene 53% de humedad, la cáscara seca 12%. Por año y por hectárea se obtiene un rendimiento de 1.200 a 1.500 kg. de corteza. La corteza es dura, de color oscuro, negro violáceo, el borde de rotura es liso. El análisis de una corteza de mimosa de Natal (Africa) es la siguiente:

Tanino	:	33,0%
No-tanino	:	9,5%
Involuble	:	45,0%
Humedad	:	14,5%

Los valores del tanino oscilan, desde un mínimo de 22% hasta un máximo de 48%. La cáscara de los troncos tiene más tanino que la de las ramas, y la cáscara más próxima a la raíz más tanino que la de las alturas.

El tanino de la corteza es muy soluble, haciendo la extracción en forma adecuada se puede extraer hasta dejar un resto de 2% en la corteza.

EXTRACTOS LIQUIDOS DE MIMOSA: 20-0 252.86

Tanino: 24 - 36 %	Valor promedio
No tanino : 5 - 9 %	30%
Insoluble : 0,5 - 1,5%	7%
Humedad : 60 - 70 %	0,5%
	62,5%

EXTRACTOS SOLIDOS:

Tanino	:	63%
No tanino	:	16%
Insoluble	:	1,5%
Humedad	:	19,5%

El extracto sólido se solubiliza completamente en agua a 40-50°C; al enfriar se deposita poco insoluble.

Todos los extractos de mimosa son de rojo intenso, color que se transmite al cuero, la intensidad del color aumenta con la edad de la corteza. El uso de los extractos de mimosa es adecuado para todos los curtidos. El cuero resultante es muy rojo, pero de buen tacto. Para la fabricación de suelas se puede usar con éxito la mimosa en vez de quebracho.

1 - GENERALIDADES:**b - Clásica suela vegetal (Antigua)**

La fabricación de la suela, es muy antigua. Los egipcios, griegos y romanos usaban las cortezas vegetales para su preparación. La conservación de las pieles se hacía por secado. La caída del pelo se provocaba por fermentación, en lugares húmedos, con cierto calor para favorecer la multiplicación de los microorganismos, que por putrefacción causaban la caída del pelo y de la epidermis. -

En este estado, después de un lavado, que se hacía en la orilla de los ríos, quedaba solamente la sustancia dérmica. Seguidamente, se curtían, usando cortezas distintas ó frutos según las regiones. En fosos construídos en los pisos, se alternaban pieles y cortezas, completando con agua.

El curtido de las pieles, se obtenía en este proceso:

- 1o.- Por taninos naturales, extraídos en frío en los fosos.
- 2o.- Por fermentación de los no-taninos, que son azúcares fermentables, formando ácidos orgánicos que provocan un ambiente de pH: 3-4.

Las soluciones en los fosos eran débiles, hasta 2% Nf. El tiempo de curtido entre dos y más años para una gran calidad.

En esta forma, se curtieron las pieles, hasta que el conocimiento de la cal, sulfuro de sodio, extractos tánicos concentrados etc. junto con los progresos mecánicos, acortaron notablemente el tiempo de curtido, pero con desmedro de la gran calidad del producto.

1 - GENERALIDADES

e - CURTIDO RAPIDO VEGETAL - Método de los hermanos Durio.

Se usaron novillos salados de 25 Kg. c/u.

Requis: Se colocan las pieles en fulón que gira a razón de 1.1/2 r.p.m., durante 24 horas, con el 200% de agua (el agua se cambia varias veces)

Marcha: 24 horas en fulón, 1.1/2 rpm, 10 minutos de marcha, 1 hora detenido.

200 % agua
2 % sulfuro de sodio (60%)
5 % cal hidratada

A las 24 horas, se vuelca el líquido, se lava con el fulón en marcha para lo cual está provisto de puerta reja. Descargar, trinchar a máquina, purgar a máquina, lavar en molinete con agua hasta que desaparece el sulfuro de sodio.

Piel: Se debe llegar a un pH: 5,5

100 % agua
5 % cloruro de sodio
1,5 % ácido clorhídrico

El fulón debe caminar durante 2 horas y quedar detenido una noche. Al día siguiente se lava para eliminar la sal y evitar la precipitación de los taninos en las tiras.

Freguado: Se hace en fulón, a una marcha continua de 7 rpm, durante 48 horas, temperatura 30-35° C. Se usó extracto de quebracho bisulfitado a una graduación de 12° Bé, se debe agregar 200 gramos de aceite mineral por cuero para evitar la espuma. El jugo restante de los fulones se usa para reforzar las tiras; el consumo total de tanino se calcula en 5% de extracto seco sobre peso en tripa. Se entiende por TRIPA a la piel una vez terminado el proceso de ripera.

Se cortan los cueros en mitades, se prensan.

Blanqueo: Se hace en fulón, marcha 45 minutos.

Y Extrase

100 gr. bisulfito de sodio por cuero
100 gr. glucosa
200 gr. cloruro de bario " "
350 gr. aceites mezclas " "

Terminación:

Descargar los cueros, ponerlos al viento en máquina, luego al aire, secar en estufas, temperatura máxima de 40°C, descargar, reventar al aire, cilindrar.

SE HICIERON DOS PARTIDAS EN FABRICA SEGUN ESTE METODO, USANDO PIELS DE 25 Kg. c/u. EL ANALISIS PROMEDIO DE LAS SUELAS FIGURAS EN LA PARTE EXPERIMENTAL.

1 - GENERALIDADES:**d - Breve reseña del curtido cromo.**

El remojo, el pelambre, como todos los trabajos de la ribera, son para la suela al cromo, igual que los ya indicados para el proceso de suela vegetal. Después de descarnar a máquina se hace un desencalado liviano con ácido láctico. El picle siguiente.

100 % de agua
8 % de cloruro de sodio
1,5 a 2 % de ácido muriático

Hay que procurar evitar el uso del ácido sulfúrico por el efecto nocivo que tiene sobre las pieles.

El curtido de las pieles, se hace en el mismo fulón después de haber volcado el agua del picle:

80% de agua sobre peso en picle
2% de sulfato de sodio
2,5% de óxido de cromo
30% de basicidad

Se rotan los fulones durante 6 horas, se basifica con 0,5% de carbonato de sodio. Se leva, se descarga el fulón, se colocan las pieles sobre cañalote, se presan; seguidamente el blanqueo en estado medio seco para incorporar peso y uniformar el color.

2 - 3 % de azúcar
3 - 4 % de cola
2 - 5% de talco

Conservador

Otra forma sería tratar la suela con silicato de sodio. El silicato de sodio es una sal alcalina que tiene en solución un pH : 11-12 Esta alcalinidad perjudica al cuero, pero neutralizando con ácido muriático se forma silice en estado coloidal, que se incorpora al cuero dándole peso. Una fórmula para el caso es: en un bado con 30-40% de agua sobre peso de los cueros rebajados, se agrega en el fulón 5-8% de silicato de sodio; antes de entrar los cueros se deja caminar el fulón para disolver el silicato, se agrega ácido muriático hasta lograr un pH de 5 ó 4. Cuando se ha formado el precipitado coloidal se introducen los cueros en el fulón, donde caminan lo necesario para suscribir todo.

La suela al cromo no lleva nutrición.

Se ponen los cueros al viento, se clavan, secan, desclavan, se recortan, se cortan en mitades y se cilindran.

SE HICIERON DOS PARTIDAS EN FABRICA SEGUN ESTE METODO, USANDO PIELS DE 25 kg. EL ANALISIS PROMEDIO DE LAS SUELAS ASI OBTENIDAS FIGURA EN LA PARTE EXPERIMENTAL.--

Preparación de extractos curtiertes:

La teoría y la técnica son suficientemente conocidas. Los inconvenientes están en los fenómenos de polimerización y de olificación que sufre la molécula del complejo de cromo. Es indispensable trabajar de una manera uniforme para poder asegurar un producto parejo que siempre presente las mismas características y propiedades.

La reacción básica prevista por la teoría es la siguiente:



Prácticamente, se tienen las siguientes cantidades de productos a emplear para obtener extractos crómicos curtiertes con la acidez según Schorlemmer:

Bicromato de sodio. $2\text{H}_2\text{O}$	100	100	100	100	100
Acido sulfúrico 95%	85	95	100	105	114
Acido sulfúrico 100%	80,7	90,3	95	99,7	108
Glucosa	25	25	25	25	25
Agua	450	450	450	450	450
Acidez %	51	43	37	33	23,4

Para realizar esta reducción, se necesita una instalación adecuada porque se un proceso delicado. Debe operarse en un recipiente revestido con plomo, debe tener un agitador de paletas, movido mecánicamente, entrada de vapor y agua; extractor para vapores tóxicos:

- 1- Se disuelve el bicromato con agua caliente en el interior del recipiente.
- 2- Se agrega el ácido sulfúrico despacio para no provocar una reacción violenta.
- 3- Se agrega el reductor disuelto graduando la entrada, de manera que la adición sea lenta al principio.

Cuando el reductor entra, provoca una reacción exotérmica, descomponiéndose y oxidándose. A medida que la reducción avanza el color pasa del anaranjado al verdoso, se agregan las cantidades del reductor en forma tal de mantener el líquido siempre en ebullición por la misma reacción sin necesidad de calor artificial.

Cuando termina la reducción se hace un ensayo para tener una orientación sobre el resultado de la misma. Se toman 2 cc. de extracto en tubo de ensayo, se diluyen hasta 10 cc. con agua, se agrega hidróxido de sodio hasta reacción alcalina, se hierve y filtra.

- 1 - El líquido filtrado es incoloro, prueba que la reacción es completa
- 2 - El líquido es amarillo, ha quedado bicromato sin reducir; es inconveniente usarlo pues daría manchas sobre el cuero.

Respecto a la acidez, deben también hacerse con-

1/10.

troles pues es muy importante y sus efectos sobre la piel son distintos.

Si la basicidad resultó más alta que la deseada, nunca debe agregarse ácido sulfúrico para bajarla, pues debe tenerse en cuenta, que una gran parte del ácido queda al estado libre, ocasionando finalmente daños sobre el cuero. Lo más razonable es tener extractos de basicidad conocida más baja para poder agregar, adicionando soda en caso necesario.

1 - GENERALIDADES

e - clásica suela curtido mixto - "romo vegetal. (suela flexible)

REMOJO: Si se usan cueros salados, el agua se debe cambiar durante dos ó tres días; si los cueros son secos, durante 3 ó 4 días.

De acuerdo al tiempo y a la temperatura ambiente, conviene agregar por m³. de agua de 1/2 a 2 kg. de humectante contra acción bacteriana. Se recomienda someter a los cueros a un segundo remojo; entre las dos operaciones, estirar las pieles en la máquina de trinchar y sacarles la grasa y carne adheridas.

Pelambre: primer día; 500% de agua sobre peso pieles saladas
3-4% de sulfuro de sodio (60%)
5-8/ de cal viva

Se lavan las pieles en el mismo fulón 20 a 30 minutos y se pasan a un segundo pelambre de 2 a 3 días:

500% de agua
6% de cal viva

esta pelambre da una piel leve, suave y clara.

Los pelambres se pueden recuperar reforzándolos previa determinación de la droga existente. Siguen los trabajos mecánicos de pelar, trinchar y purgar ó sea limpiar la flor de raíces de pelo, glándulas sebáceas etc.
Tomar el peso en tripa.

Desencalado:

500% de agua sobre peso en tripa
3% de sulfato de amonio
0,2 a 0,5% de ácido clorhídrico
temperatura 25° a 30° C
tiempo 2 horas

Piclo: en un nuevo baño, se hace el piclo, necesario para llevar la tripa alcali al estado ácido necesario para el recurtido cromo.

100% de agua sobre peso en tripa
8% de cloruro de sodio
tiempo de marcha 15 minutos
agregar en estado diluido 1 a 2% de ácido sulfúrico de 66°Bé, que se puede reemplazar por ácido marítimo, dando cueros más blandos. Tiempo de marcha 2 a 3 horas en molinete.

Los cueros piquelados se dejan una noche sobre caballete, para pasar al día siguiente al cromo.

Recurtido cromo: Se hace en fulón
2% de óxido de cromo (sulfato básico de cromo)
tiempo: 6 horas.

1/12.

Basificación: 0,4% de carbonato de sodio
tiempo: una hora

la suela basificada, se descarga sobre camalletes, dejando una noche para la fijación del cromo; al día siguiente se hace una rápida neutralización en fulón con 1% de bicarbonato de sodio.

Precurtido vegetal: se colocan las pieles en un sistema de cuatro tinas, que contienen extracto de quebracho bisulfitado al 6%, en concentración creciente desde 30% hasta 60%; se descargan y cortan las pieles.

Recurtido vegetal: Se hace en fulón, con extracto de quebracho sulfitado (3 a 4%), durante 6 a 8 horas, a 35°C, y una concentración de 80%. De querer penetración completa, ó sea anular el corte verde del cromo se extiende la curtiduría en fulón durante algunas horas más, Descargar el fulón, lavar, descargar, cortar medios cueros, prensar

Blanqueo: en fulón

100 gramos de glucosa por cuero
200 gramos de cloruro de bario por cuero
50 gramos de ácido oxálico por cuero
300 gramos de aceites sulfonados por cuero

Se hace marchar 45 minutos el fulón en seco; se descarga, se ponen los cueros un día al viento; se secan tres días en estufa; se dejan revenir (para absorber la humedad ambiente) hasta 10 días según el tiempo; cilindrar.

1/23.

2 - PARTE EXPERIMENTAL.

a - FIJACION DE LAS DIVERSAS VARIABLES;

La idea del curtido mixto rápido, para la obtención de suelas, está basado, en la posibilidad de un precurtido con sulfato básico de cromo para separar las fibras y favorecer así la penetración de extractos tánicos concentrados. El precurtido mineral es también indispensable para hacer las pieles resistentes a la temperatura de 45°C (temperatura indispensable para el uso de extractos concentrados) evitándose la gelatinización de la piel.

Se encontró el porcentaje adecuado de Cr2O3 de la siguiente manera; precurtiendo cueros piquelados con distintas concentraciones de sulfato básico de cromo y basificando luego exactamente. Se hicieron las pruebas de cocción de las diversas muestras y otras observaciones complementarias determinándose así el porcentaje apto. Se utilizó sulfato básico de cromo de;

16 gramos % de Cr2O3 y 34% de basicidad.

Muestra No.1:

Los ensayos en pequeña escala, se hicieron por duplicado en el laboratorio.

En este ensayo se utilizó una cantidad de sal básica de cromo que corresponde a 0,25 gr% de Cr2O3.

204 gramos de tripa piquelada
204 gramos de agua
3,2 gramos de sulfato básico de cromo
4 gramos de sulfato de sodio

Se agregó el 2% de SO4Na2 para evitar el hinchamiento ácido. El ensayo se realizó en pequeños fulones de prueba; tiempo del precurtido es de 6 horas.

Se basificó durante 2 horas en el mismo fuloncito, agregando la cantidad de carbonato de sodio necesaria, cuyo cálculo es el siguiente:

$$(b - a) \cdot 3,06 \cdot \frac{\text{gr. Cr/litro}}{100} = \text{gr soda/litro}$$

b; basicidad buscada
a; actual

$$(42-34) \cdot 3,06 \cdot \frac{100}{100} = 26,68 \text{ gramos de soda por litro}$$

para 3,2 gramos de sulf. básico de cromo corresponden 0,085 gr.soda

Muestra No.2:

en este ensayo se utilizó una cantidad de sal básica de cromo que corresponde a 0,50 gr % de Cr2O3

//

1/24.

183 gramos de tripa piquelada
183 gramos de agua
5,7 gramos de sulfato básico de cromo
3,6 gramos de sulfato de sodio

Tiempo: 6 horas

Asifiscación: durante 2 horas, con 0.152 gramos de soda

Muestra No. 3:

en este ensayo se utilizó una cantidad de sal básica de cromo que corresponde a 0,75 gr % de Cr₂O₃

166 gramos de tripa piquelada
166 gramos de agua
7,76 gramos de sulfato básico de cromo
3,3 gramos de sulfato de sodio

Tiempo: 6 horas

Asifiscación: durante 2 horas con 0.207 gramos de soda Solway.

Muestra No. 4:

En este ensayo se utilizó una cantidad de sal básica de cromo que corresponde a 1 gr. % de Cr₂O₃

180 gramos de tripa piquelada
180 gramos de agua
11,25 gramos de sulfato básico de cromo
3,6 gramos de sulfato de sodio

Tiempo: 6 horas

Asifiscación: durante 2 horas, con 0,3 gramos de soda Solway.

Muestra No. 5:

En este ensayo se utilizó una cantidad de sal básica de cromo que corresponde a 1,25 gr. % de Cr₂O₃

187 gramos de tripa piquelada
187 gramos de agua
14,6 gramos de sulfato básico de cromo
3,74 gramos de sulfato de sodio

Tiempo: 6 horas

Asifiscación durante 2 horas, con 0,39 gramos de soda Solway.

Muestra No. 6:

En este ensayo se utilizó una cantidad de sal básica de cromo que corresponde a 1,50 gr. % de Cr₂O₃.

186 gramos de tripa piquelada
186 gramos de agua
17,42 gramos de sulfato básico de cromo
3,74 gramos de sulfato de sodio

Tiempo: 6 horas

Asifiscación durante 2 horas con 0,46 gramos de soda Solway.

1/25.

OBSERVACIONES:

Muestra No.1: Apenas teñida de cromo, no se observa separación de las fibras.

Prueba de cocción: a 40°C durante 10 minutos, pierde superficie y encoge del lado flor.

Este ensayo se descarta.

Muestra No.2: La piel está pasada con el curtiente, presenta cierto aspecto de curtida. Se comienza a observar separación de las fibras.

Prueba de cocción:

40°C	10 minutos	resiste
50°C	10 minutos	no pierde superficie pero tiende a un encogimiento de la flor.
60°C	10 minutos	ligera pérdida de superficie notándose encogimiento de la flor.
70°C	10 minutos	la piel endurece

Este ensayo se descarta.

Muestra No.3:

Aspecto de curtido, ya se observa mejor la separación de las fibras.

Prueba de cocción.

40°C	10 minutos	resiste
50°C	10 minutos	No pierde superficie pero tiende a un encogimiento de la flor.
60°C	10 minutos	encogimiento de la flor
70°C	10 minutos	semi-duro

Este ensayo se descarta.

Muestra No.4: Buen aspecto y buena separación de las fibras

Prueba de cocción:

50°C	10 minutos	resiste
60°C	10 minutos	resiste
70°C	10 minutos	resiste

Muestra No.5: Óptima separación de las fibras,

Prueba de cocción: resiste a 70°C durante 10 minutos.

Muestra No.6: igual al ensayo No.5, pero el cuero presenta más aspecto de curtido cromo.

CONCLUSION:

De acuerdo a lo anterior, los porcentajes adecuados se eligen entre 1 a 1,2 gr % de Cr₂O₃

Precurtido vegetal: se hace para evitar el encogimiento de la flor al recurrir con extractos tánicos concentrados.

Se trataron con extracto tánico sulfitado las muestras de 1 y 1,2% de Cr₂O₃.

Se hicieron cuatro ensayos para e/una con 2,4 y 6 y 8% de tanino bisulfitado y 100% de agua.

Ensayo No.1: Con 2% de tanino bisulfitado se descarta para ambas muestras de 1 y 1,2% de óxido de cromo pues al recurrir con extractos tánicos concentrados la flor tiende a encoger.

Los ensayos 2, 3 y 4: Con 4%, 6% y 8% de tanino bisulfitado resultan buenos al recurrir con extractos concentrados, la flor no encoge y es firme.

CONCLUSION.

De acuerdo a lo anterior se encontró como cantidad apta mínima de tanino bisulfitado para el precurtido vegetal el 4% (buena fijación de la flor y firmeza). En la práctica se hizo necesario usar el 6% por la pérdida representada por falta de absorción.

Recurtido vegetal: La cantidad de extracto dispersado, se fija por la necesidad de obtener un grado de curtido cercano a 80 (valores normales de 60 - 100). El Grado de curtido es la relación porcentual del tanino combinado al material dérmico.

Grados de curtido muy inferiores a 80 pertenecen a suelas del tipo flexible; por otra parte no se puede recurrir con exceso de tanino dispersado pues este no se fija y aumenta por lo tanto el porcentaje de sustancias lavables, que disminuyen la elasticidad de la suela.

Según el análisis de la suela vegetal el contenido de taninos es de 40,2%

Se hizo el ensayo en el curtido mixto con 20% más para compensar las pérdidas ó sea 48,24% de tanino al que se descontó el porcentaje correspondiente al precurtido vegetal; cantidad ésta que dio el grado de curtido deseado pero quedó tanino sin absorber y se tuvieron lavables altos.

Se hizo un segundo ensayo con 10% más de tanino que el dado en el análisis de la suela vegetal ó sea 44,2% (descontóse el correspondiente al precurtido vegetal), demostrándose ser esta la cantidad necesaria, según puede verse en los análisis.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

b - EL CUERIDO MUY RÁPIDO:

Los cueros salados, se remojan con 300% de agua, durante 24 horas, en este tiempo se cambia el agua agregando polisulfuros como humectantes, a razón de

Previa fusión (64 gramos de sulfuro de sodio
40 gramos de azufre, por cuero.

Al descargar, el agua, no debe contener más de 0,5 gramos de cloruro de sodio por litro (para evitar la peptización debida a los cloruros (ver escala de Hofmeister).

RELAJAR:

Al mismo fulón, se agrega sulfuro de sodio en estado líquido utilizando el producto comercial (150 gramos por litro) a razón de 10% de solución por Kg. de cuero salado, y 2,5% de cal hidratada por Kg. de cuero salado; los cueros permanecen en este pelambre durante 20 horas, moviendo el fulón cada 3 horas, 10 minutos, a razón de 1.1/2 revoluciones por minuto. Se elimina el líquido, se agrega agua levemente tibia (22-23°C) para conseguir el descañamiento de la tripa hinchada por el alcali. Se lava durante 1/2 hora, descargar y trinchar a máquina enseguida. Se pasa a la máquina de purgar para limpiar la flor de raíces, de pelo y glándulas sebáceas. Las tripas limpias se pesan y colocan en fulón con:

200% de agua
1% de bisulfito de sodio
1/2% de ácido láctico,

durante 2 horas para descañalar. Volver el líquido, al mismo fulón se agrega agua a 35°C, 1,5% de sulfato de amonio, durante 15 minutos, se introduce la purga enzimática (Oropón) 0,2% durante 30 minutos (para dar flexibilidad y suavidad a la flor); la purga enzimática actúa idealmente a pH: 7,5-8,5 debajo de 20°C no trabaja). Se vuelca el líquido, lavar con agua fría poco tiempo; a las tripas frías se agregan:

100% de agua
10% de cloruro de sodio

Piel Marcha: 20 minutos

Se agrega ácido sulfúrico diluido, 1,5%

Marcha: 2 horas

se elimina el líquido y se agrega lentamente jugo de cromo hasta llegar a 1 - 1,2% de Cr₂O₃ (Por 100 Kg. de cuero, 10 Kg. de sulfato básico de cromo; el sulfato básico de cromo obtenido en la fábrica por reducción contiene 12% de Cr₂O₃ y 33% de basicidad). y 2% de sulfato de Sodio.

Basificación: Se realiza a las 6 horas, con 0,3% de carbonato de sodio, durante 45 minutos, se lava 5 minutos.

Neutralización: 100% de agua, 1% de bicarbonato de sodio, a 35°C, durante 1.1/2 hora, lavar 1/2 hora. Sin descargar, en el mismo fulón se hace el

Presurtido vegetal: Con 6% de extracto tánico de quebracho bisulfitado o sea, 12% de líquido de 240M²; marcha hasta absorción total, 3 a 4 horas, se descarga, colocar en caballetes durante 24 horas.

El presurtido cromo, más que un curtido, es una aislación de las fibras para facilitar la rápida penetración y retención del curtido vegetal.

Los cueros presurtidos y escurridos en caballete, se pasan por una máquina de poner al viento, cuya misión es abrir el cuero, alisar venas, cogotes, patas a la vez deshidratar. El cuero más profundamente, se pierde alrededor de 10% de agua retenida (humedad anterior 55%).

El curtido vegetal (resurtido): Suelas enteras

Se usan fulones del tipo curtido cromo; el mismo fulón vegetal tiene menos altura y es más ancho, el fulón para curtir cromo es más angosto y más alto para aumentar así la caída de los cueros, y favorecer la absorción de los líquidos, también la rotación del fulón cromo es mayor que la del fulón vegetal. Los fulones se calientan previamente con vapor a 50°C, se ponen en marcha, por el eje se agrega extracto de quebracho dispersado con taninos sintéticos del tipo Orotan P.C (25 Kg. de extracto dispersado de 240M² ó sea aproximadamente, la mitad en extracto seco por cuero).

El curtido se realiza entre 38-45°C durante 4 horas. Para favorecer la penetración del extracto en el cuero, conviene agregar a los 10 minutos de iniciado el curtido 0,5-1% de aceite rojo turco (aceite de risina sulfonado) ó cualquier otro aceite sulfonado.

Extracto dispersado: el extracto sulfitado, se caracteriza por sus partículas más pequeñas que en estado sin sulfitar. La pequeña de la partícula depende del grado de bisulfitación, y la permeabilidad resultante del cuero en gran parte está relacionada con el grado de bisulfitación. El extracto dispersado en sadio, mantiene el tamaño original de las partículas, aumentando el contenido de curtientes por llevar los flexifenos a estado difusible. Los flexifenos, son justamente la parte del extracto de quebracho que da al cuero, firmeza, llenado y peso, características que se pierden en la bisulfitación. El extracto de quebracho se dispersa con taninos sintéticos, de acuerdo a la temperatura con la que se trabajará en el fulón; cuanto más sintético menos temperatura; por otra parte cuanto menos se disperse el extracto tanto más firme y armado resultará el cuero.

Para esta dispersión se usó 3% de tanino sintético sobre tanino.

Los cueros ya curtidos, se lavan enseguido con gran cantidad de agua fría para conseguir la precipitación del extracto. A-

1/19.

gregados de pequeñas cantidades de sulfato de aluminio ó otras sales adecuadas, aumentan la precipitación del extracto; toda la operación de lavado y precipitación dura 30-40 minutos, Descargar, apilar para fijar y homogeneizar el tanino durante 24 horas. Se presanan los cueros y se llevan al

Blanqueo: Se hace marchar el fulón con 250 gramos de cloruro de calcio por cuero, una vez absorbido se agrega; 250 gramos de sulfato de magnesio para lograr la precipitación del cloruro de calcio en forma de sulfato de calcio insoluble, que pigmenta la superficie exterior, evitando la oxidación por precipitación de tanino. Se agrega al fulón, una mezcla de 200 gramos de melaza por cuero y 300 gramos de aceites, teniendo cuidado que la composición de aceites, conste de aceites sulfonados y sin sulfonar.

Tanto la melaza como aceites se emulgan previamente en poca agua. (Melaza - Higroscópica, mantiene flexibilidad).

Una vez absorbido por los cueros, descargar, apilar, al día siguiente alisar y estirar con las máquinas del caso. Previo al colgado en las estufas, se dá a la flor de los cueros, con trapo ó soplete, aceite mineral liviano, para evitar oxidaciones.

El secado es llevado en tal forma, que el primer día, se trabaja con alta humedad ambiente y más bien baja temperatura, durante el segundo día disminuye la humedad ambiente y aumenta la temperatura, al final se realiza el secado sin humedad. Antes de descargar, se inyecta en la cámara de secado vapor de agua durante 5 - 10 minutos (revenido rápido) para acondicionar el cuero a la humedad ambiente. Descargar, dejar en pilas durante 3 días, cilindrar ó planchar la superficie flor.

SE HICIERON DOS PARTIDAS EN FABRICA SEGUN ESTE METODO USANDO PIELES DE 25 KGS. EL ANALISIS PROMEDIO DE LAS SURLAS ASI OBSERVADAS FIGURA EN LA PARTE EXPERIMENTAL.-

1/20.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2 - ANALISIS QUIMICOS- DATOS PROMEDIOS DE LOS TRES CURTIDOS

RESULTADOS COMPARATIVOS

	<u>Cromo-vegetal</u>	<u>Vegetal</u>	<u>Cromo</u>
Humedad %	17,0	17,4	15,3
Cenizas totales %	6,0	2,6	5,9
Cenizas insolubles %	3,4	1,5	--
Oxido de cromo %	0,7	--	4,5
Lavables totales 35%	14,3	16,2	---
Grasas totales %	1,8	2,4	0,4
Sustancia dérmica %	33,8	37,4	---
Tanino combinado %	29,7	25,1	---
Grado de curtido	87,9	67,1	---
Sustancia cuero %	63,5	62,5	---
PH	3,5	5,2	---

Cromo-vegetal: es la suela resultante del CURTIDO MIXTO RAPIDO (2b)

Vegetal : es la suela resultante del CURTIDO VEGETAL RAPIDO (1 e)

Cromo : es la suela resultante del CURTIDO CROMO (1 d)

3 - ENSAYOS FIBICOS

	<u>Cromo-vegetal</u>	<u>Vegetal</u>	<u>Cromo</u>
Espeor (mm)	5,0	5,2	4,1
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	348	350	495
Absorción de agua			
1 hora %	30,6	33,5	19,5
24 horas %	36,8	39,2	67,1
Temperatura de encojimiento. °C	87	82	84
Peso específico a 20°C	1,106	1,100	0,786

1/21.

3 - CONCLUSIONES

Consideraciones sobre los resultados analíticos.

Análisis químicos:

- a - el menor porcentaje de materias solubles totales de la suela curtido mixto respecto de la suela vegetal, tiene su importancia pues será menor el destino en plantillas y medias.
- b- El tanino combinado es mayor, debido a la mejor fijación del tanino por el cronado previo. Consecuentemente es mayor el grado de curtido.
- c- El óxido de cromo en la suela mixta resulta 0,70 gr% (corresponde a 0,84 gr% para cuero libre de humedad), valor menor que el del óxido de cromo usado en el cronado, 1%. Esta pérdida (0,16%) es debida a la acidez de los jugos tánicos posteriores al cronado que solubilizan parte del óxido de cromo como también a la pérdida inherente a todo proceso industrial.
- d- Sustancia cuero % (suma de sustancia dérmica y tanino combinado), son valores casi iguales ; 63,5 para curtido mixto y 62,5 para curtido vegetal.

Ensayos físicos:

- e - Resistencia a la tracción, igual en ambas suelas.
- f - Absorción de agua, mejorada en la suela mixta.
- g- Temperatura de encojamiento, mejor en la suela mixta.

- - - - -

Menor consumo y mejor aprovechamiento del extracto tánico usado:

Suela vegetal (curtido rápido):

Se utilizan novillos frigoríficos en pelo que pesan 25 Kg c/a y corresponde a un peso en tripa de 27,5 Kg; el consumo de extracto tánico al 62% es de 17 Kg. ó 10,54 Kg. de extracto tánico al 100%.

El rendimiento de curtido es de 72%; partiendo de 27,5Kg. de tripa se obtienen 19,8 Kg. de cuero, y se consumen 10,54 Kg. de extracto tánico al 100% ó sea 5% de tanino al 100%.

De los análisis se obtiene:

///

172.

Materias solubles totales	16,2	%
menos Cenizas solubles	<u>1,1</u>	%
	15,1	%
sumando el tanino combinado	<u>25,1</u>	%
	40,2	% tanino presente

en el cuero terminado.

En la fabricación se usa 5% de tanino al 100%, por lo tanto hay una pérdida de tanino de 12,8 % (tanino al 100%)

Suela curtido mixto rústico (crudo-vegetal):

Se utilizan novillos frigoríficos en pelo que pesan 25 Kg. c/u. y corresponde a un peso en tripa de 27,5 Kg; el consumo de extracto tánico al 100% es de 8,82 Kg. por cuero en tripa.

El rendimiento del curtido es de 72%; de 27,5 Kg. de tripa se obtienen 19,8 Kg. de cuero y se consumen 8,82 Kg. de extracto tánico al 100% ó sea 4% de tanino al 100%.

De los análisis se obtiene:

Materias solubles totales	14,3	%
restando cenizas solubles	<u>2,6</u>	%
	11,7	%
sumando el tanino combinado	<u>29,7</u>	%
	41,4	% de tanino en el

cuero terminado.

En la fabricación se usa 4% de tanino al 100%, por lo tanto hay una pérdida de tanino de

2,6 % (tanino al 100%)

Comparando la pérdida de tanino en la fabricación de suela mixta, 2,6%.

resulta: 10,2 % menos de pérdida de tanino

Hay que considerar también, que se utiliza 1,72 Kg. de tanino al 100% de menos en el curtido mixto (en la suela vegetal para 27,5 Kg. de tripa se usan 10,54 Kg. de tanino al 100%, en la suela mixta para 27,5 Kg. de tripa se usan 8,82 Kg. de tanino al 100%) ó sea 8,6% menos de tanino al 100%

Ahorro total (respecto al cuero terminado)

8,6	%	menos de tanino al 100% utilizado
<u>10,2</u>	%	menos pérdida
18,8	%	de ahorro de tanino al 100%
ó	30,3	% de ahorro de tanino al 62%

//

1/23.

TIEMPO DE CURTIDO

Curtido rápido vegetal: remojo 1 día; pelambre 1 d.; descargar, trinchar a máquina, purgar a máquina, lavar, 1 d.; picle y lavado 1 d.; precurtido 14 días; recurtido 2 días; corte de los cueros en mitades, prensado, blanqueo 1 día; puesta al viento en máquina 1 día; puesta al aire 1 día; estufas 3 días; revenido al aire 10 días. TOTAL: 36 días hábiles.

Clásica suela curtido mixto-Cromo vegetal (suela flexible)

Remojo 3 días; ribera 3 días; trabajos mecánicos 1 día; descalcado y picle 1 día; precurtido cromo y basificación 1 día; precurtido vegetal 4 días; recurtido vegetal, descarga, lavado, corte, prensa 1 día; blanqueo y descarga 1 día; puesta al viento 1 día; estufas 3 días; revenido 10 días.

TOTAL: 29 días hábiles.

Suela curtido mixto rápido: ribera 3 días; descalcado, purga y picle 1 día; precurtido cromo 1 día; precurtido vegetal 1 día; recurtido vegetal lavado y fijación 1 día; blanqueo y engrase 1 día; puesta al viento 1 día puesta al aire 1 día; estufas 3 días; revenido 3 días.

TOTAL: 16 días hábiles.

Como se puede observar, para elaborar suela curtido mixto rápido se ahorran 20 días hábiles de trabajo respecto de la suela curtido rápido vegetal, ~~e sea en \$:~~

HEVE RESENA DE COSTOS DE FABRICACION:

Suela curtido mixto rápido:

el ahorro de extracto tánico de quebracho al 100% es de 18,8% sobre cuero

el ahorro de extracto tánico de quebracho al 62% es de 30,3% sobre cuero

el Kg. de extracto tánico al 62% cuesta \$ 6,90, considerando que se necesitan 17 Kg. menos el 30,3%, resultan 5,15kg. a 6,90 \$ el Kg., luego por cuero se gastan \$ 35,53 menos en extracto tánico.

Gastos adicionales:

Sulfato básico de cromo empleado en el precurtido cromo, 21/2 Kg. a \$ 7,00 el Kg. son \$ 17,50;

///

1/24.

Tanino sintético, usado para la dispersión, 5% sobre los 12,5 Kg. del tanino para el recurtido vegetal, son 625 gr. a \$ 50,00 el Kg. resulta \$ 31,25

A primera vista resalta, que la suma de los gastos adicionales es de \$ 48,75 contra \$ 35,53 de ahorro en tanino. Hay que considerar sin embargo que el 31.12.58 se cambiaron fundamentalmente las condiciones de importación; se gravó el bicromato con un recargo del 20% y los taninos sintéticos con un recargo del 40%.

Evidente es la economía en el trabajo, resulta en la suela curtido mixto rápido 35% más barato que en la suela curtido rápido vegetal, lo que representa \$ 24 menos por cuero.

También hay que considerar la menor inversión de capital en la diferencia del ciclo de trabajo, representado por 20 días menos.

R. J. Marchetti

J. C. Capalony

4 - BIBLIOGRAFIA -

- El cuero Colorado y su Extracto Tánico - Dr. Ing. Ernesto Mezey - Buenos Aires.
- Las Industrias del Cuero en la República Argentina - Felix de Ugarteche - Bs. As. - 1927.
- Die Gerbstoffe - Dr. J. Bekker - Berlin - 1913.
- Die Gerbstoffe und Gerbmittel - Dr. Ing. H. Grass-Stuttgart-1933.
- Handbuch für die Gesamte Gerberei und Lederindustrie - Ing. A. Wagner und Prof. Dr. Johannes Paesler - Leipzig - 1925
- Die Lederfabrikation - Horgan und Krahnert - Berlin - 1923.
- Tanning Processes - by August. C. Orthman- Hide and Leather Publishing. Co. U.S.A. - 1945.
- Modern American Tanning-Chicago-Jacobsen Publishing Company-1918
- Modern Practice in Leather Manufacture-by John Arthur Wilson U.S.A. © 1941.
- The Chrome Tanning Process-by E.H. Merry-London - 1936.
- Procter & Leather Chemists Pocket Book - by Atkin and Thompson- London - 1937
- Handbuch Der Gerbereichemie Und Leder Fabrikation-von N.Grass-von-Vienna - 1938.
- Handbuch für Gerberei Chemische Laboratorien-von Ing. Chemiker Georg Grasser - Leipzig - 1914.
- Taschenbuch Für Gerbereichemiker und Lederfabrikanten Prof. H.R. Procter - Leipzig - 1924.
- Manuel du Tanneur - Paris 1912
- Gerbereichemisches Taschenbuch-Vagda - Dresden un Leipzig-1938
- Gerbereichemisches Taschenbuch-von Dr.A. Kintzel-Dresden und Leipzig - 1955
- Taschenbuch für Gerbereichemiker und Lederfabrikanten-von Prof. Procter Dresden und Leipzig - 1924

REVISTAS

- Publicaciones del Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas, Feia. de Bs.As.
- Apuntes del curso "La fabricación del cuero" - Dr. Ing. Ernesto Mezey
- Das Leder.
- The Journal of the American Leather Chemists Association.

En la fabricación de suelas para calzado, lo tradicional durante siglos, fué la suela curtida con extractos vegetales, proceso que duraba de meses a varios años. Al introducir los hermanos Durio, el fulón con el consecuente movimiento mecánico y aumento de temperatura y además el uso de extractos tánicos concentrados se consiguió abreviar el proceso de curtido a días.

A principios de éste siglo, se comenzó a curtir las pieles con sales básicas de cromo.

Hay diversas teorías referentes al proceso de curtido. Para el curtido cromo, Thomas y Wilson sostienen que las combinaciones de cromo básicas se unen a los carboxilos de la proteína en unión de tipo salino. Según Stiasny, el curtido cromo está basado en la unión por valencias secundarias de las combinaciones de cromo muy básicas y la proteína. En la discusión de la teoría del curtido cromo, se ha mostrado que las sales de cromo ligan varias cadenas de proteína colágeno, lo que se traduce en gran estabilidad y resistencia. Las sales de cromo utilizan los grupos amino y carboxilos libres, de la proteína. En el caso del curtido vegetal, se cree que sólo los grupos amino de la proteína se utilizan en la reacción; el material curtiente hace un puente de dos ó más cadenas de proteína por medio de los grupo amino libres de ésta y de sus propios grupos hidroxilos. Como el material curtiente vegetal, contiene gran número de grupos hidroxilos libres, la reacción entre la molécula de tanino y varias cadenas de proteína conducen a una gran estabilidad. En la teoría del curtido vegetal hay que considerar también un aspecto físico, según el cual parte del curtiente quedaría retenido (sin combinarse) entre las fibras.

Con la introducción de sales básicas de cromo en el curtido de las diversas pieles, se invadió el campo reservado para el " clásico curtido vegetal " ó sea la suela.

La evolución de la suela cromo es en pocas palabras:

1°- curtido de pieles a cuero suela en la clásica forma aplicada para curtir cuero capellada al cromo.

El resultado de este método es una suela crómico de aspecto verde cuya deficiencia principal consiste en retener el agua absorbida haciéndose muy deslizante. La suela vegetal en cambio, absorbe agua pero al ser comprimida la va eliminando.

2°- El defecto descrito fué y es la mayor contra de la suela crómo y naturalmente se trató de subsanarlo, para lo cual se comenzó con la recurtición de estas suelas con extractos vegetales. La recurtición se hacía de acuerdo a los deseos del consumidor, a más ó menos profundidad del corte, con lo cual se lograba una capa ventral de crómo más ó menos visible. Por lo general estas recurticiones se efectuaban con extracto de quebracho sulfitado. La suela resultante presentaba la propiedad de la suela vegetal en lo que respecta a absorción y retención de agua. (absorbe agua y al ser comprimida la va eliminando) Su mayor defecto reside en que la absorción de agua es alta y rápida, debido al empleo de tanino sulfitado.

La tendencia general en los últimos años, ha sido la de obtener una suela tipo vegetal con la flexibilidad característica de la suela crómo, tratando de abreviar la elaboración y abaratar los costos.

El cuadro comparativo de análisis, realizados con diversas muestras de suela, da una idea de la evolución mencionada.

Muestras de:	<u>U.S.A</u>	<u>R.Argentina</u>	<u>Suiza</u>
Años	(1.946-	1.954	1.956)
Humedad %.....	15,0	18,7	15,0
Cenizas %.....	4,0	4,4	2,0
Oxido de cromo%	3,1	2,6	0,9
Lav.orgán.35°C %	1,0	3,0	11,8
Lavainorg.35°C %	0,3	0,4	0,9
Grasa total%	1,3	1,6	0,7
Susta.dérm.%.....	50,3	51,3	39,0
Tanino combinado	28,4	21,0	31,5
Grado de curtido	56	41	80
pH.....	3,7	3,7	3,6
Absorción de agua:	--	,	
1 hora %.....	--	30,5	36,5
24 hora s %.....	--	52,8	44,7

En los últimos años, el factor costo debido a fijación arbitraria de cambios, controles de importación, recargos a la importación y devaluación, fué adquiriendo tal importancia que un artículo como es la suela, sólo podía tener vida si se lograba reducir los factores de encarecimiento a un mínimo. Por estas razones, he analizado los factores que influyen en la calidad y manufactura rápida de la suela. He logrado tras exhaustivos estudios, determinar el mínimo de óxido de cromo necesario para aislar las fibras de tal forma, que tuviesen el poder de retención de extractos tánicos de quebracho de partículas más grandes que en el caso de extractos sulfitados.

Cabe mencionar la elaboración y características de los extractos de quebracho dispersados con taninos sintéticos.

El procedimiento corriente de sulfitación, puede substituirse por un tratamiento con curtientes sintéticos, debido al poder dispersante de estos sobre los flobáfenos.

En la sulfitación, la molecula curtiente se altera de tal forma, que se disminuyen sus cualidades de dar peso al cuero.

Por el contrario, al dispersar por medio de taninos sintéticos las partes difícilmente solubles ó insolubles de los extractos vegetales, se obtienen jugos de gran poder curtiente, que comunican buen peso al cuero. De esta propiedad se hace uso con gran ventaja en la dispersión del extracto de quebracho ordinario.

En éste apéndice he expuesto la historia de la suela de curtido mixto y las situaciones que me han llevado a estudiar el problema.

Los resultados y conclusiones económicas estan descriptos en la presentación principal. Es natural que sólo largos ensayos efectuados a través de años en el Laboratorio y en escala semi-industrial me permitieron alcanzar el objetivo. A continuación expongo una sinopsis de los resultados analíticos de diversas muestras resultantes de los ensayos previos.

En los últimos años, el factor costo debido a fijación arbitraria de cambios, controles de importación, recargos a la importación y devaluación, fué adquiriendo tal importancia que un artículo como es la suela, sólo podía tener vida si se lograba reducir los factores de encarecimiento a un mínimo. Por estas razones, he analizado los factores que influyen en la calidad y manufactura rápida de la suela. He logrado tras exhaustivos estudios, determinar el mínimo de oxido de cromo necesario para aislar las fibras de tal forma, que tuviesen el poder de retención de extractos tánicos de quebracho de partículas más grandes que en el caso de extractos sulfitados.

Cabe mencionar la elaboración y características de los extractos de quebracho dispersados con taninos sintéticos.

El procedimiento corriente de sulfitación, puede substituirse por un tratamiento con curtientes sintéticos, debido al poder dispersante de estos sobre los flobáfenos.

En la sulfitación, la molecula curtiente se altera de tal forma, que se disminuyen sus cualidades de dar peso al cuero.

Por el contrario, al dispersar por medio de taninos sintéticos las partes difícilmente solubles ó insolubles de los extractos vegetales, se obtienen jugos de gran poder curtiente, que comunican buen peso al cuero. De esta propiedad se hace uso con gran ventaja en la dispersión del extracto de quebracho ordinario.

En éste apéndice he expuesto la historia de la suela de curtido mixto y las situaciones que me han llevado a estudiar el problema.

Los resultados y conclusiones económicas estan descriptos en la presentación principal. Es natural que sólo largos ensayos efectuados a través de años en el Laboratorio y en escala semi-industrial me permitieron alcanzar el objetivo. A continuación expongo una sinopsis de los resultados analíticos de diversas muestras resultantes de los ensayos previos.

	(Junio 1959)	(Julio 1959)	(Agosto 1959)	(setiembre 1959)
Humedad %.....	15,4	16,1	16,5	16,9
Cenizas %.....	5,0	4,3	4,6	4,4
Oxido de cromo %	0,7	0,7	0,9	0,9
Lav.orgá.35°C %	9,9	9,3	7,7	6,9
Lav.inor.35°C %	1,8	1,8	1,7	2,2
Grasa total %	2,4	1,7	1,6	1,6
Sust.dérmica %	39,0	38,4	39,8	40,3
Tanino combi. %	28,3	30,2	29,8	29,9
Grado de curtido	72	78	74	74
pH.....	4,2	4,2	4,2	4,1
Absorción de agua:				
1 hora %.....	27,5	22,2	21,8	20,0
24 horas %.....	34,0	30,0	30,5	29,0

Agrego a esta exposición el análisis reciente (noviembre 1959) de una suela curtido mixto elaborada en España.

Humedad %.....	16,9
Cenizas %.....	10,5
Oxido de cromo %	0,6
Lav.orgá.35°C %	11,1
Lav.inorg.35°C %	3,0
Grasa total %	1,2
Sustan.dérmica %	37,4
Tanino combinado %	22,9
Grado de curtido %	61
pH.....	4,2
Absorción de agua:	
1 hora %.....	24,2
24 horas %.....	27,5

DESTACQUE TODOS LOS ANALISIS PRESENTADOS EN ESTE APENDICE
 LOS HE HECHO EN EL LABORATORIO DE CURTIEMBRES LA FEDERAL S.A

Handwritten signature