

U.N.A.M.

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUÍMICAS.

tesis que para su examen de químico presenta

josé guillermo del toro y q.

610

1948.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

el hexametáfosfato de sodio y su aplicación al curtido.

(una incursión de buena voluntad en el campo de la química tenera).

a mis padres:-  
una obra de su obra.

al sr. ing. quim. eduardo paz h.:--  
que es recuerdo, afecto y ejemplo.

al sr. ing. quím.  
ernesto rjos del castillo:-  
el maestro que me congració  
con la química.

a mis hermanos luis, mercedes,  
josefina y enrique:-  
ausentes de la vida pero no del  
recuerdo.

a mis hermanos dolores, angeles,  
pedro, alicia, jorge y rosario:-  
mi éxito será su éxito.

a mis maestros.  
a mis amigos.

a diana:-  
un experimento desafortunado.



con sincero afecto al sr. isaac grabinski,  
gerente de la casa donde se forjó mi carác  
ter y donde encontré estímulo para mi es--  
fuerzo. gracias por su valiosa ayuda.

S U M A R I O :-

---

- CAPITULO I.- INTRODUCCION.
- CAPITULO II.- CURTIDO, SUS FINES, SISTEMAS Y FASES. REFERIDO AL CURTIDO VEGETAL. GENERALIDADES.
- CAPITULO III.- SYNTANS O SINTANOS.
- CAPITULO IV.- EL HEXAMETAFOSFATO DE SODIO Y SU APLICACION AL CURTIDO.
- CAPITULO V.- RESULTADOS COMPARATIVOS Y PRUEBAS FISICO QUIMICAS.
- CAPITULO VI.- CONCLUSIONES. BIBLIOGRAFIA.

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Sres. Jurados:-

Acaso ningún trabajo anterior venga tan desnudo de investigación personal como el presente.

Desde luego no se trata de un nuevo proceso de Curtido, sino es la adaptación de los últimos sistemas Americanos y -- Europeos a la Industria Tenera Mexicana.--

Fueron considerados en éste trabajo, todos los factores de impreparación técnica e inadaptaciones de local que privan en el medio Curtidor Mexicano y al hacerse se pensó contribuir en -- algo a normar el criterio de los Industriales que forman, después -- de todo, una de las fuentes mayores de trabajo y riqueza, toda vez que la Industria Curtidora es, entre las de transformación, una de las más importantes del País y se liga íntimamente con otras Industrias y actividades que viven de ella y para ella.--

## CAPITULO PRIMERO.

### I N T R O D U C C I O N .

Durante la práctica tenida en la Casa Grayco Products Company en el Departamento de Tenerías, hube de relacionarme con numerosos Curtidores y observar de cerca su impreparación Técnica, el poco conocimiento del fenómeno en sí y el espíritu conservador en lo que se refiere a sistemas por seguir. Estos factores influyen grandemente en el producto elaborado que tiene gran desventaja, si se compara con el Americano o con el Europeo.

Creo firmemente que la presencia de Técnicos autorizados en las Tenerías, mejoraría grandemente la producción, ya que el Curtido requiere cierta preparación para controlar inteligentemente las fases de él.

Algunas Tenerías; las más importantes lógicamente; tienen su Departamento Técnico, pero son pocas y el resto de ellas practican una ignorancia dramática en las que se unen, en inarmónico maridaje, los productos más nuevos y mejores con los métodos más malos y peores.

Uno de los métodos más modernos para Curtir, es el que emplea el Hexametáfosfato de Sodio como agente precurtiente en el Curtido Vegetal.

El descubrimiento de las propiedades curtientes del Hexametáfosfato de Sodio, data del año de 1936, cuando la casa productora de él requirió los trabajos del brillante investigador y curtidor J.A. Wilson, para delimitar las posibilidades de empleo del Hexametáfosfato en la Industria Tenera. (19) (4).

Los trabajos de Wilson han quedado consignados en su libro - Leather Manufacture ( Modern Practice Inc. ), y han sido reproducidos- en el J.A.L.C.A., el Chemical Abstracts y parcialmente en el Hide and- Leather. Estos trabajos están referidos al uso del Hexametafosfato en el Curtido Vegetal o bien, empleándolo solo. (19).

En combinación con el Cromo, no hay aún datos oficiales, si- no perspectivas halagadoras, pues no han tenido tiempo para desarro- llarse.

Las pruebas que presento a su consideración, se han sujetado a la secuela marcada por el antedicho Wilson, en lo que a Curtido se - refiere. Los trabajos de Ribera se hicieron de acuerdo a nuestro per- sonal criterio, y aún en el Curtido, fué preciso hacer correcciones -- inesperadas en las que, junto con los errores que se hayan podido com- ter, en el trabajo de Ribera se encontrará la razón de los resultados- mediocres, que nó en el empleo del Hexametafosfato, en el cual intuyo- grandes éxitos.

Aún a riesgo de hacer este trabajo tedioso y molesto, me he visto precisado a hablar de cosas totalmente sabidas; era necesario ha- cerlo así para que se pueda entender la correlación tan íntima que hay en cada una de las fases que constituyen un proceso de Curtido.

No creo en forma alguna introducir una novedad. Solo confie- so que según mi leal saber y entender, las pruebas que he efectuado no se habían hecho antes en nuestro medio.

Independientemente de los resultados que presento, estoy se- guro que un trabajo encaminado a una producción industrial en serie, - puede dar mejores resultados que los actuales.

## CAPITULO II.

### CURTIDO. SUS FINES, SISTEMAS Y FASES. REFERIDO AL CURTIDO VEGETAL. GENERALIDADES.

Se entiende por Curtido, el proceso mediante el cual las Pielles Animales, Mamíferos y Reptiles principalmente, se transforman en Cueros. Es decir, estas Pielles, por la acción de los Curtientes que se combinan con las Proteínas que los constituyen, se hacen imputrescibles.

Esta operación se practica desde la más remota antigüedad. Su origen debe buscarse en épocas prehistóricas en las que el hombre, sin más medios de subsistencia que la Caza y la Pesca, ideó defenderse de los agentes exteriores, cubriéndose con las pieles de animales que mataba, y trató necesariamente, de conservarlas. Otras veces, la vista de un animal poseedor de una pelliz confortable, pudo acicatear su ambición e impulsarlo a matarlo para aprovecharla en él, cimentando así futuras leyes de Expropiación.

Los medios deben haber sido imperfectos y primitivos, pero son desde luego, el punto de partida de esta Industria. Se empezó probablemente a Curtir ( Curtir? ) con Humo; este procedimiento aún se practica entre los Bas-kiros; después se utilizaron sucesivamente: la Leche Agria, la Orina, Materias Grasas, Sesos y por último, el Tanino, es decir, Raíces, Cortezas, Frutos y en general, Vegetales que lo contienen.

El hombre primitivo utilizó la Piel de Fero y supo ya prepararla y conservarla, según las crónicas orientales Neurumus, 3000 años antes J.C., enseñó a los de Sidón, el arte de curtir las Pielles y utilizarlas después para vestidos. Los Chinos, por su parte, atribuyen a Te-hin Fang, fundador de la dinastía Chang (1766, antes J.C.), el des--

cubrimiento del Curtido. De cualquier modo el Cuero se ha utilizado - desde tiempos antiquísimos en la confección de vestidos, recipientes, escudos (Thierry. Historia de los Galos) etc., en el Génesis se mencionan varias veces los vestidos de piel, (pellicea túnica). Homero - immortalizó el nombre del curtidor Tiquio y menciona las diferentes - aplicaciones de las pieles para fabricar calzado, vestidos, correas, - etc. Virgilio confirma en la Eneida todos estos usos.

El hombre, con un afán selectivo de trabajar las mejores -- pieles, ha curtido también Piel<sup>es</sup> Humanas. Herodoto dice que la piel- humana es gruesa y más blanca y lustrosa que la de los animales. Segu- ramente la vió curtida. Cambises mandó curtir la piel de un juez pre- varicador para tejer con esta piel hecha tiras el asiento desde el -- cual el hijo de la víctima iba a administrar justicia. En tiempos de Herodoto se enseñaba la piel de Sileno Marsias, mandado degollar por- Apolo y exponer la Piel en la plaza de Silene, según refiere la Histo- ria de Frigia. También se sabe que en la Epoca del Terror, en Francia, funcionó una Curtiduría que surtí de pieles humanas a los tapiceros - de ciertos tipos de Muebles. Seguramente restricciones de orden moral o dificultades para conseguir la materia prima han terminado con esta Industria.

Posteriormente han venido desarrollándose nuevos sistemas - de Curtido, siendo el más nuevo el del Hexametafosfato de Sodio que - ahora nos ocupa. Antes que éste y dignos de mención, son los Curtidos al Aceite, al Formol, al Alumbre, etc., que aunque se practican toda- vía, no alcanzan en importancia ni al de Tanino ni al muy importante- también de Cromo.

La primera mención del Curtido al Cromo se atribuye a Knapp

(18) (19), quien en 1858 descubrió un método para curtir pieles con sa les de Cromo, Aluminio y Fierro. Método que no tuvo mayor éxito. Tras- de él Augusto Schultz presenta un método comercial de Curtido al Cromo que aún se practica y que se conoce como Curtido a Dos Baños.

Ha de ser Martín Dennis quien siguiendo los lineamientos de- jados por Knapp, patenta un sistema de Curtido directo en soluciones - Básicas de Cromo ( 1893 ). Este sistema es de importancia actual y es- muy recomendable por sus resultados.

Sin embargo, el Curtido Vegetal no deja de practicarse y su- importancia no decrece ni se demerita. Las propiedades que da a las -- pieles son diferentes a las que da el Cromo por lo cual sus aplicacio- nes deben delimitarse, y de hecho lo están, por las restricciones que- marcan los fines a los que se dedique el producto elaborado.

Las Pielles curtidas con Curtientes Vegetales muestran enor-- mes diferencias respecto a las Pielles curtidas con Cromo. Mientras que en el Curtido Vegetal; además de las cantidades que se emplean en la - curtición y que se fijan en las Pielles de manera que no pueden ser eli- minadas por lavado, pueden introducirse cantidades mayores de Tanino - que influyen en la Piel dándole propiedades diversas; en el Curtido al Cromo, se absorbe solamente una cantidad limitada de Oxido de Cromo -- sin que sea posible introducir más. La cantidad que de Oxido de Cromo- absorbe una Piel ( calculada sobre peso de Piel "en tripa" ) es de --- 2. 5-3 % lo que significa un contenido de 4-7 % en Piel acabada. (8).

Dados el carácter y finalidad de este trabajo no haremos men ción de otro curtido que no sea el Vegetal y eso por la relación tan - estrecha que guarda con él. Dedicamos un capítulo a los Taninos Sinté- ticos, por la correlación que explicaremos y con las salvedades del --



caso.

Consideramos de vital importancia, antes de profundizar el -  
Curtido, hacer una breve exposición del lugar en que se ha de desarro-  
llar y para ello trataremos en forma breve las características Bio-Quí-  
micas de la Piel.

Definiremos como Piel la serie de tejidos distintos en es-  
tructura y origen que cubre, envolviéndolo, el cuerpo de los animales-  
y que se separa del tejido muscular por una aponeurosis celular llama-  
da Fascia Superficial. (5).

La Piel está constituida principalmente por sustancias pro--  
teicas y agua, incluye también sales minerales y grasas. Es fácilmente  
suceptible de descomponerse y los procesos de conservación limitan el  
tiempo de esta, pero no lo evitan totalmente. La Piel curtida o Cuero-  
ya no corre este peligro y presenta características Físico-Químicas to-  
talmente diferentes a las sustancias que lo engendraron. La Piel ani-  
mal seca es dura, córnea y quebradiza. Hirviéndola se transforma en Co-  
la o Gelatina. Es la Dermis de la Piel ( según veremos más adelante )-  
la que sufre este cambio. La mayor parte de la Piel la constituye la -  
Dermis que está formada por una sustancia Proteica llamada Colágeno. -  
( Colágeno: formador engendrador de Cola.)

La facilidad con que una Piel se transforma en Cola por la -  
ebullición, es función de la edad del animal a que pertenezca. Mien-  
tras que las de animales jóvenes se transforman con gran facilidad las  
de animales viejos necesitan una ebullición más prolongada dentro de -  
la solución. Debe advertirse que un tratamiento muy drástico daña gran-  
demente la Proteína.

El Cuero, o sea la Piel beneficiada, no se transforma en Co

la por la ebullición. Es, repitiendo, imputrescible. Sus fibras, debido a la acción de los agentes Curtientes no puede aglutinarse sino permanece blanda y suave. Estas características dependen también de los sistemas seguidos para su Curtido.

La Piel animal está constituida por tres capas diferentes en origen y en estructura. (18) (19). Estas capas son:-

Epidermis.

Dermis e

Hipodermis ( Fascia Superficial )

Epidermis:- Es la capa más exterior de la Piel. Es una cutícula muy delgada (1/200 del grueso total de la Piel ) y formada por Tejido Epitelial. Todas las formaciones celulares como Pelo, Uñas, etc., pertenecen a la Epidermis. Estas formaciones son de una sustancia proteica llamada Queratina que nos ocupará en capítulos siguientes. Otras formaciones que no salen al exterior sino que se hunden en la profundidad y se alojan en el espesor de la Dermis, como las glándulas Sudoríparas y Sebáceas pertenecen, asimismo, a la Epidermis. J.A. Wilson la llama capa Termostática asegurando que tal es su papel en el cuerpo animal. También el color de la Piel se debe a granulaciones pigmentarias en las capas profundas de la Epidermis. (18).

DERMIS:- ( Piel verdadera o Corium ):- Es la capa más gruesa de la Piel y la más importante para la fabricación del Cuero, pues para obtenerlo, se separa tanto la Epidermis como la Hipodermis. Está formada principalmente por Tejido Conjuntivo. Está dividida en dos capas: Dermis Intermedia ( Capa Papilar ) y Dermis Genuina ( Capa Reticular ). La Capa Papilar consta de un tejido fibroso en la cual las fibras son muy finas; esta capa es la que los curtidores llaman "Grano".

La Capa Reticular está constituida por pequeñas fibras en forma de paquetes y estos a su vez forman haces de fibras que se ramifican y cruzan entre sí. Su composición Química es Proteínica y se llama Colágeno, el cual es formado por las secreciones de ciertos corpúsculos blancos, unicelulares de la sangre llamados Fibroblastos. Según Kaimer, la fórmula del Colágeno es:-  $C_{15} H_{23} N_5 O_6$ . Según una investigación de Von Schroeder y Paessler, la composición del Colágeno varía de acuerdo con su procedencia. (18) (10).

Si una Piel es sumergida en una solución Acida o Alcalina, - el Colágeno se hincha inmediatamente por absorción de Agua, volviéndose la Piel gorda y elástica. Pero si la Piel se hincha inmoderadamente ( en los medios citados ) es forzada a cerrar su grano, ya que esta -- hinchazón se hace a expensas de su extensión. Pielés así resultan ásperas y se conocen como "granulosas" y su valor mercantil se demerita.

HIPODERMIS:- ( Fascia Superficial ). Nombre común entre los Curtidores Carne. Es una capa más gruesa que la Epidermis, pero más -- delgada que la Dermis. Ocupa 1/30 del espesor total de la Piel. Está -- constituida por una Aponeurosis Celular formada por tejido celular Con -- junctivo, con abundantes Areolas "Conjuntivo Suelto". Tiene también te -- jido adiposo y a veces Tejido Muscular.

Otras Proteínas que se encuentran en la Piel son:-

Queratina.- Forma Dermis, Felos o Lana.

Mucina.-  $C_{50} H_{50} N_{10} O_{15}$  (Glico Proteidos) y Albúmina que -- se encuentra en pequeñas cantidades en la Dermis.

Elastina.- Que se encuentra en las Fibras amarillas elásti-- cas.

Las sustancias Minerales que se encuentran en la piel, for--

man apenas el 1 a 2 %.

### C U R T I D O .

La serie de operaciones que preparan a la Piel al Curtido --  
propriadamente dicho, son varias y se las llama Trabajos de Ribera.

Se define esto como el trabajo que prepara la Piel bruta al  
Curtido, transformándola en Piel de Tripa la cual está constituida --  
por la Dermis propriadamente dicha y limitada en su lado externo por la  
Membrana Hialina. (5).

La Ribera comprende las siguientes operaciones:--

Reverdecimiento ( Remojo ).

Encalado (Depilado ).

Desencalado.

Purga, Rendido o Confitado.

Piquelado (Pickle).

Como conocimiento general daremos una breve idea del modo-  
de efectuar estas operaciones, de los fines que se persiguen y de la  
forma en que actúan los agentes que se introducen en cada una de ---  
ellas.

REVERDECIMIENTO O REMOJO:-- Tiene por objeto:--

a).-- Introducir a la Piel el agua perdida en su conserva--  
ción.

b).-- Dar a la Piel su flexibilidad primitiva.

c).-- Disolver los agentes que se emplearon para detener --  
temporalmente la Putrefacción (Cloruro de Sodio, Sales de Arsénico,-  
etc.), lo mismo que algunas Proteínas solubles en agua.

d).-- Lavarla.

El Remojo varía dependiendo del estado de las Pielles y de-

los sistemas seguidos en su conservación. Es desde luego particular en cada caso, y no es nuestra intención detallar cada uno de los aspectos que pueda presentar.

Nos referimos a la operación en general y a los inconvenientes que pueda presentar.

Debe considerarse, desde luego, que las Pielés conservan una capa de grasa que se acumula en la parte de la "Carne" sobre todo. Esta capa impide la penetración del agua haciendo la operación incompleta.

Para resolver este problema se siguen diferentes procedimientos:- La adición de pequeñas cantidades de Na OH; 1 a 2 por 1000; activan el Ramojo, saponifican los Ácidos Grasos y alcalinizan el Baño de Ramojo. Esto último es muy importante. También se suele adicionar y -- con el mismo objeto, en vez de la Sosa Cáustica, una cantidad convencional y muy pequeña de Na<sub>2</sub> S ( 1 a 3 por 1000 ), con lo que se consigue el objeto ya que la hidrólisis del Na<sub>2</sub> S produce Na OH. (5).

Desde luego lo ideal es el empleo de Humectantes que favorecen la penetración del agua en las Pielés y que aúna las ventajas antes expuestas, con una acción Germicida. ( Esta acción Germicida de -- los Humectantes se debe a su acción Tensodepresora. El Microbiólogo -- americano A. Heinrici dice a este respecto: "La acción antiséptica de los jabones y de otras sustancias semejantes, se atribuye a su capacidad para reducir la Tensión Superficial del medio a que se agregan. -- Larson ha demostrado que el Aceite de Ricino Sulfonado y el Ricinoleato Sódico inhibe a un gran número de Bacterias; las Sales Biliares disuelven a los Neumococos, lo que se atribuye a la Tensión Superficial. S.I.C.)

El medio tan rico en que se encuentran los Microorganismos - (proteico) favorece notablemente su desarrollo e incluso aumenta su vitalidad, por lo tanto, los medios expuestos para combatirlos no deben ser despreciados.

La adición de Na OH, Na<sub>2</sub> S o de algún humectante desplaza el pH 7 del agua inhibiendo el desarrollo microbiano.

También es conveniente controlar la Temperatura del Baño de Remojo con el mismo objeto y ponerla abajo de 20° C, ya que a temperaturas mayores, este desarrollo es más activo.

Admitimos que la putrefacción es difícil en Piel<sup>es</sup> saladas, pero estas mismas Piel<sup>es</sup> saladas están expuestas a descomponerse cuando se encuentren en un medio líquido donde no se hayan tomado las precauciones antes mencionadas.

Para ayudar la absorción del agua se recurre a medios Físicos, Químicos o Fisicoquímicos.

El medio Físico por excelencia, es el movimiento que se hace ya sea en Paletos o en Tambores. La absorción del agua se hace más rápidamente, pero el movimiento y su consecuencia el golpeo, pueden perjudicar la fibra del Cuero ablandándola excesivamente. (6) (12) (16).

El medio Químico ha quedado esbozado en lo anteriormente expuesto. La presencia de Iones H<sup>+</sup> o Iones OH<sup>-</sup> acelera el Remojo.

Entre aquellos los más empleados son el H Cl y el H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, pero es preferible el empleo de Bases por su acción saponificante sobre los Acidos Grasos de la Piel. También pertenece a este sistema el empleo de Humectantes.

El medio Fisicoquímico reúne la acción combinada del Paletos o Tambor con la acción humectante de los Agentes Químicos. Aun las --

ventajas de ambos y también sus inconvenientes.

Nuestro punto de vista se inclina al empleo racional de un Humectante. La acción penetrante de éstos, acelera el Reverdecimiento y disminuye, por ende, la permanencia de las Piel en agua que a veces las perjudica.

El proceso de Remojo se hace en dos fases:-

a).- El agua penetra en los espacios interfibrilares ablandando la superficie de las células. Aparentemente la Piel es flexible, pero la cantidad de agua que ha penetrado no es la necesaria para lograr un buen Curtido.

b).- El agua penetra en las Fibras hinchando el Colágeno y dando una blandura verdadera.

Se dá por terminada la operación de Reverdecimiento cuando el agua absorbida por la Piel no se puede eliminar por medios Físicos.

Consideramos desfavorable a las Piel el continuo movimiento y sólo recomendamos moverlas temporalmente con garrocha o a mano y aún con alguna frecuencia, pero el movimiento constante y el golpeo prolongado en los Paletos o Tambores lo consideramos innecesario.

Nuevamente repetimos que las condiciones de la Piel, en función de su conservación, determinan la forma de desarrollar el proceso. La idea expuesta aquí es general, pues solamente abordamos el tema con reservas extensivas que nos impiden particularizar cada caso. Esta salvedad es general para todos los trabajos de Ribera y de Curtido inclusive, solo al tratar el Hexametáfosfato de Sodio, puntualizaremos sus características y cualidades a la medida de nuestros alcances.

ENCALADO.-(DEPILADO):- Sabemos, por líneas anteriores, que a la Piel la forma principalmente la Dermis, que sobre ésta ha de desc-

rollarse el fenómeno de Curtido y que su composición química es una Proteína llamada Colágeno. De aquí en adelante denominaremos, por extensión, la Piel animal como Colágeno.

Ahora bien, además del Colágeno, hemos encontrado otra sustancia Proteinica también, llamada Queratina, que es el pelo y que en el caso particular de nuestro trabajo, no nos interesa conservar. Algunas Pieles con fines comerciales se curten conservando el pelo, pero eso será capítulo interesante para los fabricantes de capas, abrigos y estolas de lujo para las damas.

El problema planteado es el de separarlas atacando para ello lo que no nos interesa conservar (Queratina en este caso). De esto se ocupa el Encalado cuyo fin es Depilar las Pieles.

Si ponemos una Piel en una solución relativamente concentrada de iones  $H^+$  las dos proteínas, Queratina y Colágeno son atacadas, solamente que el primero lo atacan los ácidos menos enérgicamente que al segundo. En cambio, si la solución está concentrada en iones  $OH^-$  el Colágeno es atacado con menos energía que la Queratina. Esta es la razón por la cual se prefiere el empleo de Bases en el depilado del Cuero.

El empleo de Bases fuertemente disociadas como la Sosa o la Potasa Cáusticas, es muy peligroso por la forma en que destruyen el Colágeno. Es bueno tener en consideración que el punto Isoeléctrico del Cuero es 5 y que debe evitarse en lo más posible el empleo de Alkalís. Es solamente en esta parte del proceso que sube tanto el pH y recomendamos un control riguroso. (18) (19).

El pH óptimo para el desarrollo del proceso es de 12.5 a 13.

Un pH de 11 sería nulo.

Un pH de 14 sería muy lento y además a este pH el Colágeno em



pezaría a hidrolizarse y con el tiempo se destruiría. También son destruidos, sin embargo, el Pelo y la Epidermis. (1) (6) (12).

Se ha observado que una solución saturada de Cal a 15° C tiene un pH de 12.3.- Este pH no puede aumentarse con adiciones de Cal -- porque ya no se disuelve ésta. (1)

La cantidad de Cal por emplearse, es variable de acuerdo con el Cuero en proceso, como quiera y viendo la operación sin detalles y sin particularizar para cada caso, podríamos depilar una Piel con un 5 ó 6 % de Cal ( 2 ó 3 sería la cantidad teórica), en un lapso de tiempo de 9 a 12 días.

Schmoeder afirma que 16g/lit de CaO son suficientes para el objeto. (6) La Cal por emplearse debe estar totalmente libre de Mg, Fe o Arcilla.

Otro factor más importante que la concentración del Baño, es su edad. Baños viejos deben desecharse por que contienen NH<sub>3</sub> y los productos resultantes de la acción de la Cal sobre la Piel: Tirocina, Leucina, Ac. . Caproico, etc.

Considerado el tiempo que se emplea para depilar una Piel -- con Cal, saltan a la vista objeciones muy pertinentes: Recordamos que al hablar del Remojo tratamos los inconvenientes de que las Piel permanezcan mucho tiempo en agua. Otro sí; el depilado se hace a veces en Tambores o Paletos y el movimiento junto con el golpeo las perjudican también. Después recordemos que al tratar la Histología de la Piel, hicimos notar que el hinchamiento que provocan en el Colágeno las soluciones Alcalinas, debe ser moderado, pues de otro modo se tendrá una Piel de escaso valor comercial.

De estos argumentos se desprende el valor que tenga un medio

que acelerando el Depilado, sea innocuo al Colágeno. Tal medio nos lo dan los Sulfuros Alcalinos o Alcalino Térreos. Estos compuestos, por sí s6los actúan sobre la Queratina, pudiendo por su propia acción, Depilar una Piel. En efecto, una solución de  $\text{Na}_2\text{S}$  al 0.5 % - 1 % depila una Piel en el mismo tiempo que una lechada de Cal concentrada. (6) - (14).

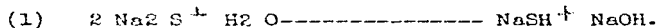
De los Sulfuros el que más satisface las necesidades industriales es el  $\text{Na}_2\text{S}$ . El  $\text{As}_2\text{O}_3$  tiene la gran desventaja de su toxicidad sin la cual sería altamente satisfactorio.

El  $\text{Na}_2\text{S}$  se presenta al mercado en dos formas o concentraciones diferentes: Sulfuro de Sodio Concentrado con una riqueza de -- 62-64 % de  $\text{Na}_2\text{S}$  y Sulfuro de Sodio Cristalizado con una riqueza de --  $\text{Na}_2\text{S}$  de 32-34 %. El  $\text{Na}_2\text{S}$  Conc. se presenta fundido y en grandes trozos. El  $\text{Na}_2\text{S}$  Crist., en cristales pequeños limpios y transparentes.

Ambas formas tienen sus ventajas aunque su acción, calculada de acuerdo con sus respectivas concentraciones sea igual. El  $\text{Na}_2\text{S}$  -- Crist., es fácilmente soluble, pero en cambio tiene la gran desventaja de su intensa Higroscopía; los barriles que lo contienen deben ser guardados en sitios secos y bien tapados, de lo contrario, absorbe humedad del ambiente y empieza a deliquesecerse. Por lo contrario, el --  $\text{Na}_2\text{S}$  es más difícilmente soluble de modo que es conveniente disolverlo en agua caliente. Las impurezas que el  $\text{Na}_2\text{S}$  pueda contener, como Sulfato no reducido, Carbón o Fierro de los aparatos empleados en su fabricación son inofensivos. El Fe que pudiera contener se presenta -- como Oxido insoluble en agua y al disolverse el  $\text{Na}_2\text{S}$  se sedimenta en el fondo del recipiente. El Fe en solución, que raramente se presenta, puede producir manchas hasta azul obscuro o negras.

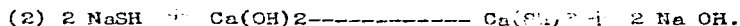
El empleo combinado de  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{Na}_2\text{S}$  es lo más recomendable ( con ciertas salvedades ) para el Depilado. La razón por la cual depila el  $\text{Na}_2\text{S}$  solo o con  $\text{Ca(OH)}_2$  es la siguiente:-

El  $\text{Na}_2\text{S}$  reacciona con el  $\text{H}_2\text{O}$  dando  $\text{NaSH}$ . Este  $\text{NaSH}$  tiene una acción sobre la Queratina produciendo un tipo especial de ella que es atacada fácilmente por los Alcalis. Por otra parte, el Sulfidato de Sodio parece no tener una acción muy enérgica sobre el Colágeno, y proporciona medios excelentes para hacer una separación cuantitativa entre la Queratina y el Colágeno:-



El  $\text{NaOH}$  reacciona con el Colágeno y la Queratina. Cuando se añade a los baños de Encalado en proporciones mayores de lo debido causa un hinchamiento irregular y una extensión en el sistema vaso Sanguíneo que produce Piel granulosas y de flancos sueltos y flojos. ( En el caso particular de Depilado por medio de Polisulfuro de Sodio o Calcio se añade y esta excepción no debe considerarse anormal toda vez que aquí sí es necesario ).

De acuerdo con la reacción (1) el  $\text{NaSH}$  producido por la Hidrólisis del  $\text{Na}_2\text{S}$  reacciona con el  $\text{Ca(OH)}_2$  dando  $\text{Ca(SH)}_2$  que tiene la misma acción sobre la Queratina que el anterior Sulfidato y que es menos inocuo al Colágeno.



Concluiremos diciendo que en general el Depilado se hace con 4-10 % de  $\text{CaO}$  que se apaga cuidadosamente (o su equivalente en  $\text{Ca(OH)}_2$ ) y 1-3 % de  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Las pieles se introducen en esta solución un lapso de tiempo que fluctúa de 12 a 36 hs. ( a veces más, de acuerdo siempre

con el producto que se trate de elaborar) y se someten a la acción de un Paleta o Tambor.

Consideramos mejor el Paleta cuyo fin no es mover las Piel-- les sino más bien, evitar que se sedimenten las sales contenidas. Posteriormente se desprende el Pelo empleando para ello las clásicas cuchillas de Depilar.

Algunos Curtidores dan después de este proceso una inmer--- sión posterior a las Pielas en Cal Blanca (Iechada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sin ---  $\text{Na}_2\text{S}$ ). Si la operación se hizo correctamente no lo consideramos necesario. Esto lo hacen por varias razones: Si el Depilado fué hecho muy rápidamente no hubo en el Colágeno la hinchazón que se deseaba y que estaba a cargo de los Iones  $\text{OH}^-$ . En el baño primitivo pudo haber habido productos de formación que limitaron su actividad. Repetimos: dependiendo del producto que se desee puede ser o nó conveniente esta - modulación.

Otros sistemas de Depilado como el de los  $\text{CN}^-$  o el enzimático con el Arazym de Röhm and Hass no los detallamos por el poco uso que tienen en nuestro medio.

Consignamos como dato estadístico el antiguo sistema de Depilación por Fermentación. Las pieles eran encaminadas a una Putrefacción Parcial que facilitara el desprendimiento del Folículo Piloso. - Naturalmente un medio tan peligroso por su difícil control ha quedado abandonado. Tiene su lugar en el archivo donde se guardan la Orina, - el excremento de perro y otros productos escatológicos que no compar-- nan con el medio actual tan renuente a aberraciones orgánicas.

La Cal llenó su objeto. Debe eliminarse por la posible formación de sales insolubles de Calcio, Carbonatos ( que se formarían -

con sólo el reposo de las Pielés ) o Sulfato de Calcio que se forma--  
ría con el  $H_2 SO_4$  del Pickle.

Para Desencalar existen varios sistemas propuestos que tra-  
taremos brevemente.

DESENCALADO.

Los sistemas más generalizados son los siguientes:- (6) (12)  
(14) (18) (19).

I.- POR LA ACCION DE LOS ACIDOS MINERALES U ORGANICOS:-

Se preferirán los ácidos que formen las más solubles sales --  
de Calcio. Entre los Minerales son recomendables el  $H_2 SO_4$  y el  $H_2 SO_3$ . El primero blanquea la Piel y se usa de 1.5 a 2 %.

Algunos autores, los más, recomiendan se evite el uso del  $H_2 SO_4$  para este objeto. La razón es evidente, con la Cal existente en --  
los espacios interfibrilares se formaría una sal difícilmente soluble:  
el  $Ca SO_4$  que interferiría el Curtido por una razón física. Solo algu-  
nos hacen una salvedad en el caso de la Suela, pero nuestra opinión se  
inclina a la primera idea aunque admitiendo que este Sulfato de Calcio  
podría solubilizarse durante el Pickle dada la alta concentración en --  
 $H_2 SO_4$  que lo disolvería.

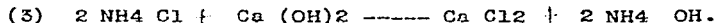
Los Acidos Orgánicos más empleados son el Ac. Láctico, el --  
Fórmico y ocasionalmente el Acético.

El  $C_3 H_6 O_3$  da buen resultado en una proporción de 1,125gr.-  
/100 ks. de Piel. de  $H COOH$  se usan 575gr./100 ks. Piel. En este caso--  
preferimos el Láctico.

II.- SALES MINERALES.

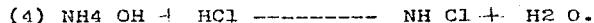
Las más usadas son las sales de Amonio y el  $NaHSO_3$ . Entre --  
aquellas el  $NH_4 Cl$  y el  $(NH_4)_2 SO_4$ .

A continuación las reacciones entre las sales de Amonio y el  $\text{Ca}(\text{CH})_2$ , después la explicación respectiva:-

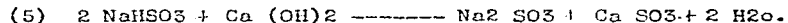


El objeto es reemplazar la alcalinidad de la Cal por la -- del Amoniaco. El  $\text{NH}_4 \text{OH}$  produce con las Sales de los Acidos fuertes soluciones Buffer que frenan el pH manteniéndolo entre 7 y 8 con lo cual se dá por terminada la operación.

El baño puede regenerarse por la adición de HCl:



El caso del Bisulfito de Sodio:- Las soluciones de  $\text{NaHSO}_3$  tienen una acidez débil por lo que puede usarse con un ligero exceso sin molestar las Pielés.



No es conveniente tratar de regenerar el baño.

El empleo de Sales de Amonio nos parece, en lo personal, - el mejor sistema de Desencalaje, sobre todo para Pielés finas, por - la suavidad y tersura que les proporciona.

El  $\text{NaHSO}_3$  lo juzgamos interesante en el caso de las Suelos ya que contribuye a su blanqueo.

Queremos anotar un dato observado en nuestra práctica y -- sin comentarios ulteriores:-

El empleo de Sales de Amonio en el Desencalado, nos ha ahorrado mucho el porcentaje normal de Purga en el Rendido. En ciertos-casos, Suela y Vaqueta, lo hemos eliminado totalmente. Sabemos que - actualmente se dice y se hace lo mismo en Estados Unidos, pero antes de emitir nuestra personal opinión, esperamos tener muchos más datos al respecto.

III.- POR SUBSTANCIAS AMILACEAS QUE PRODUCEN ACIDOS EN SU --  
FERMENTACION.

Las Pielés son introducidas dentro de estas substancias en -  
donde se provoca un principio de Fermentación.

El medio no es del todo malo. Produce Cueros acabados suaves  
y tersos, pero requiere cierta costumbre de hacerse, ya que el control  
es un poco difícil de llevar.

Estas substancias son, entre otras: Salvado, Trigo, Cebada -  
etc., que producen Acidos Fórmico, Acético, Butírico, etc.

A continuación consignamos dos tablas que consideramos de --  
utilidad:-

Solubilidad de la Cal a diferentes temperaturas.

Tabla Aereométrica de Lechadas de Cal Pura.

RENDIDO O PURGA.

Esta parte comprendida dentro de los Trabajos de Ribera, es-  
sin duda alguna la más pintoresca. Celosamente guardada, con el pudor-  
con que se guardan las cosas desagradables, hace imposible investigar-  
sus orígenes.

Del desarrollo de ellas dentro de las Tenerías sólo deben ha-  
ber trascendido los olores que seguramente sólo aguantaría el Maestro-  
Rendidor o Purgador. Hemos de pasar por alto el toque histórico que in-  
cluimos en los Capítulos anteriores por dos razones: lo desagradable -  
que resulta hablar de ello y porque no es cosa de la cual se pueda ha-  
blar como pasado, algunas Tenerías de la Capital y muchas, muchísimas-  
del interior lo practican aún como antes se hacía.

El material empleado entonces para esta operación eran las -  
deyecciones animales. Canina si de perro, Palomina si de paloma y Ga--

T A B L A   N o .   1 .

SOLUBILIDAD DE LA CAL A DIFERENTES TEMPERATURAS. (1)

t° C	g de CaO por Litro.	t° C	g de Cao por Litro.
5	1.35	40	1.119
15	1.32	50	0.981
20	1.293	70	0.740
25	1.254	100	0.597
30	1.219		



T A B L A   N o .   2 .

---

TABLA AEROMETRICA DE LECIADAS DE CaL PURA. (2)

Bé.	g de CaO por Litro.	Bé.	g de CaO por Litro.
1	7.5	16	159
2	16.5	17	170
3	26.5	18	181
4	36.0	19	193
5	46.0	20	206
6	56.0	21	218
7	65.0	22	229
8	75.0	23	242
9	84.0	24	---
10	94.0	25	266
11	104.0	26	---
12	115.0	27	295
13	126.0	28	309
14	137.0	29	324
15	148.0	30	329

---

línaza si de gallina, se denominaban los elementos que habían de dar al Cuero la suavidad y flexibilidad requeridas.

Era lógico que en el grado de adelanto en que estaba la Ternería, se procurara substituir esos elementos con otros de empleo más asequible e higiénico.

Es a los talentos de Joseph Turney Wood de Nottingham, Inglaterra y Otto Röhm de Darmstadt, Alemania a quienes corresponde el mérito de haber eliminado este modus operandi. (12) (14) (16) (18) -- (19).

Anotamos al haber de Wood el hecho de haber sido el primero en avocarse el estudio científico y metódico del Rendido, sus fines y medios y al haber de Röhm el haber sido el inventor del primer produg to Rendidor de éxito completo en la Industria.

Wood empezó separando e identificando cada una de las substancias constitutivas en el excremento del perro. Posteriormente apli cando cada uno de estos elementos y observando su efecto en el Rendido. No tuvo éxito en ésto, pero empezó a vislumbrarlo cuando dirigió su investigación hacia las Bacterias y Enzimas existentes en la Canina. Su trabajo indicó que el Rendido era obra de los Enzimas Pancreá ticos o de los Enzimas secretados por alguna Bacteria.

Con la esperanza de encontrar un producto comercial libre de la tara de la Canina, desvió su atención a cultivos de Bacterias -- muchos de los cuales le parecían prometedores.

Reconoció la importancia del pH en el proceso y fué el pri mero en controlarlo durante la operación. Controlaba pH antes que el concepto de éste estuviera al alcance de muchas de las más grandes -- Universidades del Mundo. (16) (19).

En 1903, en Alemania el Dr. Otto Röhm había tomado gran interés en los problemas del Rendido. Tras muchos años de desalentadores experimentos pudo concluir que el Rendido requería la acción de -- Enzimos aunada a un Desencalante. Fué así como nació el primer Rendidor sobre bases científicas, el Oropón, que llevaba como materia inerte Aserrín de Madera, como desencalante  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  y como elemento -- rendidor Enzimos Pancreáticos.

Se comprenderá la acción del Oropón cuando se fijen ciertos conceptos: Enzimos son sustancias Químicas complejas que en presencia del agua y a un pH determinado actúan sobre la estructura de ciertas sustancias orgánicas.

El Enzimo Pancreático incluye: Amilasas, Proteasas y Lipasas. La primera actúa sobre los Carbohidratos del tipo de los almidones, la segunda sobre las Proteínas y la Lipasa sobre las grasas.

Wood encontró las tres en las deyecciones del perro.

Se sabe que la Proteasa más importante es la Tripsina cuya actividad mayor ocurre a un pH de 7.4. Es interesante hacer notar -- que el pH de la sangre de los animales sanos es de 7.4.

La acción específica del Rendido ( desechado el criterio -- que veía en él un puro aspecto físico de acomodación de la fibra en -- un sentido determinado ) es la siguiente: Eliminar el Pigmento Piloso que se encuentra todavía en la Piel, eliminar de éstas la suciedad de todas clases ( Cerilla la llaman los Curtidores ) y por una ligera -- descomposición de determinados componentes, obtener un Cuero de Florblanda y suave. Al mismo tiempo la presencia de Sales de Amonio le dá propiedades Desencalantes para quitar un residuo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que no ha ya desaparecido en el Desencalado. (16) (18) (19).

El Rendido es una operación muy importante en el proceso de Curtido. De lo bien que se lleve a cabo, dependerá la calidad de la Piel terminada. Una Piel mal rendida aparecerá dura, "paluda". Una Piel excesivamente Rendida será floja, suelta y con la "flor despegada".

El control es difícil de determinar. Se requiere cierta frecuencia de hacerlo para saber cuando se dá por terminada la operación. Existen aparatos para determinar este Control, pero son de uso limitado en nuestro medio.

El Modus Operandi es el siguiente:— Desencaladas las Pieles según sistemas descritos, previamente se inmergen en el Baño de Rendido. Este contendrá el Rendidor específico para cada tipo de Cuero.

El pH se conserva a 7.4 ajustándolo a como dé lugar ( Sesquicarbonato de Sodio; Acido Láctico ) y a la temperatura de 30° C. — El tiempo varía de acuerdo con la Piel y el Rendidor empleado. Estos, como ya dijimos, son específicos, pero el más enérgico, por las circunstancias mismas de la Piel es el de Cabra ( entre los Mamíferos ). Después de Rendidas se enjuagan ligeramente las Pieles y se continúa con el proceso.

Antes es pertinente hacer notar el inconveniente que tiene pasar las Pieles de una solución a otra cuando entre estas soluciones hay una notable diferencia en su pH. Recordemos algunos conceptos citados con antelación:— Cuando el hinchamiento o engrosamiento provocado por un medio alcalino en una Piel es neutralizado, la Piel se vuelve en forma creciente suave y flácida. Si la Piel se pone en soluciones puras de ácidos o bases, se hincha tornándose "gorda". En licores

ácidos exentos de NaCl, cuando se hace descender el valor del pH bajo 5, la Piel comienza a hincharse hasta que se alcanza un pH de 2.4 bajo el cual la piel "se suelta" nuevamente. Cuando en medio alcalino se aumenta el valor del pH sobre 7.7., sucede el mismo fenómeno anterior, pero la Piel vuelve "a soltarse" cuando el pH valga 12.6. (19).

PIQUEL O PICKLE:-

Constituye el Piquel el último de los trabajos de Ribera. - Algunas clases de Cueros pasan directamente del Rendido al Curtido -- (CALGON), pero los más, sobre todo los de Cromo, lo reciben como una excelente preparación al Curtido.

Sus objetos son los siguientes:- (12) (14) (16) (18) (19).

a).- Eliminar de la Piel los últimos restos de  $\text{Ca(OH)}_2$  que hayan podido quedar.

b).- Deshidratar la Piel y

c).- Comunicar la reacción ácida con que deben llegar al Baño de Curtido.

Se hace el Piquel con NaCl y un ácido. A pesar de que el me jo r de los Piqueles se hace con H-COOH el precio de éste lo pone fuera del alcance de los Curtidores y es anti económico. Son también usa dos el HCl ( Tiburón ) y el  $\text{H}_2 \text{SO}_4$ . Este último es seguramente el que más se usa.

Como en todos los casos hacemos la salvedad de que el Pi que l varía con el tipo de Piel que se trabaja y con el objeto a que é sta se destina. Además, la acidez del Piquel ve correlacionada con la acidez del Baño de Curtido. Es propiamente éste el que determina la cantidad de ácido por emplearse en el Piquelado de una Piel. En términos generales se lleva sobre las siguientes bases:-

8 - 10 % de Na Cl y

1 - 2 % " H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>.

El tiempo de duración de la operación se calcula entre 45 y 60 minutos. Al final de ella la Piel debe tener un pH marcadamente ácido, en tanto que el pH del baño será sensiblemente más bajo que el que tenía al iniciarse el Piquel. De aquí parte realmente el Curtido propiamente dicho, pues es éste el fin de los trabajos de Ribera.

CURTIDO. REFERIDO AL VEGETAL.

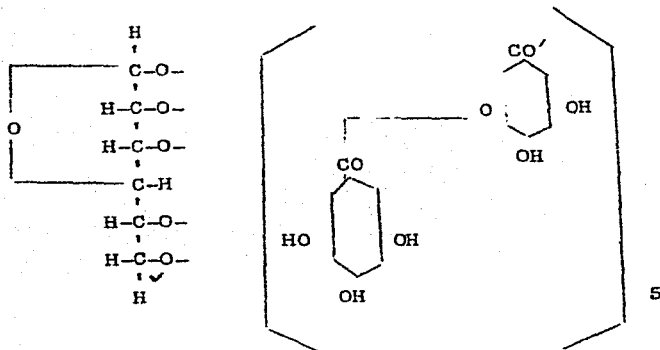
Para la Curtición Vegetal se emplean los Taninos (Tanoides), que son substancias que se encuentran en gran abundancia en la Naturaleza, preponderantemente en el Reino Vegetal, formando parte de las cortezas, maderas, hojas, etc., de diversas plantas. (9) (11).

Todas las investigaciones para determinar la composición química de los Taninos, han tropezado con grandes dificultades y de todos los investigadores ha sido Emil Fischer el que ha obtenido los resultados más satisfactorios hasta la fecha.

Actualmente se conoce por el nombre de Tanino a los Esteres de Acidos Carbónicos y Fenocarbónicos de Alcoholes polivalentes y azúcares ó en otros casos Glucósidos. (19). El principal representante de la familia es el Tanino ó Acido Galotánico, del cual encontró Fischer un isómero según su siguiente síntesis:-- Tratando la Glucosa con el Cloruro de Acido penta acetil galil, 3 gálico, obtenía el derivado penta acetilado del tanino, el cual por simple saponificación nos da el Ester quintuplo - galil 3 gálico de la glucosa:

( C<sub>6</sub> H<sub>7</sub> O<sub>6</sub> (C<sub>6</sub> H<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> CO.O. C<sub>6</sub> H<sub>2</sub> (OH)<sub>2</sub> CO) 5.

Su fórmula es la siguiente:--



ACIDO GALOTANICO.

Se pueden dividir los Taninos en Patológicos y Fisiológicos.

Los primeros son producidos por la picadura de un insecto como el "Cynips Gallas Tintorea" sobre las yemas foliares y ramas jóvenes del "Quercus Lucitania".- (19).

Los fisiológicos son Taninos naturales y llevan el nombre -- del vegetal de donde se extraen. Son usados en forma de extractos en los cuales se encuentran los compuestos llamados Tancidos.

Los Tancidos son impropriadamente llamados Taninos y de ellos -- existe un gran número entre las especies Vegetales formando Glucósidos. Los Taninos Vegetales se caracterizan por su contenido más o menos alto en Acido Tánico que tiene la propiedad de precipitar las soluciones de Cola o Grenetina. ( Gelatina ). (5) (6) (8) (9).

Este fenómeno consiste en la formación de combinaciones insolubles en el agua de las soluciones de Cola y Gelatina con el Acido Galotánico. Un proceso análogo tiene lugar durante la Curtición al ac--tuar los Curtientes Vegetales sobre las Pieles animales. La naturaleza

de esta combinación y su mecanismo, no han sido explicados satisfactoriamente y las opiniones son diversas. Consignaremos algunas de estas Teorías.

Algunos autores han querido ver en el proceso de Curtido, un fenómeno puramente Físico y han lanzado la Teoría Física del Curtido.- En la misma forma se ha explicado la Teoría Química y finalmente existe la Físico química, que es la más aceptada en los círculos científicos.

La Teoría Física se debe a Knapp quien asevera que el Cuero es una Piel animal en la que por algún medio se ha impedido que en el secado se adhieran las fibras constituyentes unas con otras. (19)

A Seguin (1797) se debe la Definición Química de Curtido y - hace ver la semejanza entre la precipitación de la substancia curtiente por la Cola y la acción curtiente sobre la Piel. Estos procesos los consideró como una simple formación de Sal. (19)

La Definición Físico química según Fahrion y Stiasny puede - tomarse de la concepción de Knapp como sigue:- En el Curtido Vegetal, - la materia curtiente disuelta sufre una absorción, por lo que tiene especial importancia el poder penetrante del curtiente, así como la rapidez y el grado de absorción de la Piel. Los procesos desarrollados en lo que antecede, están constituidos probablemente por oxidaciones, polimerizaciones, desprendimiento de agua, es decir, modificaciones químicas que sufre el curtiente absorbido y que conduce a su insolubilización, de manera que este proceso es reversible. (5) (12) (18).

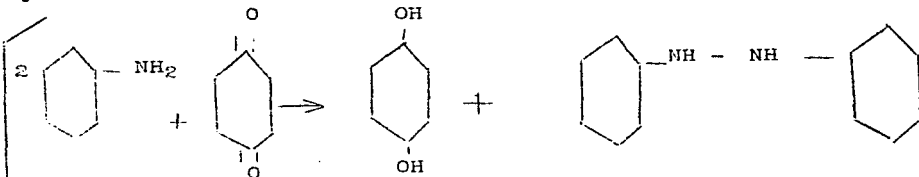
Daré a continuación algunas de las Teorías de Curtición Vegetal para ayudar a normar el criterio sobre un problema tan complejo.

TEORÍA DE OXIDACIÓN:- Una de las más importantes Teorías sobre Curtido que se conoce se debe a Meunier y Fahrion y es llamada de-

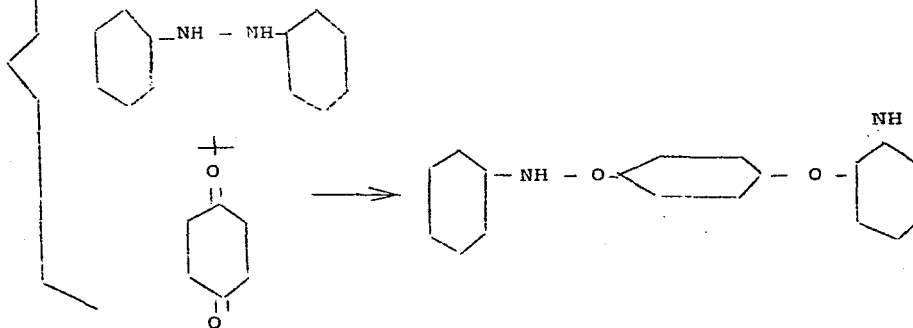


Oxidación. Se encontró que el Cuero se podía curtir poniéndolo en contacto con una solución de Benzoquinona, el color del Cuero al contacto con esta solución cambia sucesivamente del rosa pálido al violeta y al café. La Piel así obtenida resultó extraordinariamente resistente al agua caliente. Una importante observación efectuada al llevar a cabo este experimento, fué que parte de la Quinona se había reducido a Hidroquinona.

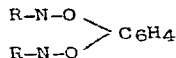
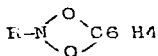
Meunier concluyó que esa parte de la Quinona había sido reducida por el Colágeno el cual oxidado entraba en combinación con la Quinona restante siguiendo una acción similar a aquella entre la Quinona y las Aminas Aromáticas:-



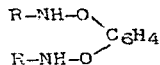
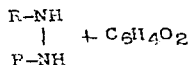
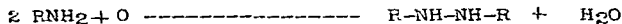
El Hidrazo benceno formado reacciona con otra molécula de Quinona, dando el siguiente compuesto:-



Presumiéndose la existencia de grupos amígenos en la molécula del Colágeno, los compuestos siguientes pueden estar representados por estas fórmulas:-



Fanrion sugirió las siguientes reacciones:-

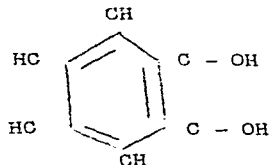


(18)

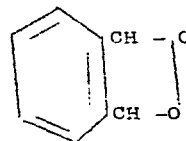
En las Materias Tánicas Vegetales Meunier supuso que las Quinonas están formadas por la oxidación y son éstas las que reaccionan con el Colágeno para formar la Piel Curtida.

Powarnin hizo una objeción a esta Teoría de formación de Quinonas por oxidación y sugirió las siguientes fórmulas alteradas por un cambio tautómero:-

Forma Enólica



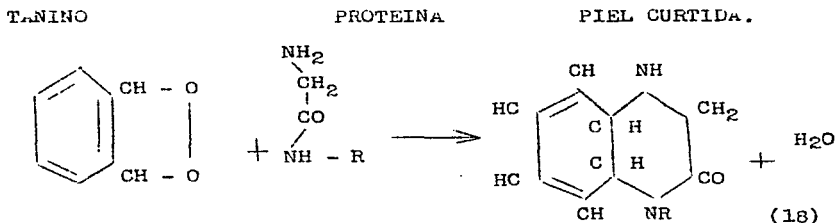
Forma Quetónica



Se supone que la forma Enólica es estable principalmente en las soluciones alcalinas y la Quetónica en las ácidas.

De acuerdo con Powarnin se supone que únicamente la forma Quetónica tiene propiedades tanantes representando la formación de la Piel

Curtida en la reacción siguiente:-



TEORIA DE FREUDHENBERG:- Freudhenberg compara la combinación entre un Colágeno débil y un tanino con la de una base débil como la Anilina y el fenol. Baeyer y Billiger encontraron que la mayor parte de las bases débiles tienen una tendencia a combinarse equimolecularmente con sustancias fenólicas. Gran parte de éstos compuestos son difícilmente solubles. Las proteínas están clasificadas como bases nitrogenadas débiles y los taninos como fenoles difícilmente solubles, su aparente solubilidad es debida a su dispersión coloidal; esto considerándose en el caso de Agua; (18).

Freudhenberg considera que hay una igualdad entre la combinación de una base débil y una sustancia fenólica con la de las proteínas y el tanino cuando se incrementa el peso molecular de las bases.

Baeyer y Billinger encontraron que estos tipos de combinaciones no están limitados únicamente a bases nitrogenadas, sino que ocurren también con bases oxigenadas. Incrementando el peso molecular la combinación es aparentemente del mismo tipo para todos los casos desde la base oxigenada más simple, y fenol hasta proteína y tanino, así como las bases nitrogenadas. (18)

Los compuestos formados por bases oxigenadas y ácidos, se les ha llamado sales de Oxonio por su analogía con las sales de Amonio. En la formación de sales de oxonio, la valencia del átomo activo de O<sub>2</sub> se incrementa y el radical ácido es adherido a él, en las proteínas donde el N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> se encuentran juntos en la misma molécula como factores formadores de sal, es probable que ambos sean responsables de la formación con el tanino. Así pues, Freudenberg considera el Curtido Vegetal como una reacción entre una sustancia fenólica y una base débil y este concepto abarca la combinación más sencilla entre una pura molécula de fenol y la más simple base débil hasta un tanino complejo y el Colágeno.-- (18).

TEORIA DE LOS HIDROXIDOS.- Lee estudió una gran variedad de agentes curtientes y después de ello formuló su teoría de que cualquier agente curtiente debe tener grupos Oxhidrilos, aunque no todos los compuestos que contengan Oxhidrilos sean substancias tanantes. En los derivados del Naftaleno observó que el poder curtiente es mayor cuando el grupo Oxhidrílico estaba en posición  $\alpha$  que en  $\beta$ . Aparentemente el compuesto con el Colágeno es más estable cuanto más cerca está -- el grupo oxhidrílico del centro de la molécula de la sustancia curtiente. Otro punto importante en esta teoría es que su poder curtiente está en razón directa con el número de oxhidrilos de su molécula, siempre y cuando estos grupos estén simétricamente colocados. (18)

Los Curtientes Vegetales son, generalmente Amorfos. En sus -- soluciones acuosas se conducen como Coloides. Ya veremos, al referirnos a los Sintenos, la gran importancia que tienen en el Curtido, el tamaño de estas partículas. En el agua son, generalmente también, parcialmente solubles. Tienen sabor astringente y son fácilmente oxidables, sobre to

do en presencia de Alcalis, dando unos compuestos de escasas propiedades curtientes (Flobáfenos) que inclusive mancha las Pielés. (1) (8).-- (7) (14) (16) (18; (19).

Aunque participan de cualidades químicas similares, presentan diferencias respecto a las características que dan a las Pielés. - Unos son fácilmente difusibles y penetran rápidamente en la Piel, curtiéndola en menos tiempo que otros. Algunos por sus propiedades Coloidales penetran lentamente al tejido fibroso y tienen tendencia a coagularse en las capas externas de la Piel. (8).

Otros más por su alto contenido en Azúcares, producen ácidos por fermentación de los jugos curtientes; por descomposición del Tanino precipitan substancias insolubles, etc., etc. Se comprenderá que -- una clasificación de los Taninos puede hacerse desde varios puntos de vista. Según Procter, que me parece la clasificación más racional, se dividen en tres grupos:-- Pirogálicos, Catéquicos y Mixtos. Stiasy descubrió que los curtientes del primer grupo no precipitan (o precipitan solo en parte) por la reacción del Formol y el HCl, además, producen - ácido Pirogálico bajo la acción de la Potasa Cáustica fundida. Están - constituidos por Esteres de los Polifenoles y de los ácidos Fenol Carboxílicos combinados con moléculas de Glucosa. Su componente principal es el Acido Pirogálico por hidrólisis, bajo la acción de la Emulsina - ú otro Enzimo con la Tanasa. Entre los curtientes del Pirogalol se han agrupado los que producen Acido Elálgico que se precipita por oxidación de sus soluciones cuando éstas están en reposo. (9) (11) (14). La disolución de esta precipitación es un problema irresuelto hasta la fecha. Pertenecen a este grupo de Taninos el Zumaque, la Valonea, el Divi-divi o Cascalote, Mirovalanos, Castaño, Encino, etc.

Los Curtientes Catéquicos se caracterizan; además de lo dicho anteriormente respecto a la precipitación, por la acción del Formol y del HCl; en que con Potasa en fusión, dan Pirocatequina. Contienen como núcleo fundamental la Catequina o a veces la Florogucina. -- Sus componentes se pueden aislar con Alcalis. Muchos de éstos, hir--- viéndolos en condiciones especiales, se desdoblan produciendo Flobáfenos y moléculas de Glucosa.

Entre los Curtientes Catéquicos encontramos el Catecú, Gambier, Quebracho, Mangrove, Mangle, Hemlock, Mimosa, etc.

De la misma manera que los anteriores producen el Acido Elá gico, producen éstos los Flobáfenos. Sin embargo, los Flobáfenos pueden ser disueltos y aprovechados en el Curtido por la adición de Sintanos. (7) (8) (19).

Los Mixtos los constituyen mezclas de los Fenoles anteriores. Por su procedencia botánica se pueden clasificar en:-

CORTEZAS:-

Encinos, Hemlock, Mimosa, Mangle, Timbre, Tepemezquite, - Timbrillo, etc.

LENOS:-

Encinos, Castaño, Quebracho, Chucúm, Cañagris, etc.

RAICES:-

Canalgre, Raicilla, etc.

FRUTOS:-

Valonea, Mirobalanos, Divi-divi, Huizache, etc.

AGALLAS:-

Agallas, Knoppern.

HOJAS:-

Zumaque, etc.

El control de factores químicos y físicos durante la operación de Curtido es determinante en la fijación de los Taninos en la Piel. "El valor relativo de fijación" se determina por el número de gramos de Taninos que se combinan con 100 grms. de Piel bajo las condi

ciones que mencionaremos.

No todos los Extractos Tánicos tienen el mismo poder de fijación dependiendo éste del porcentaje de Taninos, de la temperatura a que efectúa el Curtido, al tiempo de contacto y a las variaciones del pH en dichos extractos.

El pH, tiene relación no sólo en la penetración sino también en la rapidez, color y varias cosas más de las Pielés en proceso. (7) (19). Claro que a cada curtiente corresponde un control específico y no podemos consignar todos, porque, recuérdese, esto sólo es un preámbulo para el objeto que perseguimos, pero daremos unas recomendaciones generales acerca de control de pH, su influencia en los curtientes y en concentraciones del Baño de Curtido.

ACCION DEL pH EN LA FIJACION DEL TANINO.:- Este factor de suma importancia, pues de él depende el control que debe llevarse para obtener mayor fijación de los Taninos en la Piel.

Sabemos que entre un pH de 3.5 y 4.5 los Extractos Tánicos tienen mayor poder de fijación (el pH óptimo para trabajar el Quebracho es de 2.7 a 3.3. Se previene la oxidación y se acelera el Curtido).

Así, observamos en la práctica que los Tinacos de Curtido o los Rockers deben ser ajustados diariamente a un pH determinado, pues se observan variaciones constantemente de éste factor, debido a la alcalinidad de las Pielés procedentes del Encalado, a la fermentación, al tiempo que tengan los Extractos en los Rockers, etc. Para ajustar el pH, según dé lugar, se emplearán preferentemente Acidos Orgánicos: El Actico y el Acético son recomendables (en el Curtido con Hexametafosfato de Sodio se emplea para el objeto el Acido Fosfórico), o bien Carbonato o Sesquicarbonato de Sodio. También puede emplearse, y con-

mucho éxito, un Sintano para ajustar el pH de los Licores Curtientes.

Consignamos en forma ligera el empleo del Betanaftol como - mantenedor del pH en los Jugos Curtientes.

Las Pielés pasarán de un baño a otro sin que haya un cambio brusco en el pH de las soluciones tanantes. Recuérdese que es peligroso hacerlo porque las Pielés se "sueltan". (7) (8) (9) (19).

EFEECTO DEL pH EN EL COLOR DE LOS TANINOS:- La acidez en el Baño determina los colores del Cuero. Un mismo Curtiente puede dar -- dos tonos diferentes a un pH distinto. En general, a un pH bajo corresponde un tono más claro (los Curtientes Pirogálicos producen tonos más claros). (7) (8) (9) (10) (12) (16).

Al analizar una substancia Tánica se acostumbra Curtir un pedazo de Piel de Borrego para indicar el color que este tanino impartió al Cuero. Esta prueba tiene un valor nulo, ya que sabemos que para cada valor de pH hay un color diferente; a un pH de 5.0, la mayor parte de las substancias tánicas dan un color muy claro. Al aumentar el pH el color se oscurece. Así, el Gambier a un pH de 3.0 da un color paja, al aumentar el pH hasta 12 cambia a rojo oscuro. También -- los Licores de Quebracho varían en la misma relación de rosado a rojo oscuro con tinte violeta. Esta propiedad del pH se usa ventajosamente para controlar el color de las Pielés.

EFEECTO DEL pH EN LA OXIDACION DE TANINOS:- Se ha observado que al poner a secar una Piel curtida con Taninos Vegetales si el Secado se efectúa en forma rápida y exouesta a corrientes de aire caliente aparecen unas manchas rojo oscuras o violetas, mismas que desaparecen con lavados alternativos de soluciones alcalinas y ácidas o bien con una enjuagada en solución de  $H_2C_2O_4$ . (En el capítulo III veremos que -



los Sintanos presentan también cualidades blanqueantes.)

Las manchas mencionadas se deben a combinaciones químicas - entre los Taninos y el oxígeno del aire; el compuesto que se forma - ya no es un Tanino verdadero, sino una materia resinosa insoluble en ácidos, pero soluble en álcalis. Muchas veces estas oxidaciones se -- provocan durante el proceso del Curtido sobre todo si las Pielés se - mueven con frecuencia y se exponen al aire. Esta oxidación es la causa de la pérdida de Taninos en algunos Licores Tánicos que han sido - expuestos al aire por algún tiempo. El grado de oxidación de los Licores se puede medir por el método de Wilson y Kern que se basa en de - jar oxidar el Licor y luego llevar la acidez a un pH de 3.0 con lo -- que precipita los Taninos oxidados que se pueden medir. (18). La oxi - dación productora de Acido Elálgico o de Flobáfenos es muy marcada entre los pH comprendidos de 5 a 9, sobre todo a 9.

Se toman dos series de Extractos de Taninos diferentes al - 1%, se ajustan los pH de 3.0 a 12.0; se ponen estos Extractos en cajas amplias y se exponen a la acción de aire durante 3 días, se pasan después a unas probetas graduadas de 100cc. y se dejan reposar para - medir el volúmen de los precipitados formados. Con los resultados obtenidos de estas muestras se construye una gráfica en la que se obser - va objetivamente la variación del pH con la Oxidación.

Se ha observado en la práctica que los Extractos residuales tienen tendencias de aumentar su pH arriba de 5 debido al  $\text{Ca (OH)}_2$  de la Piel, esto hace que el color varíe en el Cuero. Si se observa un - aumento del pH hasta 7.0 es factible que la Piel comience a pudrirse, lo cual es irremediable, ya que el desarrollo microbiano y por ende - la fermentación se muestran muy activas en este valor. Es de aconse--

jarse el control de pH en los Extractos residuales y la adición de ácidos para no permitir el aumento del pH más de 5 y evitar de esta manera las fallas ya citadas.

Como se ha leído en líneas anteriores el pH de los baños de Curtido influye determinantemente en varios aspectos de la operación, - Fijación de Taninos, Oxidación de los mismos, color de los Cueros, etc. También mencionamos que los baños se ajustan empleando para ello, Ácidos preferentemente Orgánicos; a reserva de ampliarlo más en el capítulo que destinamos para ello, diremos ahora que para el objeto pueden ser empleados los Sintanos. Estos no pueden ser considerados como meros agentes de ajuste de acidez, poseen independientemente cualidades específicas y se utilizan para acelerar el curtido, blanquear las pieles (aún cuando los baños tanantes no sean muy ácidos) y darles cuerpo.

Aún cuando vemos grandes ventajas en el empleo de Sintanos, - en el Curtido combinados son los Curtientes Vegetales para acelerar el Curtido y obtener tonos claros (?) queremos consignar el punto de vista del autor de Synthetic Tannins; George Grosser: - (1). Si se usa un Sintano en el curtido, combinado con el curtiente (se refiere al Neradol de Stiasny, el Neradol D.), se obtendrá un cuero de tono oscuro -- por la presencia de Flobáfenos (Quebracho ?), solubilizados por él e introducidos a la Piel.

Otro detalle digno de tomarse en cuenta, es que las pieles - deberán pasar de un baño menos concentrado a uno más concentrado. No - debe haber grandes diferencias ni entre estas concentraciones ni en el pH de las soluciones. Recuérdese que es peligroso pasar de un pH a otro de gran diferencia porque las Pieles se sueltan.

También se tendrá en cuenta que el buen curtido vegetal es -

función del tiempo en que se curtan las Pielés. Cuando por razones — económicas se trata de curtir unas pieles y se acelera el curtido, em pleando un exceso de movimiento en tambores, las pieles resultan muy-golpeadas y por esto pierden dureza y cuerpo. Claro que tienen lími--tes estos aspectos, y ciertos procesos de aceleración (como el del He xametafosfato de Sodio) son permitidos Técnica y comercialmente.

ACCION DE LA FERMENTACION EN LOS EXTRACTOS TANICOS:- (18)

Se sabe que en la fermentación alcohólica el 50 % de el azú car es transformado por las levaduras en CO<sub>2</sub> y el resto en Etanol, el cual a su vez puede ser oxidado a CH<sub>3</sub> COOH si se expone al aire, como pasa con los vinos. En el caso de los Taninos, la fermentación se com plica por la presencia de hongos y microorganismos que secretan enzi--mos, los cuales desdoblan o hidrolizan a algunos Taninos de ciertos - extractos. Podemos citar a un hongo común y corriente que se encuen--tra con mucha frecuencia en las Tenerías el "Aspergillus Niger", el - cual secreta una enzima llamado Tanasa, que desdobla a los taninos -- del tipo del Pirogalol dando como producto final el Acido Gálico. Es--te tipo de fermentación es frecuente y causa grandes pérdidas en las--Tenerías, ya que no sólo destruye los Taninos, sino también las Pie--les, ya que las hincha por el exceso de ácido en el medio y las des--trye. Actualmente por un control minucioso del pH de los baños se evi ta este fenómeno.

Un dato que es de importancia en el curtido es el de saber--cuando se puede dar por terminada la operación. Cuando la Piel ha de--jado de serlo para convertirse en Cuero. La forma más sencilla y prac ticada por los Curtidores consiste en tomar una piel, hacerle un cor--te en la parte más gruesa, "cabeza" o "pescuezo" y observar si no pre

senta "cordón". Este "cordón" se identifica como una zona al centro de la Piel de un color blanco o rosado en contraposición del tono oscuro que presentan las partes externas. Una cierta costumbre indica con exactitud el dato y obliga a prolongar la estadía de las pieles en los baños curtientes si todavía es menester.

A veces, si la solución inicial ha sido muy concentrada, al principio de la operación puede presentarse el fenómeno de la Curtición Muerta; la zona central ya no se curte y quedará "cruda" o "sancochada". Más tiempo en el curtido o una adición mayor de la sustancia Curtiente no beneficiará a la Piel en el sentido de que termine de curtirse, sino dará un exceso de peso en ella o cualquiera otra propiedad (depende del Curtiente y de la Piel) que la puede o no desmejorar. Citamos el caso siguiente:-- Para dar sobrepeso a la Suela se utilizan diferentes procedimientos; hay uno que preconiza el empleo de Quebracho como único medio (no lo comentamos, sólo lo consignamos, pero aprovechamos la oportunidad para decir que nuestra personal opinión se inclina a otros métodos); en una ocasión fuimos llamados a una Tenería a corregir una partida y pudimos observar una Suela cruda y sobrepesada. Seguramente el Curtido fué incompleto y se quiso corregir concentrando los Baños; el resultado fué, como ya dijimos, una Suela cruda, sobrepesada excesivamente y con la Flor frágil y quebradiza.

Otras veces, si se emplean curtientes del tipo del Pirogalol, puede darse el caso de que se forme la capa de Acido Eláxico constituida por oxidación de los curtientes usados y que la curtición sea incompleta.

También el pH de los baños puede producir fenómenos simila

res.

En el capítulo siguiente haremos mención del papel de los Sintanos en la Curtición Muerta.

Lógicamente, si se ven Pieles con cordón será prematuro --- achacarlo a curtición muerta sin haber estudiado las razones que pudieron provocarlo. Pudo haber sido, simplemente, falta de tiempo en los Baños o poca concentración de estos.

Un sistema sencillo de determinar si ya las Pieles están -- Curtidas es con el  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Se toma una tira de cuero de unos 3 cm. de extensión y 1 mm. de grueso y se introduce en una solución acuosa al 20-30 % de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Si la piel está suficientemente Curtida, conserva su aspecto obscuro y uniforme; pero si la penetración del Curtiente es incompleta, en las partes no curtidas se presenta un hinchamiento y la piel se vuelve vítrea y translúcida, de modo que al cabo de 15 minutos puede reconocerse una zona interna no suficientemente -- curtida y más clara y una zona externa oscura perfectamente curtida. (8).

Otra prueba importante, sobre todo a los Sueleros, es la de terminación del agua absorbida por una Piel. Debe sentarse como principio, que la facilidad con que una piel absorba agua va en razón inversa con su calidad. La prueba es muy sencilla y consist en la inmersión de un pedazo de piel curtida de peso conocido, en agua y pesadas a intervalos de tiempo prefijados. Antes de cada pesada se colgará la Piel para escurrirla.

También debe investigarse la resistencia de los Cueros al -- almacenaje. Esta es influida grandemente por el grado de Acidez del -- Cuero, en el sentido de que una riqueza en Acido, superior a la nor--

mal, perjudica la fibra y disminuye su resistencia al Almacenado.(8).

La determinación de la Acidez en los Cueros se hace por cualquier método ácido-detector. Conviene aclarar que el ácido que se encuentra, es el contenido con el agua en el interior de las Pielés y -- que puede eliminarse por lavado y neutralización, pero nó el ácido que se combina con las fibras.

El valor del pH debe ser 3.5 más o menos. Si es éste, los -- Cueros estarán dentro de un límite de seguridad para su Almacenaje.

Para estos análisis que no constituyen el leit motiv de nuestra Tesis, recomendamos consultar el Manual de Química de Tenería. Edición V.A.G.D.A. (1), de donde hemos sacado muchos y muy interesantes -- datos.

Terminando ya este Capítulo, insistiremos en la necesidad de Curtir las Pielés por adiciones espaciadas y pequeñas de Curtiente. Si se trata de Curtir en Tambor.

En concentrar los baños gradual e inteligentemente. Si se -- curte en Rockers o en hoyos.

En controlar el pH de los baños.

En evitar el contacto de las soluciones Tánicas o de las Pielés curtidas al Tanino con Fierro, ya sea en solución ú objetos hechos de él por las manchas que se forman (consecuencia de la formación de -- compuestos ferrotánicos).

Y en el empleo de un Sintano de acuerdo con los fines que se persiga.

En el decurso de todo este trabajo, hemos estado viendo la -- importancia que tiene el control del pH, tanto en los trabajos de Ribe -- ra como en la operación de Curtido. No nos cansaremos de repetir un --

cuidado estricto de este importante factor y hasta nos atrevemos a --  
enunciar una definición de curtido en la que reflejamos la personal --  
opinión que nos merece la acidez y pH de los baños, desde Remojo has-  
ta Engrasado:-

"Curtir es poner una Piel a determinado pH en determinada --  
fase de un proceso Industrial."

ENGRASADO:- Cualquier operación de Curtido sería incompleta  
(cuando no inútil) si faltara una breve exposición de Engrasado. La --  
trataremos a la manera de las anteriores, sin puntualizar detalles y--  
no ocupándonos en ninguna forma del Acabado o Pintado (operaciones --  
que tiene ligas con el Engrasado) y haciendo recordar, una vez más, --  
que el Engrasado es particular para cada tipo de Cuero que se elabore  
y por consiguiente, fieles a los propósitos expresados desde el prin-  
cipio de este trabajo, lo referiremos como sistema en general.

Con cierto énfasis y con ciertas reservas, podemos decir --  
que el Engrasado va a determinar la calidad del Cuero Acabado. Aparte  
de su acción Suavisante, acaso la más importante, consignaremos la de  
Relleno (Nutrir la Piel) y en ocasiones la del Blanqueo.

Los errores que se pueden cometer, errores generales, pues-  
el empleo de un tipo de Aceite en un artículo que no debe llevarlo, --  
es un error que no comentaremos, son dos fundamentales:

EXCESO DE GRASA:- Las Pielés quedan "trabajosas" sueltas y--  
con tendencia a exudar el exceso de grasa dando lugar a manchas por --  
el lado de la Carne y en el peor de los casos hasta por la Flor, es-  
pecialmente en las partes flacas, flancos "o garras". Estas eflores--  
cencias son solubles en bencina y algunos otros solventes orgánicos --  
y pueden desaparecer tratándolas con éstos, pero casi siempre reapare

cen al poco tiempo.

Debe procurarse no confundir ésta grasa digamos artificial, con alguna de origen que tuviera la Piel por naturaleza y que no fuera eliminada a su tiempo.

FALTA DE GRASA:- Dará por resultado Pieles duras "paludas" y hasta quebradizas (Suela).

Los Aceites y Grasas más usados en Tenería son, de acuerdo con su origen:

Entre los Minerales los Asfálticos y Parafinosos. Solubles 6 nó:- es decir, Sulfonados y sin Sulfonar.

Entre los animales que también vienen Sulfonados y sin Sulfonar, citaremos los de Pescado, la Esperma de Ballena, el Aceite de Manitas, el de Pata de Buey, el de Huesos, etc.

Además citaremos la Yema de Huevo que no es solamente un excelente emulsionante de los Aceites, sino que constituye por sí sola un magnífico agente de Engrase para ciertos tipos de Cuero.

Entre los de procedencia Vegetal mencionaremos los Aceites de Oliva, de Ricino (Rojo Turco), de Nabo y Linaza principalmente.

El empleo racional de los Aceites puede ser tan beneficioso que en ciertos casos, pueden corregirse defectos que se hayan cometido durante los trabajos de Ribera.

Las formas más comunes para practicar el Engrasado son: (3)- (8) (12) (16) (19).

a).- ENGRASADO POR INMERSION: El Cuero seco se impregna con las grasas fundidas calientes.

b).- ENGRASADO EN CALIENTE EN TAMBOR:- Se engrasan los Cueros antes de tamborearlos por el lado de la Carne y se introducen en -



el Tambor donde se les hace llegar una corriente de aire caliente o de vapor.

c).- ENGRASADO A MANO:- El Cuero extendido en una plancha se engrasa con una grasa blanda o fundida y se seca directamente a 20 25° C.

d).- ENGRASADO POR EMULSIONES GRASAS:- Este sistema no da un sobrepeso a los Cueros sino solamente suavidad y tersura. Generalmente se hace con Aceite Sulfonado.

Respecto al empleo de Aceites Sulfonados, consignamos la -- opinión del Dr. Stather que afirma que el poder de penetración de un Aceite es función de su grado de Sulfonación. (16).

Aún cuando hemos hablado de la Suavidad que el Engrasado da a las Pielas, estamos muy lejos de explicar el porqué de esta acción.

De su acción lubricante no queda duda (de ahí la suavidad -- que permita a las fibras moverse (?) con facilidad mayor), pero todos los autores coinciden en considerar esta propiedad como algo muy difícil y complejo de explicar.

A.A. Pehelin & E.I. Ginzbur - Tsentr. Nauch-Issled Inst. -- Kozhevennoi Prom, Sbornik Rabot, No. 9120 (1936), considera que las -- substancias grasas, siendo activo igualadoras causan la división de -- las fibras largas hasta hacerlas irreversibles, incrementando la re-- sistencia a la ruptura del Cuero. La suavidad de éste, en su opinión, depende del grado de división al que hayan llegado estas fibras. (16).

Aunque este trabajo está escrito en el caso de Cuero al Tannino, muchas de sus conclusiones son válidas para otros tipos de Cuero.

En el caso de Curtidos Vegetales se sabe que los diferentes

Curtientes influyen en la fibra dándole capacidad para retener emulsiones grasas en diferentes formas y grados.

Esta influencia depende del pH del Licor Curtiente, de la astringencia del Agente Curtiente y de la presencia de sales neutras. Cuando hay sales Buffer (como p.eje.  $\text{CH}_3\text{-COO.Na}$ ) en los Licores el Curtido se hace más parejo que en ausencia de ellas. Las condiciones de todo el proceso marcan la asimilación de los Aceites y Grasas por el Cuero, también el pH del Cuero al terminar su curtido y el pH del Baño de engrase determina la penetración de los Aceites y por ende de los resultados que se obtengan. (3) (16) (19).

Hemos encontrado que en el caso del Cuero al Tanino un pH de 3.5-3.8 es recomendable. También hemos encontrado que en este mismo tipo de cueros no es recomendable el empleo de Jabones Alcalinos u otras sustancias de igual reacción que suelen emplearse para vehículo o Agente Engrasante. Es esta una modesta opinión personal.

Generalmente el pH de los Aceites Sulfonados es de 6.3 a 6.6 y el ajuste de pH se hará en condiciones especiales para cada Cuero. Otra opinión personal en este capítulo nos aventuró a ajustar el pH del Baño de Engrase en tal forma que éste (el pH) iba disminuyendo paulatinamente. Con esto obtuvimos Pielés muy suaves y bien engrasadas.

Aconsejamos diferenciar los conceptos que encierran grasa Absorbida, Extractada y Combinada admitiendo que la cantidad de Aceite o Grasa tomada por el Cuero es proporcional a la cantidad usada y que el tipo de esta Grasa también influye en el total. (S.Stather.) - (16).

No especificamos el por ciento a emplearse porque varía con

cada tipo de Cuero y el uso a que éste se destine.

También mencionaremos, sin comentarios, que el tamaño de las partículas del Aceite en solución influyen en la penetración de éste.

Con esto terminaremos el CAPITULO II.

Recalcaremos nuevamente que los conceptos expuestos son generales y no específicos. Los mencionamos como factores correlativos a la Tesis que presentamos.

En el Capítulo IV encontraremos y detallamos los sistemas, métodos, fases, etc., que empleamos para nuestro trabajo y advertimos que también en ese artículo serán de acuerdo con la norma que nos marcamos.

Nos proponemos dar el mayor acopio de datos y detalles observados durante el desarrollo de él, sirviéndonos para el objeto, toda la serie de experiencias que realizamos antes de presentar este trabajo.

### CAPITULO III.

---

S Y N T A N S

O

S I N T A N O S

La palabra Sintano (versión castellana de la inglesa Syntan que a su vez es la voz contracta de Synthetic Tannins o Tanino Sintético), denomina a ciertos compuestos de composición orgánica que tienen la facultad de precipitar la gelatina de sus soluciones, coagular ciertas proteínas y que en general presentan propiedades Curtientes. (7). No deben considerarse, con todo, verdaderos Curtientes sino --- coadyuvantes a un proceso sistemático y coadyuvantes de gran valor como podrá apreciarse en la relación que haremos posteriormente tras de tocar ligeramente su parte histórica.

El antecedente más antiguo de sustancias Curtientes Sintéticas data de 1805 en que Hatchett describe productos de comportamiento análogo al Tanino obtenidas a partir del  $H_2SO_4$  y el  $HNO_3$  sobre la ña parcialmente carbonizada.

En los años siguientes, concentrada la atención sobre el estudio de la verdadera constitución química de los Taninos, no se le dió mucha importancia a estos hechos.

En 1875 Schiff preparó dos productos de propiedades Curtientes, resultado de la condensación del  $POCl_3$  (Oxicloruro de Fósforo) con el Acido Fenol-Sulfónico y otro proveniente de la condensación -- del Acido Pirogalasulfónico. También preparó productos semejantes a -- partir de los Acidos Floroglucinolsulfónico y del Triclorohidroquinol sulfónico. (18).

Baeyer en 1872 obtuvo un compuesto Curtiente insoluble haciendo actuar el Formaldehido y el Pirogalol en presencia de  $HCl$ , pe---

ro ni su mismo descubridor le dedicó interés, acaso porque no le interesaba sus propiedades Curtientes y el trabajo se perdió en el olvido.

Boettinger (1884) obtuvo substancias solubles y de acción -- Curtiente, calentando Acido Gálico con Acido Piroacético o Gliocílico-- en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En 1905 Nierenstein hizo un estudio de las reacciones de con densación del Formol y los Fenoles llegando al convencimiento de que -- daban productos capaces de precipitar soluciones de gelatina y por ende de curtir pieles.

En el mismo año el Dr. Edmund Stiasny, de brillante histo--- rial en las investigaciones de Acidos y Aceites Sulfonados, confirmó -- los trabajos de Nierenstein y logró preparar compuestos curtientes solubles poniendo de manifiesto la posibilidad de que estos experimentos sirvieran de base para la obtención industrial de substancias curtientes sintéticas. Este fué el principal mérito de Stiasny: Haber logrado una substancia totalmente soluble. El requisito que señaló determinante para el objeto deseado fué el control de temperatura de la reacción en forma que al ir agregando el Formaldenido se debe eliminar el calor desprendido en la condensación, pues de otro modo se originan cuerpos-- insolubles que aunque curtientes son francamente inútiles por ésto.(11)

Se trató de aprovechar en la práctica el descubrimiento de -- Baeyer y así Weinschonk viendo que el Pirogalol y los demás compuestos Fenólicos eran demasiados caros hizo actuar en forma alternada sobre -- las pieles crudas el Formaldehido (el empleo del Formaldehido y del Fe nol como curtientes ya era muy viejo. Se patentaron como Agentes Cur-- tientes en 1898) y el Naftol asegurando haber obtenido un cuero pareci do en todos sentidos al que se obtenía con materias Tanantes Vegetales.

Weinschenk llegó a patentar su descubrimiento a pesar de las impugnaciones de Stiansny, Ricevuto y Nierenstein que adujeron que en esas condiciones casi no había reacción entre el Formaldehído y el Naftol- y que cualquier cantidad formada de Metilendinaftol sería un producto insoluble y que la acción curtierte observada se debía únicamente al Formol.

En 1908 E. Fisher logró por fin la Síntesis que con tanto empeño había sido buscada. Años más tarde, en 1912 Edmund Stiansny patentó como curtiertes sintéticos los productos obtenidos de la condensación del Fenol y del Acido Cresolsulfónico con el Formaldehído; con puestos que se usaron por primera vez con éxito comercial en la Curtiduría. (7) (11).

De entonces a la fecha, han aparecido muchos Sintanos fabricados a partir de diversos compuestos orgánicos.

Aunque en forma incompleta podríamos separarlos por grupos- atendiendo a los cuerpos que, los engendraron. (7).

ENTRE LOS DERIVADOS DE CARBUROS AROMATICOS:

Ac. Toluenesulfónico y Formaldehído

" Naftolensulfónico y Formaldehído

" Naftolensulfónico y Naftol

" Naftolensulfónico y Ac. Fenolsulfónico

" Naftolensulfónico y Ac. Glicólico

Resinas Hidrócarburo- Formaldehídicas Sulfonadas

ENTRE LOS DERIVADOS FENOLSULFONICOS:

Ac. Fenolsulfónico y Formaldehído

Resinas Fenol-acetildehídicas sulfonadas

Resinas Fenol-formaldehídicas sulfonadas.

Se cuentan también los Derivados del Cresol y del Naftol.

En un último grupo se clasifican los Sintanos sin sulfonación. Derivados del Pirogalol con Formaldehido y del Resorcinol con Formaldehido.

El uso de los Sintanos es cada vez más frecuente ya que su empleo es altamente beneficioso en los sistemas de Curtido. Nuestra experiencia personal nos ha llevado a utilizarlos muchas veces tanto en el Curtido Mineral como en el Vegetal. En éste último su acción es más perceptible. Según el Dr. Pollack los Sintanos reducen al mínimo el tamaño de las partículas del Curtiente, haciendo más fácil su penetración y por ende acelerando el tiempo de Curtido. (16)

Además de los usos y aplicaciones que consignaremos posteriormente, desprendidas de su acción sobre los Taninos Naturales, citaremos su papel como reguladores del pH en el Curtido Vegetal. (19).

Conviene recordar de nuestro Capítulo anterior que el pH de los Licores Curtientes determina en cierta forma, el color final de los Cueros en beneficio. Este color será más claro cuanto más ácido sea en Baño de Curtido (claro que dentro de los límites consignados). (9).

Ahora bien, si el pH pasa de 5 las Pielas no se decoloran tanto. Si el pH baja hasta 3 por medio de ácidos, los Taninos se vuelven más astringentes fijándose tan rápidamente que la penetración se retarda considerablemente. Al mismo tiempo el Acido libre se difunde por la parte media de la Piel hinchándola y arrugándola.

El empleo de Sintanos con pH bajo para disminuir el pH de los Licores Curtientes es recomendable mucho más que el empleo de Ácidos Minerales, pues no comunican astringencia a los Licores y aumen--

tan considerablemente el poder de penetración de éstos. (8).

Experimentalmente se ha encontrado que la disminución de la acidez trae aparejada un aminoramiento de las propiedades curtientes de los Sintanos y mientras la Neutralización sea más completa la acción -- curtiembre será menos intensa.

La elevada acidez de las soluciones de ciertos tipos de Sintanos los hace inmejorables para el blanqueo o decoloramiento del Cuero, -- pues, repitiendo, la claridad de tono cromático que éste tenga está en relación directa con la acidez.

La cualidad de los Sintanos de solubilizar los Flobáfenos y -- otros Taninos difícilmente solubles, los acredita como magníficos agentes de blanqueo y así, un Cuero curtido con materiales vegetales adquiere un color más claro al tratarse con una solución de Sintano que tenga reacción ácida. (7) (8) (19).

G. Grasser encontró que los Flobáfenos del Quebracho se vuelven solubles con soluciones de Neradol D (el Curtiente Sintético preparado originalmente por Stiasny) pero que no se disuelven en Acido Fenol sulfónico libre. (16).

Como los Flobáfenos son probablemente Taninos Oxidados se considera como posible que los Sintanos ejerzan sobre ellos una acción reductora. Realmente no se conoce bien el fenómeno. (16)

Nestler y Toyler (J.A.L.C.A.-1945) informan que los Sintanos, especialmente los Naftalen-sulfónicos, producen Pieles que toman mejores colores claros.

Resumiendo, podemos concluir que las propiedades generales -- de los Sintanos son:-

a).--Aceleran el proceso de Curtición.



b).--Hacen factible un aprovechamiento más completo de los Curtientes.

c).--Impiden la Curtición Muerta.

d).--Se obtiene un Curtido más uniforme.

e).--Aclaran el color del Cuero Curtido.

f).--Aumentan sus resistencia a la tensión y al desgarre.

g).--Mejoran la resistencia de la Flor, la "pegan" y le dan mayor tersura.

h).--Dan Cueros de mejor cuerpo (grosor) incluso en los flancos (garra). (7) (8) (16) (14) (19).

Elementos de tanta valía son grandes auxiliares en la Industria Tenera, de ahí el consumo cada vez mayor de ellos.

Analícemos cada una de las anteriores aseveraciones delimitando sus porqués.

a).-- ACELERAN EL PROCESO DE CURTICION.--

Hemos dicho que los Curtientes Vegetales se conducen como Coloides en sus soluciones. También consignamos el poder disolutivo que ejercen los Sintanos sobre los Curtientes Vegetales. Ahora bien, aún cuando no es totalmente conocida la combinación química entre la sustancia Piel y los Curtientes y su absorción se atribuye a fenómenos físico químico de absorción y coagulación, podemos concluir, que de acuerdo con los trabajos del Dr. Pollack (Rev. "Der Gerber" de Teplitz-Schönau, 1930) los Sintanos cambian el tamaño de las partículas de Curtiente reduciéndolas al mínimo y facilitando su penetración. Por ende, si se sabe que la rapidez del Curtido va en razón directa con su penetración, se concluye que acelerando la penetración del Curtiente se acelera el proceso de Curtido. (16);

b).-- HACEN FACTIBLE UN APROVECHAMIENTO MAS COMPLETO DE LOS CURTIENTES.

Citamos con bastante frecuencia en líneas anteriores que los Sintanos disuelven los Curtientes Vegetales, los Flobáfenos (en el caso de Curtientes del Grupo Catéquico) y también dispersan las partes insolubles o difícilmente solubles de ellos por un proceso físico. Los agregados curtientes se mantienen en disolución y en estado de máxima división sin ninguna alteración de su constitución química.

Por lo tanto, un mayor porcentaje de materia tanante es puesta en juego para lograr el Curtido. Porcentaje que va referido a cantidad de Curtiente en bruto y que sin el Sintano correspondiente se desperdiciaría. Reflejo de esta propiedad es la otra muy importante de que en ciertos casos y con ciertos curtientes pueden utilizarse los Sintanos para disolver los extractos curtientes. Pueden llegarse a usar como substitutos del  $\text{NaHSO}_3$  (Sistema clásico para fabricación de extractos curtientes hidro solubles) presentando ciertas ventajas sobre él, como la de obtener excelentes jugos que dan Cueros de gran peso. (8).

c).-- IMPIDEN LA CURTICION MUERTA.--

En el Capítulo II mencionamos los inconvenientes que presenta emplear Jugos concentrados al principio de la Curtición o bien hacer la adición de ellos con demasiada frecuencia durante el proceso del Curtido.

Si tras del Pickle se someten las Pieles a un Pre-curtido con un Sintano, no es fácil que se forme la obstrucción de las capas externas de la Piel que impidan el avance de la Curtición y que es en síntesis a lo que se llama Curtición Muerta. (7) (8) (16) (19).

Las Pielés tratadas con un Sintano pueden ser empezadas a --  
curtirse con Jugos concentrados o bien hacer las adiciones de ellos --  
tan frecuentes como se quieran. De aquí se desprende la cualidad que --  
recalamos y el incremento en la rapidez de la operación. (8).

d).- SE OBTIENE UN CURTIDO MAS UNIFORME.-

Esta propiedad resume varios aspectos de las anteriores. La  
disminución en el tamaño de las partículas Curtientes, la supresión de  
sedimentos, la homogeneización en general de la solución Curtiente uni  
formiza el curtido de las Pielés y aumenta su aspecto y valor comer---  
cial. (5) (16).

e).- ACLARAN EL COLOR DEL CUERO CURTIDO.-

Ya explicamos con regular detenimiento que el pH bajo de los  
Sintanos comunica a los Licores Curtientes un carácter marcadamente --  
ácido y que ésta acidez se traduce en mayor blancura de las Pielés. --  
(7) (8) (14) (16)(19).

f).- AJUSTAN SU RESISTENCIA A LA TENSION Y AL DESGARRE.-

Esta explicación me resulta un poco confusa de externar. La  
he aceptado a priori de acuerdo con lo leído y la he observado objeti-  
vamente en mis pruebas.

Se supone que de acuerdo con el poder de disolución de los -  
Sintanos sobre los Flobáfenos (y en los Curtientes Pirogálicos? y en -  
los Curtientes al Cromo?) son éstos los que determinan esta propiedad.

También se sabe que Pielés tratadas con Sintanos muestran --  
una excelente predisposición al Engrasado y éste influye fundamenal--  
mente en su resistencia. (Veáse Cap. II. Engrasado). (8) (16).

g).- MEJORAN LA RESISTENCIA DE LA FLOR. LA "PEGAN" Y LE DAN  
MAYOR TERSURA.-

También difícil de explicar. Se atribuye al poder disolutivo de los Sintanos sobre los Flobáfenos (y en los Curtientes Piroglicós? y en el caso del Cromo?) que influyen en la resistencia de la Flor y - en su tersura. (8) (16) (19).

También se puede atribuir, y juzgamos que es lo más racional, al decremento del pH por el Sintano que lleva a los Jugos Curtientes - a una acidez sensiblemente igual al punto Isoeléctrico del Cuero. (7).

En el Cap. IV hablaremos con más detenimiento de éste interesante fenómeno cuando nos refiramos a la importancia que tienen una -- acidez alta en el Pre-curtido. Se sabe que un tratamiento de ciertos - Sulfatos (Alumbres) preparan al Cuero para recibir ventajosamente el - Curtido por la razón que esbozamos en las líneas anteriores: Porque ni velan el pH de los Licores con el punto Isoeléctrico del Cuero (5) --- (del Cap. II recordemos lo mucho que influye el pH del medio en la Cur tición de las Pielés).

h).- DAN CUEROS DE MEJOR CUERPO INCLUSO EN LOS BLANCOS.-

Esto último condensa las anteriores propiedades de los Sinta nos. El grosor de un Cuero depende fundamentalmente de su Curtido. De lo que llamaremos "nutrido" de la Piel (presuponiendo desde luego la - perogrullada de que se está partiendo de Cuero crudo gordo y bueno, si no, no se nutre ni engrosa ni con el Jabón de la Puebla). Si el proceso se ha hecho perfectamente, si el Curtiente ha penetrado en la Piel, es lógico que resulte grueso y "relleno", inclusive de la "garra" o -- flanco. (7) (8) (19).

No queremos extendernos demasiado en los Capítulos de éste - trabajo. Cada uno de ellos bien desarrollado da lugar a una Tesis. So lo nos proponemos hacer comprender el papel de algunos elementos que -

sin ser Curtientes por sí mismos, hacen el papel de ¿Catalizadores? -- ¿Se nos permite la expresión?), o de preparadores al Curtido.

Habremos, sin embargo, de consignar a grosso modo su forma - de empleo. Es decir, las tres formas generales; excluyendo las particu- lares; en que más se usa. Cada una de ellas tiene propiedades que de- ben aprovecharse para un tipo determinado de Cuero y nos permitimos su- gerir el empleo de los Sintanos como Pre-curtientes, Curtientes y Re- curtientes Blanqueantes, siempre que el empleo de ellos en estas formas no grave demasiado los gastos de transformación.

PRE-CURTIENTES:- Inmediatamente después del Pickle (o en lu- gar de él en algunos casos) se da un Pre-Curtido con Sintano y sobre - el mismo Baño se agrega el Curtiente. De las ventajas de esto hemos ha- blado antes. El Sintano le dá un carácter marcadamente ácido a los Ju- gos Curtientes y éstos incrementan su función. (7) (18) (19).

CURTIENTES:- He empleado esta voz con la gran salvedad si- guiente: No se emplearán como solos Curtientes sino al L. cor se le --- agregarán para aumentar su rendimiento (Véanse Prop. Grales. de los -- Sintanos).

RECURTIENTES:- Valiosos sobre todo en el Blanqueo donde se - pueden usar combinados con el H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Además, dan cuerpo a los Cueros- y los preparan para recibir el Engrase.

Como queda asentado el empleo de Sintanos en las tres fases- dá resultados inmejorables. Hasta la fecha no ha tenido oportunidad -- (observación personal) de apreciar un defecto debido al exceso de em- pleo de Sintanos en un Curtido. Es más, ignoro si puede darse el caso- y apoyado por ello sugiero su empleo sin más restricciones que las eco- nómicas.

No quiero mencionar las ventajas del empleo de Sintanos en los Sistemas Cromo, no es mi Tesis, sólo quiero añadir que son excelentes también y que se pueden emplear, como en el caso del Curtido-Vegetal, en cualquiera de las tres fases que constituyen un sistema de Curtido: Pre-Curtido, Curtido y Recurtido.

Mi Tesis, referida al empleo del Hexametáfosfato de Sodio en el Curtido Vegetal, será propiamente un parangón entre éste y los Sintanos. De ahí mi exposición larga de ellos haciendo hincapié en sus propiedades. El Hexametáfosfato de Sodio lo he empleado como Pre Curtiente en vez de un Sintano. La forma y los resultados son cuestiones a que se referirán los siguientes Capítulos de este trabajo.

## CAPITULO IV.

### EL HEXAMETAFOSFATO DE SODIO Y SU APLICACION AL CURTIDO.

Fué en 1936 que Mr. John Arthur Wilson y Mr. August C. Orthmann dedicaron su atención a estudiar la vieja sal de Graham desde el punto de vista de su aplicación al Curtido. Los resultados altamente satisfactorios quedaron consignados en libros técnicos y revistas especializadas y en ocasión a la última guerra, el Hexametapofsa to de Sodio fué auxiliar valioso por su acción acelerante en los procesos de Curtido y por las cualidades específicas que proporcionaba a las pieles tratadas con él.

A la manera de otros metafosfatos el Hexa se deriva del -- Acido Metafosfórico. Si una molécula del Acido Orto Fosfórico ( $H_3PO_4$ ) pierde una molécula de agua dá lugar al Acido Meta Fosfórico -- ( $HPO_3$ ).

El  $HPO_3$  no es, empero, un Acido de constitución química de finida. Da lugar a varios otros que difieren entre sí por sus grados de hidratación y de polimerización. La lista siguiente consigna solamente aquellos que, por una ú otra razón, se sabe verdaderamente que existen; en algunos casos solamente sus sales son estables si no se hidrolizan. Se cree que existan otros Acidos X Metafosfóricos cuyas fórmulas aún no han sido debidamente establecidas:-

( $PHO_3$ ) <sub>n</sub> ----	Acido n	Metafosfórico.	
( $HPO_3$ ) <sub>6</sub> ----	"	Hexa	"
( $HPO_3$ ) <sub>4</sub> ----	"	Treta	"
( $HPO_3$ ) <sub>3</sub> ----	"	Tri	"
( $HPO_3$ ) <sub>2</sub> ----	"	Di	"
( $HPO_3$ ) <sub>?</sub> ----	"	Metafosfórico.	

LOS METAFOSFATOS SOLIDOS. (20)

NOMBRE	POLIMERO PROBABLE.	MÉTODOS DE PREPARACION.	PROPIEDADES.
Sal de Pas-cal.	?	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ON <sub>2</sub> en solución de Eter.	Sólido blanco, delicuescente. Soluble en agua; - ppta. con Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>+</sup> , Ca <sup>++</sup> Coagula la Albúmina.
Dimetafosfa to de sodio.	Di	1. Calentar a 300°C --- H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> por corto tiempo y neutralizar la solución en frío.. - 2.- Calentar NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (1 pte.) - NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ( 5 ptes.) y - NH <sub>4</sub> Cl (1 pte.) a 250°C	Es soluble en agua pero se hidroliza rápidamente pasando a Pirofosfato; - ppta. con Pb <sup>++</sup> pero no coagula la albúmina.--
Sal de Mad-drell.	?	Calentar NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> a 300-400°C por varias horas.	Sólido cristalino insoluble con dos modificaciones cristalógraficas.--
Sal de Kno-rre o Trimetafosfato de Sodio.	Tri	1. Calentar NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (1 pte.) y NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (2 ptes. a 300°C. - 2. Calentar H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> a 500 ó 600°C. -- por varias horas.	Cuerpo blanco soluble y cristalino. P.F. 625°C. No ppta. con Ag <sup>+</sup> Pb <sup>++</sup> a concentraciones bajas; no ppta. con Ca <sup>++</sup> . Coagula - Albúmina.
Tetrametafosfato de Sodio.	Tetra	Calentar CaO y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - arriba de 400°C. Tratar con una sal de Cu. y H <sub>2</sub> S y neutralizar.	Cuerpo blanco soluble; - ppta. Pb <sup>++</sup> y Ca <sup>+</sup> pero no Ag <sup>+</sup> Coagula Albúmina.
Sal de Gram o Hexametafosfato de Sodio.	Hexa	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> o bien NaNH <sub>4</sub> HPO <sub>4</sub> fundido y enfriado rápidamente	Cristales fácilmente solubles; ppta. con Ag <sup>+</sup> , - Pb <sup>++</sup> pero forma complejos iónicos estables -- con Ca <sup>++</sup> . Precipita la Albúmina.
Sal de Kurrrol.	Hexa	Se obtiene a veces calentando Na H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> bajo fusión por largos períodos de tiempo. La -- sal equivalente de K -- se obtiene rápidamente calentando KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> sobre 300°C.	Insoluble en agua, pero se disuelve en soluciones de Piro y Hexametafosfato dando soluciones muy viscosas. Funde a 809°C dando un líquido diferente del Hexa -- fundido. El producto de fusión enfriado es un cristal insoluble.



Si alguno de estos Acidos es neutralizado en condiciones especiales y tratado con un compuesto Sódico, se forma el correspondiente Metafosfato de Sodio.

Los Metafosfatos de Sodio forman un sistema complejo y poco entendido. Las literaturas al respecto son contradictorias y se requerirá gran trabajo de experimentación antes de delimitar este apasionante problema de la Química Inorgánica.

Una de las dificultades de su estudio es su estructura química y acaso su nomenclatura. Una sal puede ser preparada y referida como mono, tri o hexametafosfato, depende de las teorías del autor.

Damos a continuación una lista de los metafosfatos conocidos a la fecha con los nombres que según su posible estructura deben llevar, sus métodos de preparación y sus propiedades que, junto con un limitado número de reacciones los identifica. (V. Tabla.)

#### C A L G O N ?

La palabra Calgon (contracción de Calcium gone) designa comercialmente al Hexametafosfato de Sodio que es fabricado por la Calgon Inc. and Hall Laboratories Inc., de Pittsburgh, EE/UU., mediante un proceso termal entre el  $H_3 PO_4$  y  $Na_2 CO_3$ .

Como vimos en la tabla anterior es la sal que en 1833 descubrió Thomas Graham. Durante muchos años fué considerada como curiosidad química hasta que se le identificó como el ablandador y normalizador más extraordinario de agua. Posteriormente se ha concluido que es importante auxiliar en sin número de industrias como las Tenaera, Textil, de Papel y Madera, Farmacéutica, y otras muchas en las que puede o nó intervenir el Agua, pues no sólo es corrector, sino se le puede considerar un individuo químico que actúa definitivamente y con carác-

ter propio.

El aspecto físico del Calgon es el de un cristal fácilmente soluble que forma precipitados con iones de Pb y de Ag; con los iones cálcicos forma iones complejos que son estables.

Se prepara fundiendo metafosfato sódico a una temperatura de  $-650^{\circ}\text{C}$  y luego enfriando rápidamente la masa fundida. Hasta el presente (1944) no se conoce ningún otro método de preparación que haya sido usado. Para obtener un producto homogéneo es importante sostener la fusión a  $650-700^{\circ}\text{C}$  cuando menos por una hora para lograr la completa deshidratación y luego enfriar rápidamente, preferentemente en hojas delgadas. El producto obtenido es higroscópico y fácilmente soluble en agua; la solubilidad es de  $973.2 \text{ gr/litro}$  a  $20^{\circ}\text{C}$  y  $1744 \text{ gr/litro}$  en agua a  $80^{\circ}\text{C}$  (Bronnikov, J. Applied Chem. -U.S.S.R.- 12, 1287 -1937- ). Produce un precipitado con Nitrato de Plomo y Benzidina; con Hierro el complejo soluble  $\text{Na}_3\text{FeP}_6\text{O}_{18}$  se forma rápidamente. Es capaz de coagular rápidamente a la Albúmina.

La evidencia ofrecida por la fórmula  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  descansa en medidas de conductancia (o conductibilidad) (Tammann, J.Prakt. Chem. 45, -463 (1892), determinaciones de puntos de fusión y la preparación (algo dudosa) de la sal  $\text{Ag}_5\text{NaP}_6\text{O}_{18}$  (Rose, Pogg. Ann., 76, 1 (1849). Ejemplos representativos de decrementos de puntos de fusión son mostrados en la tabla a continuación obtenida por Jawein y Thillot, Ber., 22 655 (1899).

$\text{g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$	$\Delta T$	Peso Molecular
8.48	$0.400^{\circ}\text{C}$	389
10.08	$0.460^{\circ}\text{C}$	407

la primera columna muestra los gramos de hexametafosfato de sodio disueltos

tos en 100 gramos de agua. El peso molecular del hexametáfosfato es de 612. No pueden sacarse conclusiones de seguridad con datos para tan grandes concentraciones de iones altamente cargados. (20)

La verdadera justificación para llamar a la sal de Graham hexametáfosfato yace en el hecho de que sus propiedades son diferentes a la de los polímeros más bajos conocidos y el miembro siguiente, más razonable en la serie, sería el hexametáfosfato. En realidad, no hay certeza de que la sal de Graham sea una simple especie química.

Una reciente investigación llevada a cabo en Upsala, demostró que un hexametáfosfato sódico técnicamente "puro" contenía un 26% de una sustancia altamente polimerizada que se pudo ultracentrifugar para dar un límite sedimentario bien definido (Lamm y Malmgren Z. Anorg. Chem. 245, 103 -1940- ). La presencia de una cantidad variable de un material altamente polimerizado en los diferentes metafosfatos investigados, tendría que haber por mucho en la confusión de la literatura al respecto. (20)

Soluciones de Sal de Graham cuidadosamente preparadas son ligeramente ácidas (pH 6. 2), debido probablemente a pequeñas cantidades de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . La fuerza del ácido ( $\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{21}$ ) ha sido motivo de discusión. Salih (Bull. Soc. Chim., 3. 1391 -1936- Descompuso hexametáfosfato de plomo con  $\text{H}_2\text{S}$  y tituló el ácido libre, usando un método de conductividad. Sus resultados indicaron que cuatro de los hidrógenos se ionizaban libremente. Treadwell y Leutwyler (Helv. Chim. Acta, 20, 931 -1937-; 21, 1450 -1938-, hicieron curvas de titulación del pH del ácido y reportaron que dos hidrógenos se ionizaban fuertemente, pero que los cuatro restantes son débiles. Aún más, recientemente Partridge (Dual Service New, Hall Lab., Pittsburgh 1937) y Rudy y Schlosser-

(Ber., 73, 484 -1940- ), han hecho curvas de titulación que indican que los seis hidrógenos se ionizan libremente, y que las soluciones puras de hexametáfosfato sódico deben ser neutrales. Este resultado aparece ser como el de más confianza. Es notable el hecho de que en todos los ácidos del fósforo haya un hidrógeno ionizable por cada átomo de fósforo; los hidrógenos adicionales son muy débilmente ionizables. (20)

Las muestras comerciales más puras de Hexametáfosfato Sódico contienen de 9 a 16% de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  resultado de la deshidratación incompleta y consecuentemente, dan soluciones cuyo pH varía entre 5.5 y 6.4. Otras mezclas comerciales contienen de 4 a 6% de Carbonato o bicarbonato sódico, así como algo de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (a veces hasta 19%) y dan soluciones alcalinas.

La importancia comercial del Hexametáfosfato de Sodio se debe grandemente al hecho de que forma un complejo soluble con el ión Calcio: el  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ , y puede, por lo tanto, usarse para ablandar agua y quitar costras de las calderas (Thompson, Analyst, 61, 320 --- 1936); (Andress Wüerst, Z. Anorg. Chem., 257, 113 -1958-). Si una solución que tenga iones cálcicos se agrega gradualmente a otra de hexametáfosfato no se formará precipitado hasta que todo el hexametáfosfato sea convertido al complejo soluble  $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ . También con el bario, estroncio y magnesio se forman complejos. El cemento Portland es descompuesto por soluciones de hexametáfosfato sódico, siendo el calcio del cemento disuelto extensamente. (20)

La estabilidad de las soluciones de hexametáfosfato de sodio es de gran importancia, aunque desgraciadamente no se han hecho investigaciones satisfactorias al respecto. Germain (Chim. et Ind., -

35, 22 -1930), ha publicado algunas investigaciones semi-cualitativas sobre la velocidad de hidrólisis hechas con soluciones al 1% de Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> comercial que contienen, como promedio, 12% de Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. El hexametáfosfato fué determinado por su habilidad para formar un complejo con el Bario; otros metafosfatos no forman complejos muy estables con el Bario. Los resultados de Germain están expresados en gramos de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por litro de solución al 1% en la Tabla siguiente.

VELOCIDAD DE HIDROLISIS DE SOLUCIONES AL 1% DE HEXAMETAFOSFATO SODICO.- (Las concentraciones están dadas en gramos de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por litro de solución).- (20).

<u>Temp.</u> (°C).	<u>Tiempo</u> (en días)	pH	<u>HEXAMETA-</u> <u>FOSFATO.</u>	<u>OTROS META-</u> <u>FOSFATOS.</u>	<u>PIROFOS-</u> <u>FATO.</u>	<u>ORTOFOS-</u> <u>FATO.</u>	
25.	0	6.2	5.45	0.39	1.	0.07	
	1		5.33	.55	.89	.15	
	9		5.22	.57	.88	.23	
30-60	0	6.2	5.45	.42	.98	.07	
	2		5.22	.36	.94	.38	
	4		1.78	3.19	.88	1.05	
	8		.23	4.17	.54	1.95	
			<u>Tiempo</u> <u>en Horas.</u>				
70-80	0	6.2	5.33	.53	.89	.15	
	2		4.85	.67	.93	.45	
	6		3.52	1.51	1.01	1.06	
	0	6.2	5.45	.42	.96	.07	
	2		5.33	.40	1.02	.15	
6	4.50		.74	.99	.67		
100	0	2.3 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	5.86		1.04	0.	
	2		0		.27	6.63	
	0	6.9	8.4	5.45	.41	.97	.07
	3		7.3	1.78	2.63	.83	1.66
	6		5.9	.23	3.54	.95	2.18
	8		6.9	0	3.72	.77	2.41
	14		6.9	0	3.24	.35	3.31

Estudios hechos por Russell N. Bell respecto a la Hidrólisis y Deshidratación de los Fosfatos de Sodio, concluyen que la temperatura afecta grandemente la curva de hidrólisis de los Metafosfatos-Sódicos. La hidrólisis es mucho más lenta a 70°C que a 100°C. El Trifosfato de Sodio se hidroliza más lentamente que el Hexametafosfato y es notoriamente más estable en presencia de exceso de Alkali. (2)

Cuando el Trifosfato se hidroliza se forma una mole de cada Orto y Pirofosfato. El hexametafosfato se hidroliza a Orto fosfato y depolimeriza a Trimetafosfato en solución acuosa. Las reacciones -- fueron simultáneas. No se formó piro o trifosfato directamente de la hidrólisis del hexametafosfato. Algo de Trifosfato se encontró como resultado de la hidrólisis del Trimetafosfato formado. El Trimetafosfato se hidroliza primero a Trifosfato Acido el cual a su vez se hidroliza a Orto Fosfato. Si se formó algo de Piro Fosfato fué hidrolizado a Ortofosfato y la cantidad presente no era suficiente para identificarlo. (2)

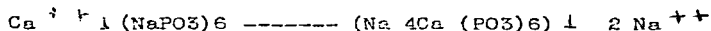
En presencia de un exceso de álcali el Trimetafosfato fué convertido a Trifosfato. La reacción empezó a ser muy rápida a 100°C.

La representación esquemática de este fenómeno está consignada en la Gráfica No. 1. (2)

El Calgon fabricado por los Laboratorios Hall contiene no menos de 67% de P2O5 con un porcentaje de impurezas menor de 0.2% y está caracterizado por un alto contenido de Na2O en relación al P2O5 que correspondería al polímero (NaPO3)6. (4)

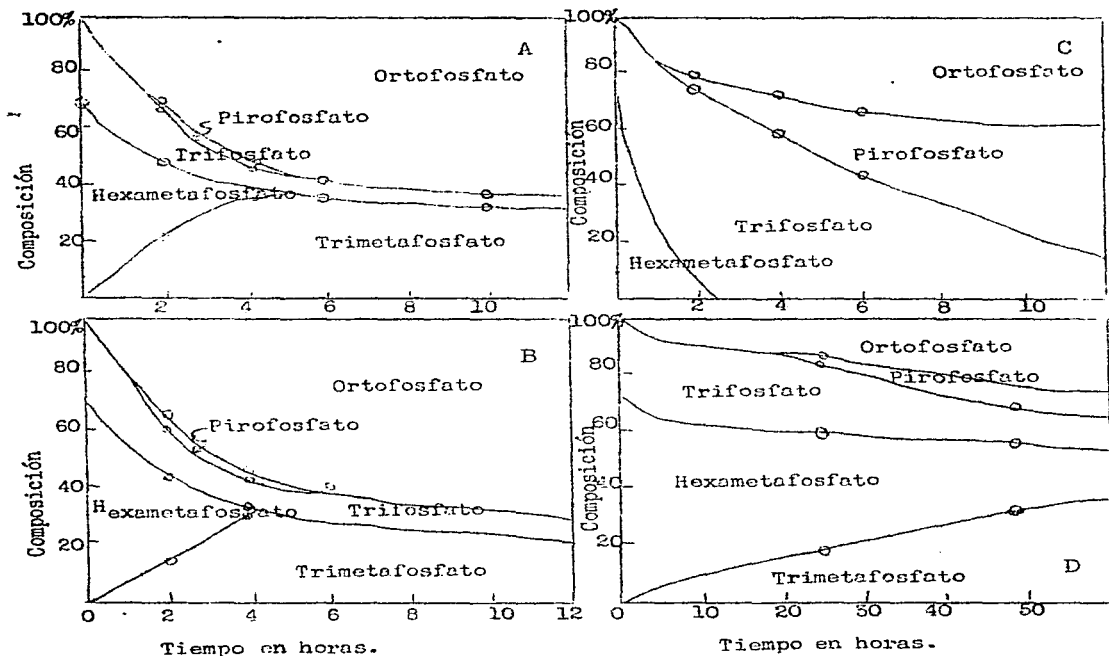
Las propiedades fundamentales del Calgon son:-

a).- Secuestra numerosos iones metálicos en forma de Complejos Hidrosolubles:-



G R A F I C A No. 1.

Hidrólisis del Hexametafosfato de Sodio. (Comercial)



- A:- Solución acuosa al 1% a 100°C.  
 B:- Solución acuosa al 10% a 100°C.  
 C:- Solución de NaOH al 1% a 100°C.  
 y 1% Hexametafosfato.  
 D:- Solución acuosa al 1% a 70°C.

En el caso de los jabones:- Calgon secuestrará iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  de forma tal que no se formarán sedimentos o precipitaciones -- por adición de jabón. De aquí su aplicación en el Curtido de Piel de Carnero con pelo. (4)

b).- Manifiesta una marcada acción dispersante sobre Oxidos Metálicos y Sales:-

Esta propiedad es de gran valía en la fabricación de Pigmentos y Acabados en los que se use  $\text{TiO}_2$ , Litoplene, China Clay, etc.(4)

c).- Impide la cristalización de muchas Sales ligeras solubles, estabilizando un estado de supersaturación.

El Calgon previene depósitos de  $\text{CaCO}_3$  en aguas altamente dicarbonatadas que sean calentadas o tratadas con Alcalis. (4)

d).- Se distingue de los Ortofosfatos y Pirofosfatos por su capacidad para coagular albúmina.

De esta última propiedad se deduce su acción curtiembre sobre las Piel para producir Cueros. (4).

El Calgon es muy soluble en agua dando soluciones ligeramente viscosas de consistencia siruposa. Es incapaz de cristalizar en soluciones concentradas. En estado sólido es muy estable, pero en solución acuosa se hidroliza y pasa a Ortofosfato y depolimeriza a Trime tafosfato (V. Gr. No. 1) por lo cual sus soluciones no deben ser conservadas mucho tiempo. Empero, por días y aún en pocas semanas no es muy notable este fenómeno.

En solución ácida se combina vigorosamente con las proteínas de la Piel formando productos imputrescibles con propiedades similares a las del Cuero.

No presenta el Calgon propiedades Tonantes definitivas. Pielles tratadas con él no reúnen las condiciones que se requieren para -



ser consideradas Cueros; necesitan un tratamiento ulterior con algún -  
otro Curtiente. Se usa el Calgon como agente Pre-curtiente sobre las -  
las Pielles que se someten después a la acción de Extractos Vegetales -  
Curtientes.

Un pre-curtido con Calgon abrevia en forma enorme el tiempo-  
de penetración de los agentes Tanantes en la Piel, produce grano sólido  
y muy fino y aumenta casi 40% la resistencia de los Cueros a la Ten-  
sión, Desgarre y a la Fricción, al mismo tiempo que les imparte un co-  
lor más claro y parejo, lo cual redundará en Cueros de superior calidad.

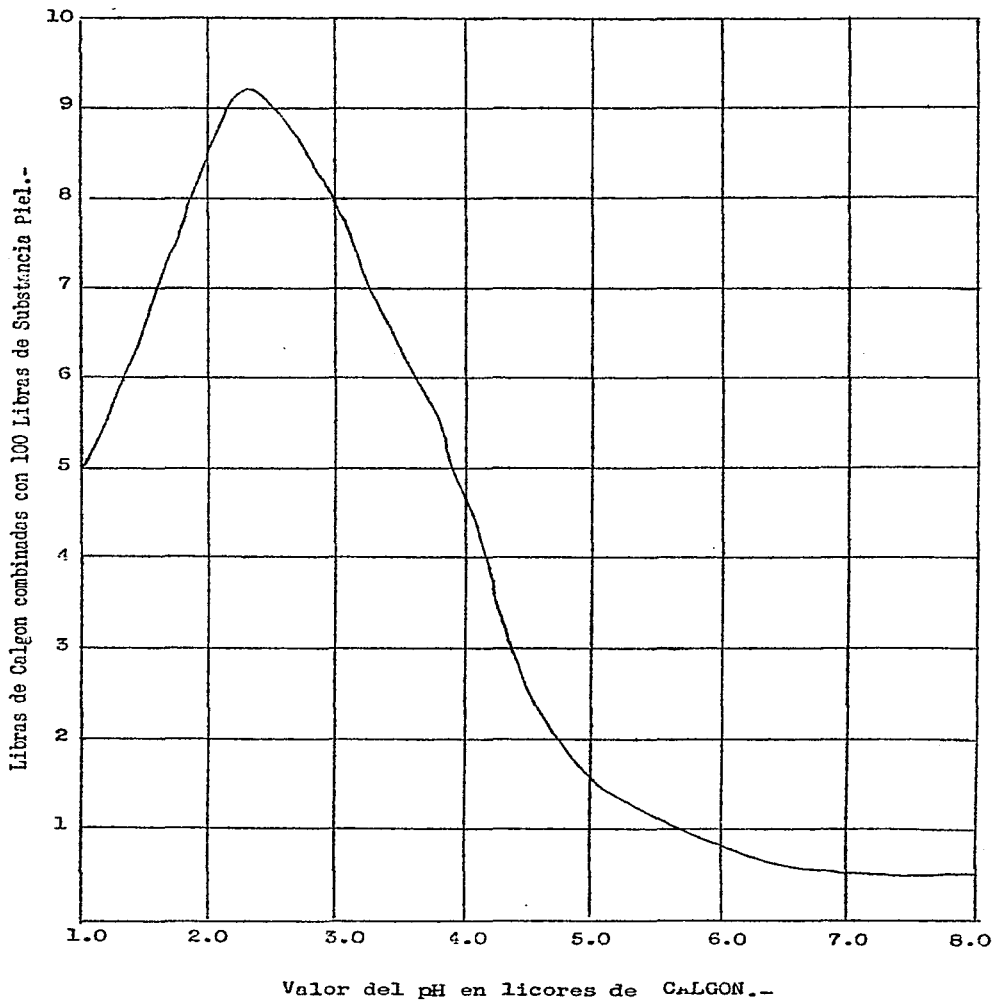
El Pre-curtido con Calgon protege a las Pielles de los efec--  
tos nocivos de los ácidos en el Curtido Vegetal y permite Curtir con -  
pH anormalmente bajos y concentraciones anormalmente altas.

Con ello el empleo de Taninos Acido génicos (productores de  
ácido) queda descartado. Pielles pre-curtidas con Clagon tienen un as--  
pecto físico más uniforme que aquellas que pasan directamente del Ren-  
dido al Curtido, así se obtienen partidas más parejas en color y Curti-  
do.

Los Extractos Curtientes penetran tan rápidamente en las Pie-  
les que han sido tratadas con Calgon que la duración del proceso se re-  
duce a 5 días para Pielles muy pesadas (Suela) en Rockers.

Si una partida de Pielles en Tripa (Piel rondida y enjuagada)  
se introduce directamente a soluciones de Calgon sin la previa adición  
de algún ácido, no habrá, propiamente, acción curtiembre.

Tan pronto el ácido se va agregando poco a poco habrá un in-  
cremento en la combinación Calgon- Piel hasta que el pH del Baño alcan-  
ce un valor de 2.2 se llegará al punto óptimo para la combinación. --  
(Consultar Gráfica No.2.) (4) (19)



En control de pH en los Curtidos de Calgon es determinante para obtener buenos resultados. La combinación Calgon-piel está francamente limitada por los valores del pH y de no ajustarse convenientemente se corre el riesgo de obtener resultados muy pobres con gastos exagerados de Hexamet. Fosfato. Desde luego, también el tiempo es un factor de importancia en la asnilación del Calgon por la Piel, la importancia de estos dos factores ha quedado esquematizada en la Gráfica No. 3. (19).

En los Licores de Calgon para Curtir no se requiere la adición en ninguna Sal a pesar de la gran acidez de éstas. Más aún, Charles G. Schneider en un brillante trabajo sobre "El Efecto de las Sales Neutras en el Curtido con Fosfatos" admite una cierta acción por parte de ellas que interfiere la combinación de las proteínas de la Piel y el Calgon. (15)

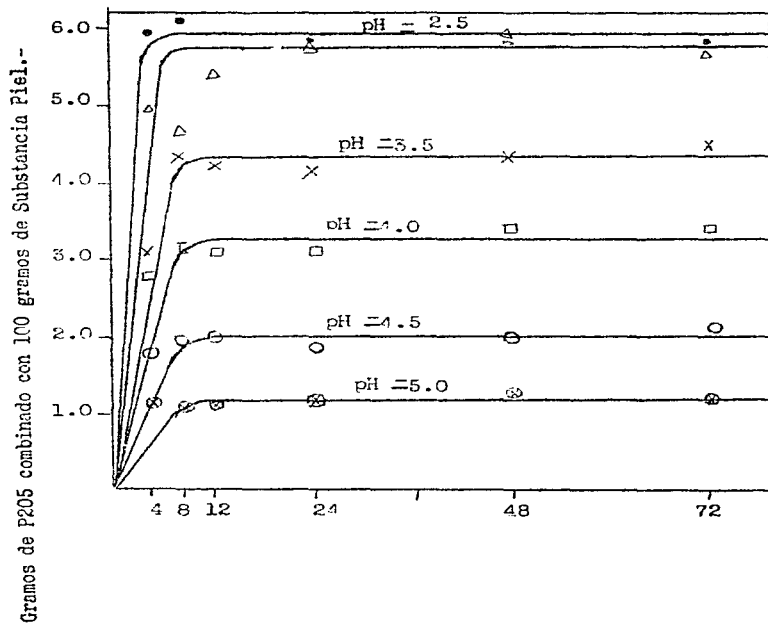
Su trabajo se refiere a:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y se ha notado que por ejemplo, Piel<sup>s</sup> curtidas en Licores de Calgon con teniendo cantidades considerables de  $\text{NaCl}$  se hinchan al lavarse. La acción perjudicial de las Sales es más manifiesta cuando se trata de Sales Bivalentes que si lo fueran Monovalentes. Aquellas hacen decre-- mentar el efecto de fijación del Hexamet. Fosfato. Loeb, acorde a este punto de vista demuestra que el efecto de las Sales Neutras en las propiedades de las proteínas depende de la Valencia que tenga un Ion determinado de carga opuesta a la de la proteína. (15)

Son varios los investigadores que han proouesto Teorías sobre esta acción. Entre otros Theis and Blum la delimita diciendo que el Curtido con Fosfato es esencialmente una combinación entre el Colágeno y un ácido.

G R A F I C A No. 3.

Efecto del tiempo y del pH en la fijación de

CALGON en pieles rendidas.-



MILIMOLS DE P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> COMBINADOS CON 100 grs. DE  
SUSTANCIA PIEL EN SOLUCIONES DE  
CALGON CONTENIENDO SALES. (15)

Concentración de Sal (mols por litro)	NaCl	NH <sub>4</sub> Cl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.0	84	84	84	84
0.05	--	76	--	80
0.1	71	78	69	68
0.25	57	58	31	33
0.5	22	30	0	3
1.0	0	0	0	0
2.0	0	--	0	--

-o-o-o-o-o-o-o-o-

Un trabajo referido en forma especial al efecto de las Sales Neutras en la combinación Metafosfato-Ion proteína lo fué el de Briggs a quien sus estudios condujeron a la conclusión de que éstos compuestos parecen agrupar o amontonar complejos; modificando especialmente su solubilidad en soluciones de Sales Neutras. (15)

Que hay gran similitud entre los compuestos estudiados por Briggs y la combinación Metafosfato-colágeno se demuestra en el siguiente experimento hecho:

Se tomó Piel en polvo que fué Curtida con Fosfato a un pH de 2.3 y que sin lavar o secar se dividió en dos porciones. Una de estas porciones fué lavada con Agua Sulfúrica con un pH ajustado a 2.3.

La otra también fué lavada pero con una solución al 5% de NaCl cuyo pH también se había ajustado a 2.3.

Posteriormente se analizó el polvo de Piel y se encontró que la primera muestra contenía 8.07 gramos de  $P_2O_5$  por cada 100 gramos de substancia Piel, en tanto que la segunda sólo alcanzaba 0.16 gramos. En consecuencia, se puede decir a este respecto que los compuestos fosfato-ion Piel parecen agrupaciones aunque sean "solubles" en soluciones de Sales Neutras. (15)

Sin embargo, independientemente de la verdadera explicación de este fenómeno, el efecto de las Sales en los Curtidos con Fosfatos tiene particularidades definitivas en la práctica, pues inhiben fundamentalmente la asimilación de éste.

Se desprende la importancia que tiene lavar cuidadosamente la "carga" Desencalada que se pretende Curtir si se trata de obtener resultados eficientes.

Si se ha dejado algo de Sulfato o Cloruro de Amonio provi---

nientes de los procesos de Desencalado o Rendido se limitará la asimilación del Fosfato. Obsérvese la Gráfica No. 4 en donde objetivamente se registra esta inhibición.

Esto muestra también la inutilidad de aplicar el Curtido de Calgon directamente sobre Pielles Pickladas, que desde luego contienen Sal y que la contienen en cantidades suficientemente altas para evitar la fijación de Calgon completamente. Por ejemplo: si 100 libras de Pielles de Carnero Pickladas se tamborean de solución se encontraría que ésta es aproximadamente Molar en términos de NaCl. No se obtendría una fijación conveniente del Fosfato en esta solución aunque se aumentara la cantidad de Calgon en el Pre-curtido.

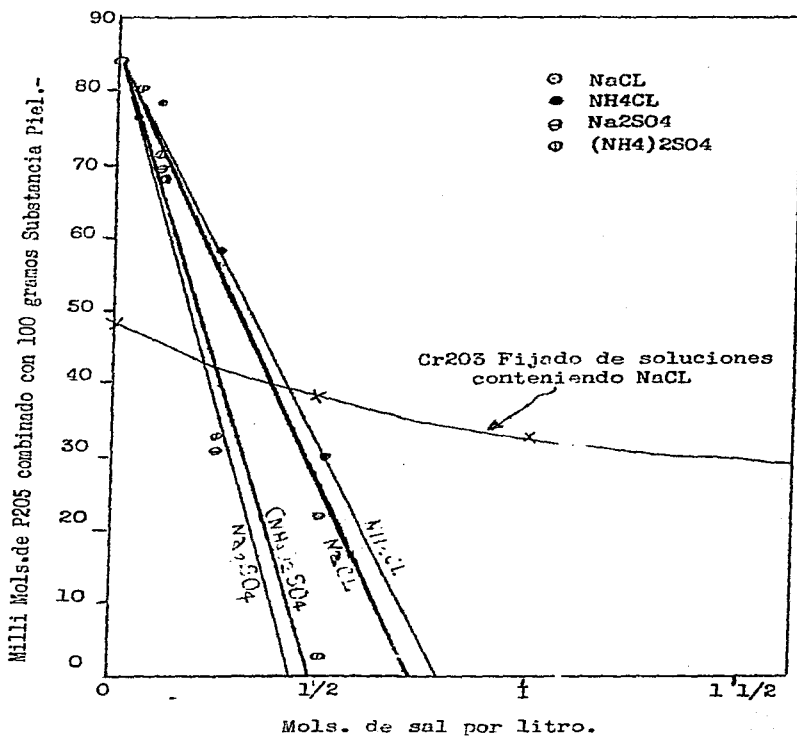
Si se pretende trabajar con Pielles que ya llegan Pickladas - lo primero que se debe intentar es Depiquelearlas. Prensando o centrifugando se puede eliminar parte de la sal que interfiera la operación - en el caso de que la "carga" de Pielles no venga muy seca. Si lo está - conviene enjuagar las Pielles con soluciones diluídas de Calgon (una libra para 24 galones de agua pueden enjuagar 100 Libras de Piel Piquelada) que varían de acuerdo con la cantidad de sal que tengan estas Pielles.

Un dato muy importante para este caso lo es el que la Piel - no debe llegar al Curtido de Fosfato con más de 1% de NaCl en la solución Tanante de Calgon.

Las Pielles por tratar permanecerán en la solución Depiquelean te o Desalante el tiempo necesario para que la sal se difunda por la Piel. Entonces se caminan las Pielles hasta eliminar la mayor cantidad de sal posible, en la forma aconsejada en líneas anteriores. El curtido de Calgon se aplica sobre ellos como si fueran Pielles Rendidas sal-

G R A F I C A No. 4.-

CRÓMATO combinado con piel en polvo de soluciones de CALGON conteniendo sales.- La curva del Cr2O3 fué tomada de los datos obtenidos por Wilson y Gallum.-





vo que se requiera una cantidad menor de ácido para reducir el valor del pH óptimo en la operación, pues el proceso de Desalado descrito no neutraliza cantidades apreciables del ácido contenido en las Pielés.

Si se introduce una carga de Pielés Rendidas a un Baño de Calgon y el pH se baja a 2.2 por adición de  $H_2SO_4$  y no se agrega ninguna sal no se advierte ningún hinchamiento en la Piel, como sucedería de no estar presente el Calgon. Esto no se debe atribuir solamente al marcado efecto Buffer del Calgon, sino más bien y mejor a su acción -- curtierte. Estas Pielés quedarán curtidas de Fosfato y pueden ser lavadas posteriormente tan enérgicamente como se quiera sin que se elimine por ello el Calgon que ya habrá formado un verdadero compuesto Metafosfato-Colágeno.

Para saber si una Piel ha sido pasada de través y curtida con Calgon no se requiere un análisis. Basta poner un pedazo de Piel y lavarlo; la parte no curtida toma un aspecto translúcido que contrasta con el color blanco opaco de la parte curtida. Este color blanco opaco deberá manifestarse en un corte transversal.

Se notará mejor este efecto si la Piel se lava con solución sulfúrica a pH 2.2. Mientras que la parte curtida con Calgon no se altera la que pueda estar sin curtir se hincha.

#### SISTEMA CALGON:-

La aplicación del Calgon como agente tanante se refiere a Pielés Desencaladas y Rendidas. Se recomienda un desencalado bien llevado que se controla con solución alcohólica de Fenoltaleína como indicador sobre una sección transversal de un pedazo de Piel.

El Desencalado de las Pielés puede hacerse por cualquiera de los métodos de que se hace mención en el II Capítulo de este traba-

jo; Acidos Orgánicos, Inorgánicos o Sales.

A pesar de la acción de las Sales sobre el curtido de Fosfato seguimos prefiriendo el  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  o en su defecto el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pues - al defecto anterior (fácilmente controlable con lavados enérgicos) se antepone las Pielés suaves y tersas que produce y el margen de seguridad que representa poder usarlo en cantidades altas sin peligro de deteriorar la Piel. De las pruebas hechas hemos concluido (una muy modesta opinión personal) que el mejor sistema de Desencalado para Pielés - que se destinan a Curtido de Calgon es el siguiente:

$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  ----- 1%  
 $\text{H}_2 \text{BO}_3$  ----- 0.8%

Obtuvimos excelentes resultados y con lavados enérgicos no - corrimos riesgos por interferencias molestas.

El tambor donde se trabaje con Calgon no debe tener más de - 12 r.p.m (a 8 trabajamos nosotros). En lo que se refiere a dimensiones si tiene 2X2 metros es ideal pues la temperatura no sube mucho. Al empezar la operación la temperatura no debe ser mayor de 20-22°C y nunca debe exceder de 40°C. Si llega o sube de este punto se para el tambor - y se abre la puerta hasta que se enfríe.

Se introducen las Pielés al tambor con 125% de Agua. Se agrega el 5% - de Calgon sobre peso de Piel en Tripa (Rendida y Enjuagada) y se camina durante 15 minutos. (4) (19)

Se agrega entonces el 1.75% de Acido Sulfúrico (previamente - diluido en agua en proporción 1:5 y enfriado, pues la reacción es fran camente exotémica.) El Acido se agrega en un período de 30 minutos. Se camina otros 15 minutos el tambor y se checan pH y temperatura. Si el - pH no corresponde a 2.2 (andaré por 2.7 más o menos; depende del Desen

calado que hayan tenido las Pielés) se agrega más  $H_2SO_4$  hasta ajustarlo. Entre 2.0 y 2.5 está el punto óptimo de fijación del Fosfato, véase la gráfica indicadora. Generalmente; observación particular; el pH sufre alteraciones, muestra una cierta tendencia a aumentar que -- conviene controlar inteligentemente para tener buenos resultados. La temperatura debe cuidarse también y no debe ser mayor, ni siquiera -- llegar a  $40^{\circ}C$ . Para las condiciones de México una temperatura de  $30^{\circ}$ - $33^{\circ}C$  es la mejor.

Después de los ajustes últimos de pH y  $T^{\circ}C$  se camina el tambor 3-5 horas y se dejan reposar las Pielés durante una noche (lo normal es que requieran otro ajuste de pH).

Al día siguiente se les dá un nuevo tamboreo de una hora. -- El tiempo normal de Curtido es:

Borregos -----	2-3 Horas.
Cabras -----	3-5 "
Cacerius Tenino -----	3-4 "
Vaquetas -----	5-10 "
Suela -----	24-36 "

(Datos obtenidos en Tenerías de México. Los informes sacados de Literaturas Técnicas Americanas son más conservadores).

Cuando las Pielés están perfectamente Curtidas (se checa esto según pruebas antes descritas) se lava muy bien con agua fría y corriente (puerta de reja) durante 30-45 minutos. A esta altura la blanquea de las Pielés y la eliminación de las sales es preceptible. Las Sales Coloridas (o que puedan serlo posteriormente) habrán sido desalojadas de la Piel por el Calgon, lo que se traduce en un aumento en el valor de las Pielés, pues se obtendrán Cueros muy claros, dependiendo este factor también del extracto Curtiente que se emplee.

Así las Pielas pueden pasar al Curtido Vegetal.

Ya en los Capítulos II y III mencionamos la importancia que tiene el pH en los procesos de Curtido. Dijimos que influye determinantemente en la penetración de los Curtientes y consignamos que en las Pielas de Tanino un Pre-curtido equivale al Pickel de las Pielas al Cromo en lo que se refiere a ponerlas a una acidez determinada, concordante con la de los Baños de Curtido.

Se citaron varios Sistemas, se omitieron otros.

Se sabe que si se acidulan los primeros Baños con mezclas de Acidos Láctico, Fórmico y Acético se tienen penetraciones más prontas y mejores; pero que tienen un límite y que con éstos Acidos se corre el peligro de acidular los Jugos a un grado tal que se aumente la astringencia natural de los Taninos decrementando su penetración. Desde luego el empleo de Acidos Minerales es poco recomendable pues esta astringencia se amplificaría hasta tener Pielas que muestren Curtición Muerta.

El empleo de algunos Sulfatos como el de Aluminio o Potasio Aluminio o en general de Sales que por Hidrólisis generen Acidos, no viene a hacer sino otro enfoque del mismo sistema. Si estas sales se emplean en cantidades correctas sí son útiles. Pero no es otra cosa que una coordinación de los grados de acidez entre el baño que se deja y al que se lleva. En este caso no existe una combinación definitiva entre el Ion y el Colágeno sino una acción del Anión sobre el baño de Curtido. Más aún, le vemos al empleo de alumbres ventajas en los sistemas cromo, pero no lo reconocemos ninguna grande en el caso de Taninos Vegetales.

La acción de las Sales Neutras ha sido explicada bien en --

los casos Cromo y Fosfato, pero aunque ignoramos la última palabra en el caso del Curtido Vegetal intuimos problemas muy serios.

(Desde luego la presencia del Ion Fe es muy grave por las manchas que causa).

Para el empleo de los Sintanos como precurtientes o acidulantes de los baños de curtido en contra-posición con el empleo del Calgon en el mismo caso no presentamos más argumento que el observado en la práctica.

Antes de tener noticias del Calgon usamos innumerables veces los Sintanos. Nos fueron conocidos el Arkotan de la Arkansas Co., el Tanasol N.C.O. de Jacques Wolf, el Leukanol P.C. de Röhm & Hass, el Tanak AA. de American Cyanamide, etc., son innegables sus buenos resultados. Disuelven los taninos y no taninos de los curtientes vegetales, acidulan los baños, de curtido, blanquean las pieles, las mejoran, en fin, son excelentes coadyuvantes y sobre todo curten las pieles. Curtir no en el sentido literal de la palabra, sino expresando una combinación química entre la sustancia piel y el Sintano. Aquí descansa el único pilar que en ocasión nos inclina a preferir los Sintanos, pero nó en Curtidos Vegetales sino en el curtido al Cromo. En curtidos vegetales preferimos el Calgon. El argumento que nos convenció fué la calidad del Cuero en uno y en otro caso.

Siempre obtuvimos cueros más fuertes, más blancos y resistentes. Cuando quisimos tonos muy blancos y hubimos de emplear curtientes muy colorantes (Mangle) y Sintanos, fué necesario emplear H<sub>2</sub> C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que si bien es cierto que de inmediato sirvió en cuanto se expusieron las pieles a la acción del Sol se mancharon y enrojecieron.

No con Calgon, aquí el tono fué claro y estable, resistió-

la acción solar por tiempo indefinido.

La resistencia fué otro aspecto interesante. Obtuvimos una -  
suela que juzgamos 30% más resistente que cualquier otra.

Otro sí, pieles curtidas con Hexametafosfato pueden ser lavad  
das sin ninguna limitación, lo que no puede hacerse con pieles pre-cur-  
tidas de alumbre, Sintano o lo que sea ni mucho menos pieles a las que-  
se piqueló en la forma común.

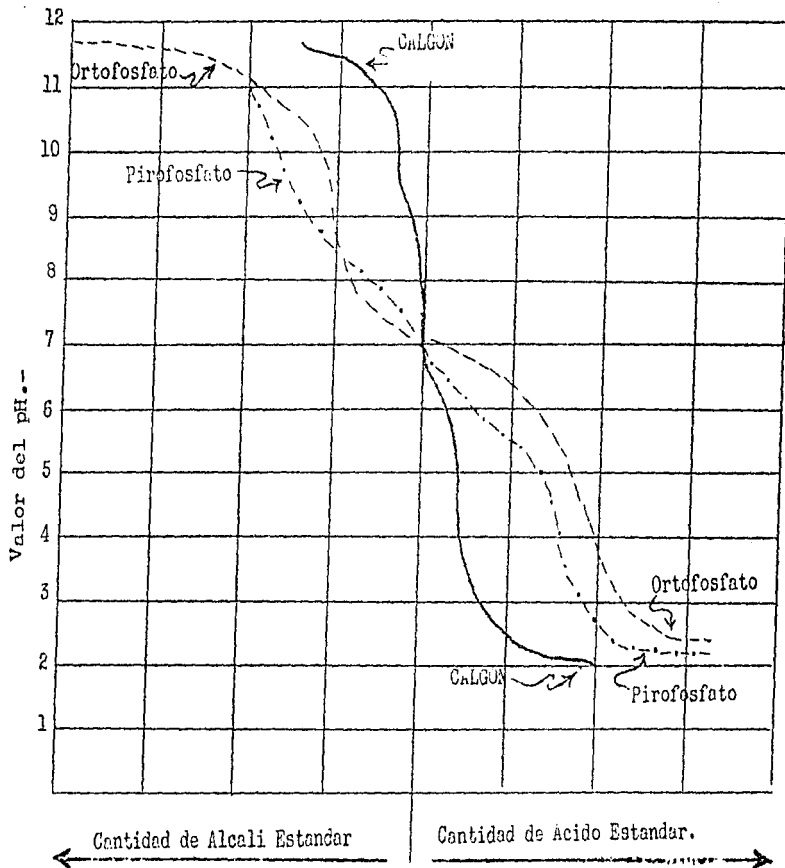
El Calgon no es ¿se me permite la expresión? Un mero catali  
zador. Forma compuestos definidos con las Proteínas de la Piel y los dá  
características específicas. No es la substancia Buffer que permite ob-  
tener pH anormalmente bajos, sin menoscabo de la piel (aunque el carác-  
ter Buffer del Calgon queda manifestado perfectamente en la Gráfica No.  
5 adjunta). Al contrario el ácido empleado, lo es para beneficio de la  
combinación Colágeno-Calgon y su papel es secundario. Claro que se re-  
quiere, pues sin él no han combinación, pero recuérdese, después del pro  
ceso no se obtendrá una piel apta para entrar a los Jugos Tanantes por-  
que su pH sea fín a ellos: se obtendrá una piel curtida de Metafosfato-  
que se curtirá en forma extraordinaria de Tanino.

A estas conclusiones nos llevaron nuestras experiencias. No  
despreciamos los Sintanos, solo aseguramos que actúan en forma diferen-  
te al Calgon y solo concluimos, rara aquellos Curtidores que se hayan --  
acostumbrado mucho a ello, que el Sistema Calgon no los excluye, al con  
trario, los recomienda basándose en su acción solubilizante sobre los -  
Extractos Vegetales.

Más aún, una de las propiedades más marcadas que tiene el --  
Calgon es un enérgico poder dispersante. Los curtientes vegetales en so  
lución acuosa se comportan como coloides y cuando el Calgon se agrega a

GRAFICA No. 5.-

Efecto Buffer de los Fosfatos Sódicos.-



las fosas de curtido o Rockers aumenta su dispersión y por ende su rendimiento. Puede equivocarse esta propiedad asignándole al Calgon acción solubilizante sobre los Tanoides tal cual la tienen los Sintanos. No, -- no la tiene, es su acción dispersante sobre los Coloides la que se manifiesta en este caso.

Después de estas consideraciones que son meras apreciaciones personales fruto de la labor experimental que hemos hecho, pasamos a -- discutir el Curtido de las Pieles Pre-curtidas con Calgon.

Será el método general. La relación de las experiencias más-notables, las hemos registrado en el Capítulo siguiente.

El curtido de las pieles tratadas con Calgon puede hacerse -- en Tambores, Fosas ú Hoyos o Rockers (como desde el principio empleamos este Anglicismo para definir los Balancines, pues es una voz que nuestros Curtidores han incorporado al lenguaje de México).

Si se emplea Tambor no deberá dar más de 12 r.p.m. Una velocidad más exagerada hacer subir demasiado la temperatura además que produce Cueros de Flor áspera y granulosa, además de que no es menester de demasiado movimiento para hacer penetrar el Curtiente. (4) (19).

Cuando se usa Tambor se hace el jugo curtiente con el extracto por emplear a una concentración de 40 -50 grados Bk. (6 a 7 Bé) y de él se agrega a las pieles de 35% a 55% (Respetamos las Literaturas Americanas; nosotros disminuimos el porcentaje en las pruebas hechas). Si se desea se agrega de 4 a 5% de un Sintano. El pH del Licor se ajusta -- a 3.0- 3.2 con  $H_3PO_4$ . Mientras que el pH óptimo para el Pre-curtido de Calgon es 2.2, el pH óptimo para el Curtido con Extracto es de 3.0 -- 3.2. (4) (19).

El Curtiente penetra mucho más rápidamente en las pieles tra



tadas con Calgon que en pieles comunes y el valor tan bajo del pH aumenta la fijación del Tanino.

Se tamborean las pieles en el Licor Curtiente y se checa la penetración del Curtiente.

Si solamente una pequeña y delgada línea del centro permanece cruda y la "carga" se va a dividir pueden seguirse dos caminos:-

Sacar las Pieles y dividir las. Introducir las nuevamente al Tambor y darles un reposo de una noche en ese baño.

O bien, darles un reposo de una noche, sacar las, prensar las y dividir las, volviéndolas al Tambor para Recurtir las. (4).

Ajustar el licor a 35°Bé (5° Bé) caminarlo 3-4 horas y reposar. O dar una hora de movimiento y reposo.

El pH de los Tanques de Reposo no requiere gran control. --- Tras del Recurtido la "carga" se exprime, raspa, engrasa y sobrecarga de acuerdo con las normas usuales.

Los licores empleados en este tamboreo pueden ser enriquecidos o depositados en una tina para emplearse en el lote siguiente.

Posteriormente al pre-curtido de Calgon las Pieles pesadas que se destinan a Bandas, Sillero o Suela pueden ser curtidas en Rockers.

La adición de un Sintano no es forzosamente necesaria pero sí el ajuste del pH del licor a 3.0 - 3.2 con Acido Fosfórico Diluido. --- El licro inicial en los rockers puede llevar inicialmente el 8% de Extracto Vegetal y ser colgado en los rockers en la forma acostumbrada --- con movimiento constante. Las Pieles serán curtidas de lado a lado en 3-5 días, dependiendo del grueso de ellas. Si se trata de Suelas la carga puede pasar a los Tanques de Reposo la mitad del tiempo que solían ---

dejarse. La concentración tánica de los jugos de los Rockers se controlará mejor analíticamente que por el empleo de Pesa- Taninos y los licores agotados pueden ser reforzados con el 8% de extracto para la siguiente carga. (4).

Nuevamente se agregará Acido Fosfórico para llevar el pH a 3.0-3.2. Este sistema elimina la necesidad de mover las Pielés de una fosa a otra según el sistema convencionalmente seguido. Un curtido completo es efectuado en cada fosa y lo único que se necesita es reforzar convenientemente los baños tras de cada Curtido.

Las Pielés pre-curtidas con Calgon se curten con extractos-vegetales en lapsos de 24 horas a 5 días, dependiendo del método usado para curtirlas. El grano del Cuero es cerrado y fino; su flor suave y pegada; puede ser pintado en multitud de tonos y colores. Sales pesadas coloridas que estén en las Pielés no se notan en el cuero acabado. Los cueros son más fuertes y más gruesos que aquellos acabados por procedimientos comunes.

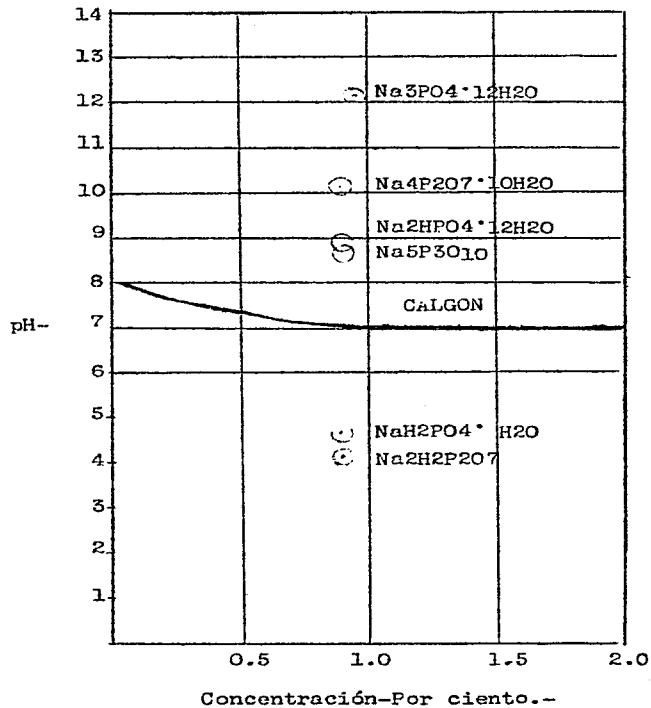
Cuando las pieles que han sido tratadas con Calgon son curtidas con extractos vegetales, el Tanino penetra rápidamente y reemplaza al Fosfato combinado con la Piel. Las pieles que de pre-curtidas -- contenían 6-10% de P2O5 combinado con la Proteína tras de la acción -- del Tanino reducen su contenido en P2O5 a menos de 1%.

Cuando un jugo viejo es reforzado su riqueza tánica no puede ser detectada por pruebas de densidad, sino por medios analíticos y una vez reconocido su porcentaje actual, puede dársele la fuerza deseada con Extracto de Tanino fresco. (4).

El Calgon puede emplearse con cualquier Tanocido. Nosotros -- lo usamos con los Taninos más empleados en nuestro medio como Quebra--

G R A F I C A No. 6.-

Valor del pH de los Fosfatos Sódicos.



cho, Mimosa, Mangle y Cas. alote. Es en el siguiente capítulo donde mencionamos estas experiencias.

Además del empleo radicalmente curtiente que tiene el Calgon, puede ser empleado en otros procesos de la Tenería. Cada uno de ellos es alguna aplicación de las propiedades que especificamos al principio de este Capítulo.

Como tiene la propiedad de retener los Iones Ca, Mg y Fe en forma de complejos solubles, estos Iones no pueden precipitar jabones de sus soluciones. Esta propiedad es de valía en el engrase de los Cueros y conduce a acabados más nutritivos y suaves, pues hace penetrar y disminuye en forma pareja el Licor Graso. (4).

También en el Remojo o Reverdecimiento de los cueros es de valía. Particularmente en caso de pieles secadas al Sol. Aceleran el Remojo y predisponen al Encalado. Sobre el tratamiento Depiquelante y Desalante, ya hablamos en líneas anteriores y aún cuando las Pielles que se Depiquelen o Desalen no se destinan a curtirse Sistema Calgon, puede aprovecharse.

En el Teñido del Cuero vuelve a manifestarse su acción penetrante que citamos en el párrafo anterior. Humectante enérgico es magnífico asistente en los procesos de Pintado.

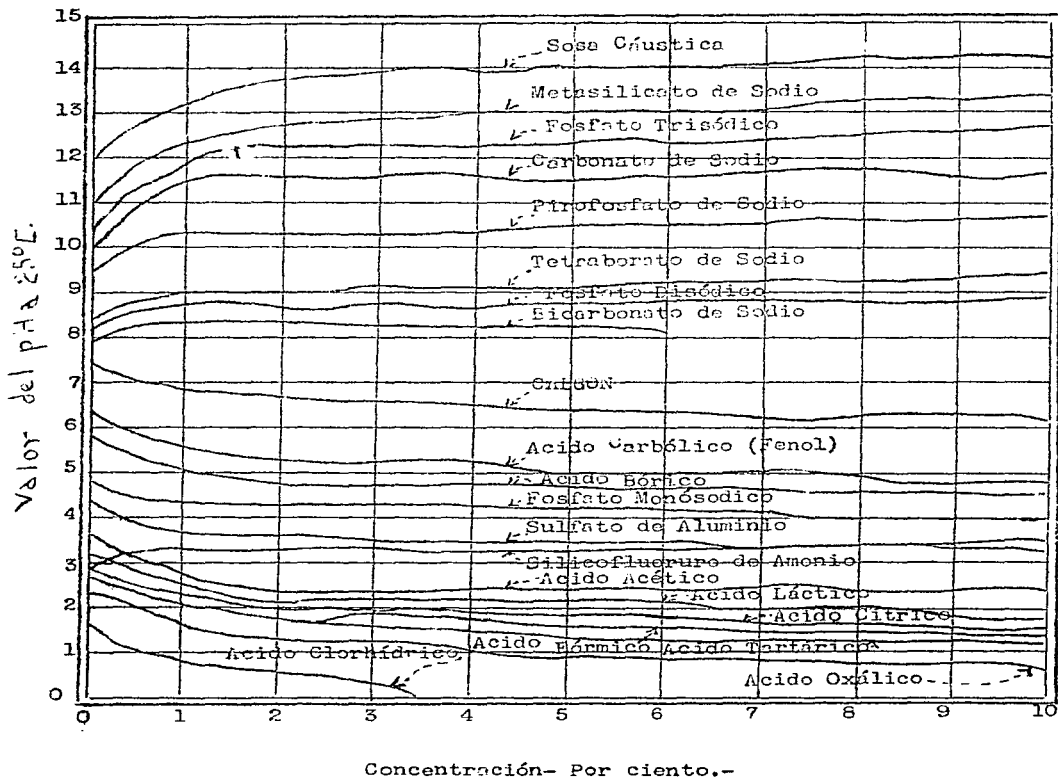
En el lavado de Pielles con Pelo o bien en el lavado de Lana de Tenerías es muy recomendable. Las características que marcamos antes, determinan su calidad en este aspecto. (4).

Después de sus propiedades de Pre-curtiente, acaso la aplicación más importante que tenga el Calgon en la Tenería es como corrector de aguas. Es bien sabido que aguas duras con contenidos altos de Ca o Mg son inútiles (o cuando menos estorbosas) para los Curtidos al-

Curva de pH de algunos Acidos, Bases y Sales.

Los pH fueron determinados Coloriméticamente para todos los compuestos, excepto la NaOH.

Las concentraciones están dadas en por ciento excepto para Bicarbonato de Sodio y Fosfato Disódico, en cuyo caso están en Gramos por 100 cc. de Agua destilado.-



Tanino. Recordemos que a una Tenoría que por su poca importancia no podía instalar Correctores de Agua y se veía casi imposibilitada para -- producir Piel al Tanino; le aconsejamos la adición de cantidades pequeñas de Calgon en los jugos de Quebracho. El resultado fué teatral y de un costo insignificante. No vacilamos en recomendarlo en casos similares calurosamente como no vacilamos en recomendar el Sistema Calgon en las Tenerías Mexicanas de Suela, viendo en ello una posibilidad de contribuir a la recuperación económica de una Industria que, actualmente -- por lo menos, está prácticamente en Crisis. Nos referimos al medio Mexicano.

## CAPITULO V.

### RESULTADOS COMPARATIVOS Y PRUEBAS FISICO QUIMICAS.

Es objeto de este Capítulo consignar algunas de las pruebas efectuadas en el decurso de este trabajo. Citaremos en ellas aquellas que juzgamos más interesantes, ya sea porque reflejaron un error de mé todo o porque los resultados no concordaron con lo que se esperaba. -- También nos referimos a los que respaldaron con creces la confianza en el Sistema Calgon.

Numeraremos las pruebas aunque aclarando que esta numeración es muy relativa. No va referida al orden en que fueron hechas, si no al orden en que van presentadas. Cuando el caso lo amerite daremos un comentario sobre lo observado en ellas. Como es nuestro propósito -- comparar las características Físico Químicas de Pieles tratadas con -- Calgon y pieles curtidas con sistemas conservadores, haremos un parangón entre unas y otras. Por razones obvias no mencionaremos la procedencia de los Cueros que nos sirvieron de testigos. Fueron tomados de diferentes Tenerías en las que actualmente se sigue el proceso que nos ha llevado a escribir.

#### PRUEBA No. 1.

En este caso se nos confió en una Tenería el Curtido de una partida de pieles de Cabra. Razones especiales nos obligaron a ocuparnos de ella cuando se habían efectuado los trabajos de Ribera. Ignoramos en qué condiciones se hicieron, pero suponemos que fué siguiendo -- la rutina común en nuestro medio.

Ordenamos un Desencalado enérgico con Sulfato de Amonio --- (control con Fenolftaleína) y procedimos al Curtido.

Peso de Piel Cruda:-

196 kilos

<u>Peso Calgon empleado:-</u>	10 kilos
<u>Peso H2SO4 empleado:-</u>	4.050 "
<u>pH del Baño:-</u>	2.2
Tiempo Pre-curtido con Calgon:-	5 horas
Cantidad de Quebracho empleado:- (sobre peso de Piel Rendida)	15%
Tiempo de Curtido:-	20 horas.
pH del Baño:-	5.6

Resultado:- Esta primera prueba tuvo resultados fatales. El curtidor queriendo armonizar dos procedimientos diferentes no desencalló con substancia alguna sino sólo empleó agua.

Nos trató de ocultar el hecho, pero lo dedujimos de la cantidad anormalmente alta de H2SO4 que hubimos de emplear para ajustar - el pH 2.2 a que pretendimos trabajar. La cantidad de Ca(OH)2 presente en las pieles interfirió la asimilación del Calgon.

Por si fuera poco el industrial se asustó de la cantidad de Acido Sulfúrico que empleamos y ordenó, sin advertírnoslo, que se introdujera al baño un 10% de NaCl.

En tales condiciones la combinación Calgon-Colágeno era punto menos que ilusoria. Las Pielés no se deterioraron porque, suponemos, el Calgon actuó solo como Buffer, aunque no llevando papel de Pre-curtiente. Nos abstuvimos de tomar datos sobre la resistencia de este Cuero.

PRUEBA No. 2:-

En la misma Tenería que la anterior. El dueño, curioso de ver el empleo de un producto que prácticamente había salvado la parti-



da anterior, nos destinó un lote comprometiéndose a no intervenir.

Peso de Piel Cruda (Cabra):- 54 kgs.  
Se le ordenó Desencalar con:- 1.5 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>  
y rendir con:- 1 % Rendidor para Cabra.

Probando con Fenolftaleína observamos una coloración débilmente Roja y decidimos, sobre la piel rendida, introducir:

1 % de Acido Bórico.  
tiempo 30 minutos. Se enjuagó.  
Calgon empleado: 2.700 kgs.  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> empleado: 1.050 "  
pH del baño: 2.2  
Tiempo Pre curtido 4.30 horas  
enjuagado 1 "  
Cantidad de Quebracho  
empleado: 5.800 kgs.  
tiempo de Curtido: 4.30 horas  
pH baño de Curtido: 5.6

(no se ajustó el pH con ningún ácido ni se empleó ningún Sintano por razones personales de economía).

A pesar de que en el tiempo anterior las pieles estaban curtidas, se les dió una noche de reposo en el baño Curtiente. No fué me nester emplear ningún agente blanqueante, ni H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ni Sintano.

Las Pieles quedaron perfectamente; su grano cerrado y firme, su tacto suave, su cuerpo grueso y aunque no efectuamos pruebas de resistencia, se pudo apreciar a grosso modo que aventajaban a otras Pieles que no fueron curtidas en la misma forma.

Para su engrase se empleó:

3 % Aceite Sulfonado de Manitas y Pescado.  
(50% Aceite de Pescado Sulfonado; 50% Aceite Manitas Sulfonado).

PRUEBA No. 3.

Sobre pieles de carnero. Seco Saladas. 1a.

Peso de Piel Cruda: 62 kgs.

Remojo: 1 % Humectante.

tiempo: 66 horas

DEPILADO:- 3.5 % Na<sub>2</sub>S  
3.5 % Ca (OH)<sub>2</sub>

En forma de pasta para no deteriorar la Lana.

tiempo:- 30 horas

ENCALADO:- 12 % Ca (OH)<sub>2</sub>

tiempo:- 72 horas.

DESENCALADO:- Agua corriente 1 hora.

a tambor cerrado con:- 1 % de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>

tiempo:- 1.30 horas

se enjuagó 30 minutos

a tambor cerrado con:- 1 % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

tiempo:- 1 hora

Control con Fenolftaleína:- Incolora.

RENDIDO:- 1 % de Rendidor para Borrego

tiempo:- 1 hora

pH:- 6.5 (se ajustó con Acido Láctico)

PRE CURTIDO:- 5 % de Hexametafosfato de Sodio

tiempo:- 2.45 horas

pH:- 2.2

(el pH requirió varios ajustes. Se empezó agregando

1.75 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

pero subió varias veces y hubo necesidad de agregar mayores cantidades. Probablemente requirió el 2.1%).

Se dejó un reposo de 12 horas y al día siguiente se ajustó el pH nuevamente a 2.2 y se tamboreó 1 hora más.

CURTIENTE EMPLEADO:- Extracto de Mimosa

% de ól:- 12 %

pH:- 4

ajustado con:- H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Siruposo, se partió de Acido-Fosfórico en barras del que se hizo una solución empírica).

El Curtido penetró en 1 hora.

Se le agregó un Sintano:- 1 %

y se les dió un reposo de 12 horas.

Pruebas a satisfacción con Agua Sulfónica. El Curtido fué perfecto.

Se engrasaron con:- 2 % Aceite Manitas Sulfonado.

La calidad del Cuero puede apreciarse en los siguientes datos comparativos con otros cueros del mismo origen que fueron curtidos sin-emplear Calgon.

PRUEBAS COMPARATIVAS EN FORROS DE BORREGO CURTIDOS AL TANINO.

FORRO	CARGA	ESTIRAMIENTO	RESISTENCIA TENSIL.
T.L.G.	5.0 kgs.	13 %	1.000 kg/cm <sup>2</sup> .
T.L.G.	6.0 "	12 %	1.000 kg/cm <sup>2</sup> .
T.E.	9.4 "	11.4 %	1.044 kg/cm <sup>2</sup> .
CALGON	13.8 "	14.3 %	1.725 kg/cm <sup>2</sup> .

RESISTENCIA A LA FRICCIÓN. ( 20 000 Rev ).

FORRO	PESO A	PESO B	DIFERENCIA	% DESGASTE
T.L.G.	10.244 gr.	6.831 gr.	3.413 gr.	33.31 %
T.L.G.	8.360 "	5.125 "	3.235 "	38.69 %
T.E.	9.163 "	6.914 "	2.249 "	24.54 %
CALGON	9.245 "	7.893 "	1.352 "	14.62 %

PORCENTAJE DE ABSORCIÓN DE AGUA EN 24 HORAS.

FORRO	PESO SECO	PESO HUMERO	DIFERENCIA	% AGUA ABSORBIDA.
T.L.G.	0.700 gr.	1.850 gr.	1.150 gr.	164.28 %
T.L.G.	0.655 "	1.700 "	1.015 "	148.17 %
T.E.	0.290 "	0.405 "	0.115 "	39.65 %
CALGON	0.397 "	0.512 "	0.115 "	28.97 %

La prueba de Absorción de Agua no es muy importante para este tipo de cuero, pero indica que la Piel Pre curtida con Calgon estaba compacta y maciza.

La Resistencia al Desgarre no pudimos efectuarla por métodos oficialmente reconocidos. A simple vista se veía más resistente la curtida con el Sistema Calgon.

PRUEBA No. 4.

Se nos destinaron 25 Pieles Frescas de Snagre con un peso total en crudo de:- 710 ks.

REMOJO:- 1 % Humectante.

tiempo:- 12 horas

DEPILADO:- 3 % Na<sub>2</sub>S  
10 % Ca (OH)<sub>2</sub>

tiempo:- 72 horas (Debilado en Fosa)

ENCALADO:- 12 % Ca (OH)<sub>2</sub>

tiempo:- 72 horas  
DESINCALADO:- agua corriente 2 horas  
a puerta cerrada con:- 1 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
tiempo:- 1 hora  
Enjuagado:- 30 minutos  
a puerta cerrada con:- 0.8 % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>  
tiempo:- 2 horas  
enjuagado:- 15 minutos  
Control con Fenolftaleína:- Incolora  
RENDIDO:- 0.6 % Rendidore para Suela  
tiempo:- 45 minutos.  
temperatura:- 60° C  
pH:- 6 (se ajustó con Ac.Láctico).  
PRECURTIDO:- 5 % Calgon.  
2.2 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
tiempo:- 30 horas  
pH:/ 2.2  
Prueba a satisfacción con agua sulfúrica a pH 2.2  
CURTIDO VEGETAL:  
con Quebracho: 25-30 %  
se pasaron a Rockers,  
pH baño: 3.5  
ajustado con: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Solución Empírica)  
concentración baño: 35° Bk.  
Sintano agregado: 2 %  
tiempo: 72 horas.  
Se pasaron a Tambor.

pH baño: 5.4  
concentración baño: 60° Bk.  
Tiempo: 48 horas.  
reposo: 24 horas  
otro tamboreo: 24 horas

Se pasaron a Fosas de Reposo.

pH baño: 5-6  
concentración baño 1o.- 70° Bk.  
tiempo: 72 horas  
concentración baño 2o. 65° Bk.  
tiempo: 72 horas

Se enjuagaron.

Se Sobrepesaron con: FILLEK A.B. 500 gr. por hoja  
GLUCOSA. 200 " " "  
Mg SO4 400 " " "

Se engrasaron con: 2.5 % Aceite de Pescado Sulfonado  
2.5 % Aceite de Pescado Crudo.

Se terminaron como de costumbre.

PRUEBAS COMPARATIVAS DE RESISTENCIA EN DIFERENTES SUELAS.

SUELA	CARGA	ESTIRAMIENTO	RESISTENCIA TENSIL
S.T.R.	103.00 Kg.	7.93 %	2400 kg/cm2.
S.T.d.	100.66 "	8.66 %	1676 kg/cm2.
S.T.R.	74.60 "	7.67 %	1658 kg/cm2.
S.T.C.	124.00 "	11.00 %	2254 kg/cm2.
CALGON	198.00 "	12.00 %	3300 kg/cm2.

RESISTENCIA A LA FRICCION ( a 20 000 Rev.)

SUELA	PESO A.	PESO B.	DIFERENCIA g	DESGASTE
S.T.T.	20.319 gr.	18.132 gr.	2.187 gr.	10.76 %

SUELA	PESO A.	PESO B.	DIFERENCIA	%	DESGASTE
S.T.H.	14.828 gr.	10.614 gr.	4,209 gr.		28.39 %
S.T.T.	13.133 "	10.044 "	3.089 "		23.52 %
S.T.C.	18.021 "	16.782 "	1.239 "		6.87 %
CALGON.	13.826 "	13.213 "	0.613 "		4.43 %

PORCENTAJE DE ABSORCION DE AGUA EN 24 horas.

SUELA	PESO SECO.	PESO HUMEDO.	DIFERENCIA	% AGUA.
S.T.R.	1.985 gr.	2.510 gr.	0.525 gr.	26.45 %
S.T.H.	1.685 "	2.700 "	0.815 "	43.23 %
S.T.T.	3.185 "	4.215 "	1.030 "	32.33 %
S.T.C.	3.200 "	3.715 "	0.515 "	16.09 %
CALGON.	3.689 "	4.165 "	0.476 "	12.90 %

Creemos haber empleado mucho tiempo, relativamente, en el Curtido. Pruebas posteriores no consignadas en este trabajo, nos permiten asegurar que se puede curtir una piel para Suela en 10 --- días. Los resultados son excelentes.

Terminaremos este último capítulo con las mismas palabras con que dimos comienzo a nuestro trabajo: es a los errores que se hayan podido cometer en los trabajos de Ribera y aún en el Curtido- que se hicieron, siguiendo nuestro personal criterio, donde se en-contrará la razón de los resultados mediocres, que nó en el empleo- del Hexametáfosfato de Sodio en el cual intuimos grandes éxitos.



CONCLUSIONES.

Se trató de la aplicación del Hexametáfosfato de Sodio como Pre-curtiente para pieles curtidas al Tanino. Se concluye:

I.- El empleo del Hexametáfosfato de Sodio disminuye el --- tiempo de Curtido en un 70%.

II.- Pieles Pre-curtidas con él aumentan su Resistencia Tensil en casi 45%, su Resistencia a la Fricción en 50% y su Impermeabilidad en 25%.

III.- Pieles Pre-curtidas con Hexametáfosfato de Sodio no requieren un Pickle y pueden ser lavadas y conservadas indefinidamente.

IV.- El uso del Hexametáfosfato de Sodio dá cueros de gran peso, Flor fina y color claro sin el empleo de agentes o sistemas --- blanqueantes, ulteriores al Curtido.

V.- Referidos a términos de economía normales, el uso del Hexametáfosfato de Sodio no grava el costo de transformación y sí permite obtener cueros de mayor demanda y precio.

VI.- El empleo del Hexametáfosfato de Sodio pese a sus controles estrictos, puede y debe ser implantado para producciones en serie. No tiene problemas técnicos inabordable.

B I B L I O G R A F I A .

- (1).-- ASSOCIATION DES CHEMISTES UNIVERSITAIRES DE L'INSTITUT DE CHEMIE DE TANNERIE DE DARMSTADT (V.A.G.D.A.), Manuel de Chimiste de Tannerie. (1932).
- (2).-- BELL, R.N., Hydrolysis of Dehydrated Sodium Phosphates.,-Ind.-Eng.Chem., 59, 139 (1947).
- (3).-- BURTON & Robershow., Sulphated Oils and allied products.(Chem. Publ.) (1940).
- (4).-- CALGON, INC., Calgon data for the Leather Tanner.
- (5).-- FAHRION, V., Theorie de la formation du cuir. (Mon.Scient., -- 112). (1904)
- (6).-- FERRER, R. Fabricación de Extractos Curtientes y Curtición de Pielas.- José Montesó, Barcelona. (1945)
- (7).-- GRASSER GEORGE., Synthetic Tannins. Van Nostrand Co., (1942)
- (8).-- I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT., Handbuck für Gärerei Industrie.
- (9).-- KOHNSTEIN., La Theorie du Tannage. La decoloration des Extraits Tannants. (Mon. Scient. 364) (1912).
- (10).-- Mc LAUGHLIN & Thies. Chemistry of Leather Manufacture. Reinhold Publ. Corp. (1941)
- (11).-- NIEHENSTEIN. Constitution de l'acide Tannique. Dosage des Matieres tanniferes. (Mon. Scient. 112) (1912).
- (12).-- ORTMAN C.A., Modern Tanning Processes. Reinhold Publ. Corp. -- (1941).
- (13).-- PARTINGTON, J.R., A Text Book of Inorganic Chemistry. Mc Millan & Co. LIm. (1944)
- (14).-- PROCTER, H.R., Procter's Leather Chemists Pocket Book. Chem. - Publ. (1937).
- (15).-- SCHNEIDER, Ch.G., The effect of Neutral Salts on the Phosphate-Tannage. J.A.L.C.A., 7, (1947)
- (16).-- SMITH I.P., Principles and Processes of Light Leather Manufacture. (1942)
- (17).-- ULLMANN., G.Gili. Enciclopedia de Química Industrial. (1931)
- (18).-- WILSON, JOHN A., The Chemistry of Leather Manufacture. Reinhold Publ. (1929)
- (19).-- WILSON, JOHN A., Modern Practice in Leather Manufacture. Reinhold Publ. (1941)
- (20).-- YOST, DON M. And Russell H., Systematic Inorganic Chemistry. --- Prentice Hall. (1944).