



**INFORME PERÍODO:** Setiembre de 2012 / Agosto de 2013

**AGENTE:** Alfonsina Bonfranceschi Barros

**CATEGORÍA:** Profesional Asistente

<b>Índice</b>	<b>Página</b>
1. APELLIDOS.....	1
2. OTROS DATOS .....	2
3. PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN EN LOS CUALES COLABORA.....	2
4. DIRECTOR .....	2
5. LUGAR DE TRABAJO .....	2
6. INSTITUCIÓN DONDE DESARROLLA TAREAS DOCENTES U OTRAS ....	3
7. EXPOSICIÓN SINTÉTICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERÍODO.....	3
8. OTRAS ACTIVIDADES	
8.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC.....	12
8.2 CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC....	13
8.3 ASISTENCIA A REUNIONES CIENTIFICAS/TECNOLÓGICAS o EVENTOS SIMILARES.....	13
9. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERÍODO.....	13
10. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TÍTULOS ANTERIORES.....	13

## INFORME PERÍODO: Setiembre de 2012 / Agosto de 2013

### 1. APELLIDOS: Bonfranceschi Barros

Nombre: Alfonsina

Títulos: - Química (Título Intermedio de la Carrera de Licenciatura en Química), 2002

- Licenciada en Química, 2003

Dirección Electrónica: alfon1274@hotmail.com

### 2. OTROS DATOS

INGRESO: Categoría Profesional Asistente

Mes: Junio

Año: 2011

ACTUAL: Categoría Profesional Asistente

Mes: Agosto

Año: 2013

### 3. PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN EN LOS CUALES COLABORA

Cadena de valor de pieles pequeñas (caprinas, ovinas, y de pescado, entre otras)

### 4. DIRECTOR

Apellido y Nombres: López Laura María Isabel

Cargo Institución: Investigador Adjunto (CONICET)

Dirección Electrónica: lmiilopez@yahoo.com.ar

### 5. LUGAR DE TRABAJO

Institución: CITECMIC (Centro de Investigación y Tecnología del Cuero, Manufacturas e Industrias Conexas)

Dependencia: CIC - INTI

Dirección: Camino Centenario entre 505 y 508 N°:

Ciudad: M. B. Gonnet

C. P.: 1897

Prov.: Bs. As.

Tel.: 4841876

### 6. INSTITUCIÓN DONDE DESARROLLA TAREAS DOCENTES U OTRAS

Nombre: Facultad de Ciencias Exactas

Dependencia: Universidad Nacional de La Plata

Dirección: Calle 47 y 115

N°: S/N

Ciudad: La Plata

C. P.: 1900

Prov.: Bs. As.

Tel.: 4226979

Cargo que ocupa: Jefe de Trabajos Prácticos con Dedicación Simple

## 7. EXPOSICIÓN SINTÉTICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERÍODO

A continuación se exponen las actividades llevadas a cabo, como así también los motivos que condujeron al uso de las diferentes metodologías empleadas.

### I - DETERMINACIÓN DE CALCIO EN BAÑO DE DESHUESE DE YACARÉ

*Objetivo:* determinar la eficacia en función del tiempo de un proceso basado en el protocolo propuesto por Karlheinz H. P. Fuchs en (1) (no utilizado anteriormente en el CITEC) de deshuese de piel de yacaré overo. El grado de avance del proceso de deshuese alcanzado en cada punto se estimó indirectamente por cuantificación del calcio presente en el baño de contacto.

*Parte experimental:*

Inicialmente las pieles fueron sometidas a los procesos convencionales de ribera hasta lograr que las mismas lleguen al estado de “tripa” (es decir, sin su epidermis y con valores de pH cercanos a la neutralidad). Seguidamente se procedió a des-osificarlas con el fin de eliminar el hueso presente en el interior de la piel de la zona dorsal del animal.

Se utilizaron dos tratamientos (baños), los cuales se aplicaron de manera secuencial. El primero estaba constituido por una solución acuosa de cloruro de sodio y ácido clorhídrico y se aplicó por un período de 21 días. El segundo contenía la misma sal, pero ácido fórmico en vez de clorhídrico para lograr una mayor penetración en la piel y se utilizó durante los 10 días siguientes.

Semanalmente se tomaron muestras de las soluciones mencionadas anteriormente para cuantificar, mediante volumetría complejométrica la concentración de calcio presente.

Como paso previo, para eliminar la materia orgánica se probaron dos metodologías, la digestión con mezcla de ácidos concentrados y la calcinación. Dado que la segunda es la que arrojó los resultados más confiables, será la que se describirá con algún detalle a continuación.

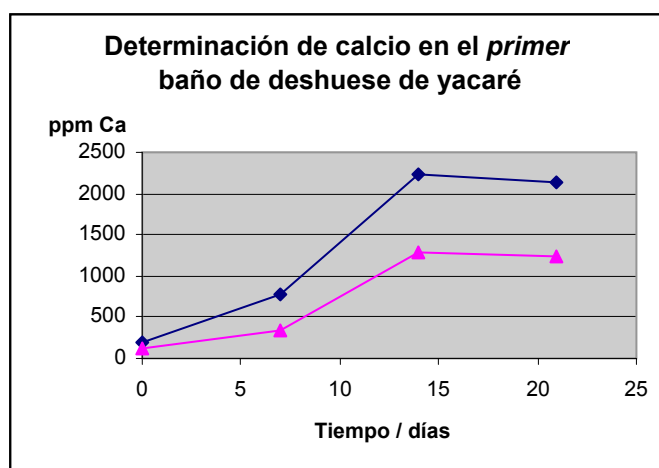
Inicialmente se evaporó el solvente de las muestras en baño maría para proceder a su posterior calcinación a 600°C. La matriz en la cual se halla el calcio es muy compleja y esto demandó interrumpir el proceso de calcinación para incorporar un oxidante ( $H_2O_2$  conc), cuya combinación con lo anterior lograrse la total destrucción de la materia orgánica presente. Luego se añadió  $HCl$  conc para resuspender las cenizas, se calentó a ebullición (para eliminar el excedente), se filtró por papel de filtro banda azul y se llevó a volumen con agua destilada.

Una porción de la solución fue analizada para la determinación de calcio por titulación con EDTA en presencia de murexida como indicador, fijando el pH entre 12 y 13 por agregado  $NaOH$  1M. Otra porción de la solución se analizó por Espectroscopía de Absorción Atómica.

Los resultados se muestran a continuación:

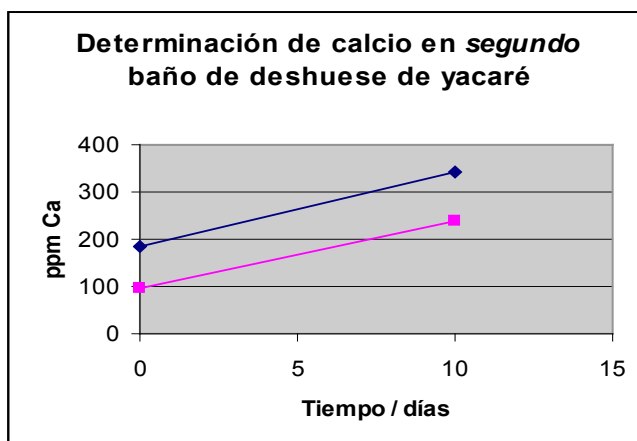
#### Primer baño: $H_2O$ / $NaCl$ / $HCl$

Tiempo/días	ppm Ca (EAA)	ppm Ca (volumétrico)
0	203	120
7	784	340
14	2240	1275
21	2125	1250



## Segundo baño: H<sub>2</sub>O / NaCl / HCOOH

Tiempo / días	ppm Ca (EAA)	ppm Ca (volumétrico)
0	184	96
10	344	240



### Conclusiones:

- Como puede observarse, los datos obtenidos por las dos metodologías no son coincidentes, sin embargo guardan una proporcionalidad directa aproximadamente constante entre sí. Esto permite concluir que sería posible utilizar en lo sucesivo la técnica volumétrica con fines comparativos internos, sin tener que recurrir a la determinación espectrofotométrica (de costos más altos).
- Los resultados indican que puede acortarse la duración del primer baño a catorce días, sin disminuir la eficacia del proceso (en vez de invertir veintiún días).
- Para evaluar el grado de des-osificación (o deshuese) de manera satisfactoria, hubiese sido necesaria la cuantificación de calcio en las pieles al final del ensayo, hecho imposible de llevar a cabo porque el cliente que solicitó el trabajo no lo permitió. No obstante, fue posible constatar que no se logró extraer la totalidad del hueso presente en la piel, ya que ésta presentaba durezas localizadas al tacto. Esta fue la primera vez que se intentó producir una piel con dichas características, es posible que cuando ingrese nuevamente piel de este animal al Centro, se logren mejorar las condiciones finales alcanzadas.

## II - ESTUDIO DEL CURTIDO DE PIEL DE CONEJO UTILIZANDO SALES DE ALUMINIO EN DIFERENTES CONDICIONES

### Objetivos:

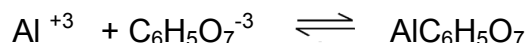
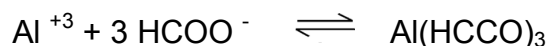
- Encontrar la sustancia curtiente a base de aluminio que produzca la estabilidad más alta posible de la fibra colagénica (2) presente en la piel de conejo. Se decidió continuar con el análisis iniciado en meses previos, estudiando el efecto que ejercen las diferentes sales de aluminio individualmente y en combinación con otras sustancias, de origen vegetal y sintético (3,4).
- Estudiar el escalado de los ensayos para poder caracterizar a las pieles obtenidas mediante ensayos físicos. Estos ensayos no habían podido hacerse anteriormente debido al pequeño tamaño de las pieles empleadas en esa oportunidad.

### Parte experimental:

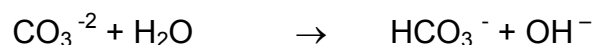
Como ya se describiera en el informe anterior, las sales de aluminio habitualmente empleadas en el curtido de pieles son de naturaleza orgánica (para que los complejos formados mantengan soluble al aluminio en la solución). Atendiendo a esto, se estudió en esa oportunidad el efecto del formiato de aluminio sobre pieles de conejo con pelo, utilizando diferentes valores de concentración y estados de basicidad, a 32°C. También se ensayó reducir a la mitad la relación entre equivalentes de aluminio y agente complejante (atendiendo a datos de bibliografía) pero no se encontraron diferencias significativas entre tratamientos. Esto dejó planteada la posibilidad de continuar disminuyendo dicha relación para lograr de esta manera la optimización de esta variable de proceso.

### **Estudio de la estabilidad del curtiente líquido a base de aluminio**

En el período que se informa se estudió la posibilidad de utilizar otras sustancias con capacidad complejante del aluminio: oxalato y citrato, además del formiato. La síntesis de la sal curtiente se realizó por disolución en agua de alumbre de aluminio y potasio a 70°C y posterior agregado de formiato, oxalato o citrato sódicos. Esto dio lugar a la formación de los siguientes complejos, respectivamente (\*):



En el caso de las soluciones que fueron basificadas se empleó carbonato de sodio:



Los resultados mostraron que aquellas que no fueron basificadas previamente fueron más estables. La aparición de turbidez en las que fueron basificadas previamente ocurrió al cabo de la segunda semana. Cabe aclarar sin embargo que en aquellas más estables (químicamente hablando) se desarrollaron hongos, visibles a partir del primer mes de estacionamiento. Entonces, teniendo en cuenta lo anterior, sería recomendable disponer de las sales respectivas y disolverlas para generar la solución curtiente en el momento de ser utilizada (evitando su almacenamiento).

Los ensayos descriptos a continuación se llevaron a cabo a escala de laboratorio, escala intermedia y escala piloto.

### **Estudio de la capacidad curtiente de la solución de aluminio complejado:**

#### **ESCALA LABORATORIO**

Cuando las soluciones de aluminio anteriormente mencionadas fueron aplicadas individualmente, dieron lugar a los ensayos de curtido "simple". El empleo conjunto de sustancias de origen sintético y vegetal (seguidamente de la sal de aluminio), dio lugar a los ensayos de curtido "mixto".

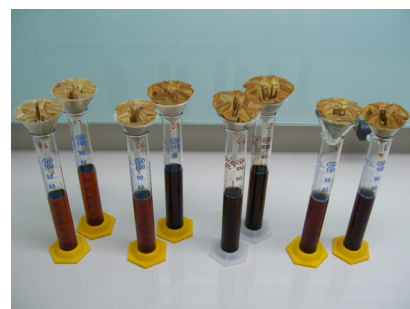
Para todos los experimentos se empleó piel de conejo (con su pelo) que fue sometida a los procesos convencionales de ribera. En todos los tratamientos, se adicionó el curtiente estudiado a la solución proveniente del proceso de piquelado, simulando las condiciones que se aplican normalmente en la planta de procesos.

Se emplearon en todos los casos vasos de precipitado de 250ml de capacidad, a los cuales se añadieron dos trozos de piel escurrida, de 20cm<sup>2</sup> cada una aprox. y 50ml de solución. La velocidad de agitación fue de 100rpm. Los sistemas se sellaron con film adherente de PVC para evitar pérdidas por evaporación. El tiempo de contacto fue de 48hs aprox. y todas las determinaciones se hicieron por duplicado.

Alrededor de 3hs antes de dar por finalizado el ensayo, se basificó ligeramente la solución en contacto con las pieles ajustando el pH a 4,0 (aprox.), logrando de esta manera la fijación del metal a las proteínas de la piel.

La eficiencia del proceso de curtido se determinó en una primera aproximación midiendo la *temperatura de encogimiento de las pieles*, T<sub>c</sub> (según protocolo elaborado en el CITEC): sujetando un trozo de cuero de 1,5cm x 7,0cm desde los extremos más angostos, se lo pliega parcialmente y se sumerge en agua de grifo a temperatura ambiente. Con agitación magnética, se eleva la temperatura del baño a razón de 5°C/min (aprox.) y se registra visualmente el momento en que las fibras de colágeno se desnaturalizan y la piel doblada se estira. Esa es la temperatura de encogimiento (o contracción).

También se analizaron los baños luego del contacto con la piel, determinando los sólidos totales disueltos y los decantados (ver foto ilustrativa)



## Resultados

### Curtición simple a 32°C:

En las primeras experiencias se utilizaron las sales de aluminio sin basificar ( $B_{OH}\% = 0-5$ ) y basificadas ( $B_{OH}\% = 25-28$ ) previamente por agregado de solución acuosa de carbonato de sodio al líquido curtiente, a 32°C.

Tabla 1: Curtición simple a 32°C ( $B_{OH}\% = 0-5$ )

Curtiente	pH <sub>inicial</sub>	V <sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,8894N</sub>	pH <sub>después</sub>	T <sub>c</sub> <sup>24hs</sup> [°C]	pH <sup>48hs</sup>	T <sub>c</sub> <sup>48hs</sup> [°C]
Al / For (6:1)	3,496	1,00	4,113	62,5	3,917	65,5
Al / For (3:1)	3,580	1,20	4,119	63,0	3,940	64,5
Al / Ox (6:1)	3,126	1,10	4,124	60,5	3,906	65,5
Al / Ox (3:1)	2,871	1,10	4,131	59,5	3,926	64,5
Al / Cit (6:1)	2,980	1,30	4,139	63,5	3,870	66,5
Al / Cit (3:1)	2,864	1,40	4,139	63,5	3,869	64,5

Tabla 1: Curtición simple a 32°C ( $B_{OH}\% = 25-28$ )

Curtiente	pH <sub>inicial</sub>	V <sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,8894N</sub>	pH <sub>después</sub>	T <sub>c</sub> <sup>24hs</sup> [°C]	pH <sup>48hs</sup>	T <sub>c</sub> <sup>48hs</sup> [°C]
Al / For (6:1)	4,000	1,00	4,200	65,0	4,094	65,0
Al / For (3:1)	4,089	0,50	4,151	66,0	4,084	67,0
Al / Ox (6:1)	4,005	0,70	4,182	64,5	4,063	68,0
Al / Ox (3:1)	4,040	0,50	4,180	65,5	4,095	69,0
Al / Cit (6:1)	3,721	1,10	4,165	69,0	4,047	70,0
Al / Cit (3:1)	3,423	1,00	4,169	68,0	4,032	71,0
Lutan BN	3,968	0,10	4,150	64,5	4,032	67,5

Nota: el Lutan BN (cloruro de aluminio, 16%p/p Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), es el producto comercial que se utiliza en planta normalmente. No es totalmente soluble en agua. Se estimó su  $B_{OH}\% = 50$  durante los ensayos.

Basicidad ( $B_{OH}\%$ ): para los materiales curtientes minerales basados en sales de cromo, la basicidad se refiere al porcentaje de valencias de cromo (III) ocupadas por aniones hidróxido, respecto del total de valencias del mismo. El comportamiento entre los iones trivalentes de aluminio y cromo en solución es similar y esto permitió estimar la basicidad de las soluciones de aluminio por adaptación de la metodología indirecta (Norma IRAM 8804 1ra Parte) definida para cromo.

pH: se midió la concentración molar de los protones en equilibrio de la solución curtiente utilizando un pH-ímetro METTLER TOLEDO GMBH 8603.

### Conclusiones:

- Basificar previamente las soluciones en todos los casos produjo un incremento de la temperatura de contracción de las pieles (mejoró su resistencia térmica). De manera más importante en todos los tratamientos con relación de equivalentes de 3:1.
- Duplicar el tiempo de contacto entre las pieles y la solución curtiente sólo afectó de manera significativa al tratamiento con oxalato, cuyos valores de T<sub>c</sub> aumentaron 6-8% para los dos valores de basicidad ensayados.
- Respecto al producto comercial, debería evaluarse la posibilidad de reemplazarlo por el tratamiento con citrato pre-basificado dado que no sólo las T<sub>c</sub> asociadas al mismo fueron más bajas, sino que además fue el que dejó la mayor cantidad de sustancias sedimentadas al final del ensayo (situación poco conveniente, ver foto).



- La mayor resistencia térmica la impartió el tratamiento con citrato pre-basificado, a cualquiera de los dos valores de concentración ensayados. El tiempo de contacto para lograr el efecto sería de 24hs (luego de analizar la relación costo-beneficio).

Curtición simple a temperatura ambiente (22±2)°C:

Teniendo en cuenta que los resultados hallados serán transferidos a los pequeños y medianos productores de pieles que se extienden a lo ancho y largo de nuestro país, a través del INTI, se decidió trabajar en lo sucesivo a temperatura ambiente, por tratarse éste de un valor intermedio en el amplio rango de temperaturas a los cuales tendrán que adaptarse los datos.

Durante los ensayos siguientes se redujo el tiempo de contacto a 24hs. Y se incluyó al alumbre de aluminio y potasio aplicado individualmente, a fines comparativos.

**Tabla 3: Curtición simple a 22°C (B<sub>OH</sub>% = 0-5)**

Curtiente	pH <sub>inicial</sub>	V <sub>Na2CO3</sub> 0,8894N	pH <sub>después</sub>	T <sub>c</sub> <sup>24hs</sup> [°C]	pH <sub>final</sub>
Al / For (6:1)	3,571	1,05	4,143	62,5	4,070
Al / For (3:1)	3,639	1,15	4,124	63,0	4,036
Al / Ox (6:1)	3,209	1,10	4,144	59,5	4,032
Al / Ox (3:1)	2,962	1,00	4,129	60,0	3,985
Al / Cit (6:1)	3,050	1,20	4,151	63,5	3,985
Al / Cit (3:1)	2,941	1,30	4,143	65,0	3,918
Alumbre	3,318	1,15	4,119	56,5	4,017

**Tabla 4: Curtición simple a 22°C (B<sub>OH</sub>% = 25-28)**

Curtiente	pH <sub>inicial</sub>	V <sub>Na2CO3</sub> 0,8894N	pH <sub>después</sub>	T <sub>c</sub> <sup>24hs</sup> [°C]	pH <sub>final</sub>
Al / For (6:1)	3,922	0,70	4,112	66,0	4,066
Al / For (3:1)	3,952	0,50	4,115	65,5	4,067
Al / Ox (6:1)	3,819	0,65	4,115	65,0	4,065
Al / Ox (3:1)	2,878	0,50	4,114	65,5	4,063
Al / Cit (6:1)	3,679	0,80	4,129	68,0	4,029
Al / Cit (3:1)	3,439	0,80	4,114	68,0	3,980
Lutan BN	4,061	0,20	4,112	65,5	4,066

**Conclusiones:**

- Los datos hallados cuando el proceso de curtición se realizó a temperatura ambiente fueron prácticamente coincidentes con los correspondientes a 32°C (comparar tablas 1 y 2 con tablas 3 y 4 respectivamente). Por lo tanto, las conclusiones esbozadas anteriormente continúan siendo válidas aquí.

- Teniendo en cuenta que la T<sub>c</sub> de la piel en tripa (luego de ser piquelada y antes de ser curtida) es de 45-46°C, se puede concluir que el alumbre por sí sólo le imparte poca estabilidad térmica a la fibra de colágeno en relación con el resto de los tratamientos ensayados.

Curtición mixta a temperatura ambiente (22±2)°C:

Como ya se observó en el informe anterior, el uso de sustancias de origen natural o sintético en combinación con las sales de aluminio puede alterar el efecto curtiente que tienen estas sobre las pieles de conejo. El contacto inicial de las pieles con extractos de castaño, quebracho o tara, seguido por el agregado de la solución de la sal de aluminio (previamente complejado) produjo aumentos importantes de las temperaturas

de contracción de las pieles. En cambio, ninguna de las sustancias sintéticas empleadas logró alterar dicho valor significativamente.

En los nuevos ensayos se seleccionó al Extracto de Quebracho ATO (una variante sulfitada, soluble en agua) por haber resultado más eficiente (en combinación con el formiato de aluminio) en aumentar la resistencia térmica de la piel (aumento de 20°C en las temperaturas de contracción). También se incluyó al Blancotan BN de origen sintético aunque fue elegido al azar, ya que ninguno de los ensayos con anterioridad influyó significativamente sobre la estabilidad de la piel curtida. Se utilizaron ambos en combinación con las diferentes sales de aluminio complejado (basificadas y sin basificar previamente).

El contacto de las pieles con las sustancias curtientes se realizó de manera secuencial (una a continuación de la otra) y alternativa (es decir, cambiando el orden de agregado de las soluciones).

### 1) Aluminio /Curtiente sintético

**BN antes:** Los trozos de piel de conejo se sumergieron en la solución proveniente del piquelado a la cual se había añadido previamente el Blancotan BN (curtiente sintético comercial) a razón de 6g/l. Al cabo de 24hs de contacto, se determinaron los valores de  $T_C^{24hs}$ . Luego se agregó a cada sistema la solución a base de aluminio y se dejaron en contacto 24hs más, en las mismas condiciones. Transcurrido ese período de tiempo se registraron nuevamente los valores de  $T_C^{48hs}$  (ver **Tabla 5a**).

**BN después:** Se mezcló la solución a base de aluminio con una porción de líquido de piquelado y se agregó a los cortes de piel. Transcurridas las 24hs se midieron las  $T_C^{24hs}$ . Luego se adicionó el curtiente sintético disuelto previamente en líquido de piquelado y se midieron los valores de  $T_C^{48hs}$  al finalizar la experiencia (ver **Tabla 5a**).

De manera absolutamente análoga se procedió empleando la solución de aluminio complejado basificada previamente con carbonato de sodio (ver **Tabla 5b**).

**Tabla 5a: Aluminio complejado ( $B_{OH}\%$  = 0-5) / Blancotan BN**

BN antes	$T_C^{24hs}[^\circ C]$	$pH_{final}$	$T_C^{48hs}[^\circ C]$	BN después	$T_C^{24hs}[^\circ C]$	$pH_{final}$	$T_C^{48hs}[^\circ C]$
Al / For (6:1)	51,5	4,069	65,0	Al / For (6:1)	61,5	4,062	64,5
Al / For (3:1)	52,5	4,060	65,5	Al / For (3:1)	63,0	4,061	65,5
Al / Ox (6:1)	52,0	4,029	61,0	Al / Ox (6:1)	60,0	4,024	61,5
Al / Ox (3:1)	52,0	4,032	60,5	Al / Ox (3:1)	58,5	4,022	62,5
Al / Cit (6:1)	51,5	4,034	67,0	Al / Cit (6:1)	64,0	3,990	66,5
Al / Cit (3:1)	52,5	4,035	65,5	Al / Cit (3:1)	62,5	3,987	64,5
Lutan BN	51,5	4,111	68,0	Lutan BN	65,5	4,183	66,5

**Tabla 5b: Aluminio complejado ( $B_{OH}\%$  = 25-28) / Blancotan BN**

BN antes	$T_C^{24hs}[^\circ C]$	$pH_{final}$	$T_C^{48hs}[^\circ C]$	BN después	$T_C^{24hs}[^\circ C]$	$pH_{final}$	$T_C^{48hs}[^\circ C]$
Al / For (6:1)	49,5	4,086	65,5	Al / For (6:1)	64,5	3,963	66,0
Al / For (3:1)	49,0	4,082	66,0	Al / For (3:1)	64,0	3,980	66,0
Al / Ox (6:1)	50,0	4,053	66,0	Al / Ox (6:1)	62,5	3,936	67,0
Al / Ox (3:1)	50,5	4,084	65,5	Al / Ox (3:1)	63,5	3,935	66,0
Al / Cit (6:1)	51,0	4,061	67,0	Al / Cit (6:1)	64,5	3,964	68,5
Al / Cit (3:1)	51,0	4,031	66,5	Al / Cit (3:1)	65,0	3,908	68,0
Lutan BN	51,5	4,101	66,5	Lutan BN	64,0	3,976	67,0



## 2) Aluminio / Curtiente Vegetal

**Q antes:** se disolvió el extracto de quebracho en el líquido de piquelado a razón de 80g/l y luego se sumergieron allí los trozos de piel de conejo. Al cabo de 24hs de contacto, se determinaron los valores de  $T_c^{24hs}$ . Luego se agregó a cada sistema la solución a base de aluminio y se dejaron en contacto 24hs más, en las mismas condiciones. Transcurrido ese período de tiempo se registraron nuevamente los valores de  $T_c^{48hs}$  (ver **Tabla 6a**).

**Q después:** Se mezcló la solución a base de aluminio con una porción de líquido de piquelado y se agregó a los cortes de piel. Transcurridas las 24hs se midieron las  $T_c^{24hs}$ . Luego se adicionó el extracto de quebracho previamente en líquido de piquelado y se midieron los valores de  $T_c^{48hs}$  al finalizar la experiencia (ver **Tabla 6a**).

De manera absolutamente análoga se procedió empleando la solución de aluminio complejado pre-basificada (ver **Tabla 6b**).

**Tabla 6a: Aluminio complejado ( $B_{OH}\%$  = 0-5) / Quebracho**

Q antes	$T_c^{24hs}[^\circ C]$	$pH_{final}$	$T_c^{48hs}[^\circ C]$	Q después	$T_c^{24hs}[^\circ C]$	$pH_{final}$	$T_c^{48hs}[^\circ C]$
Al / For (6:1)	73,0	4,189	82,0	Al / For (6:1)	62,5	3,819	88,0
Al / For (3:1)	72,5	4,187	81,0	Al / For (3:1)	64,5	3,830	89,0
Al / Ox (6:1)	72,5	4,215	80,0	Al / Ox (6:1)	63,0	3,778	83,0
Al / Ox (3:1)	73,0	4,149	78,0	Al / Ox (3:1)	65,5	3,779	82,0
Al / Cit (6:1)	73,0	4,102	78,0	Al / Cit (6:1)	64,5	3,813	82,5
Al / Cit (3:1)	73,0	4,105	77,0	Al / Cit (3:1)	66,5	3,821	80,0
Lutan BN	72,5	4,201	83,0	Lutan BN	68,0	3,956	85,0

**Tabla 6b: Aluminio complejado ( $B_{OH}\%$  = 25-28) / Quebracho**

Q antes	$T_c^{24hs}[^\circ C]$	$pH_{final}$	$T_c^{48hs}[^\circ C]$	Q después	$T_c^{24hs}[^\circ C]$	$pH_{final}$	$T_c^{48hs}[^\circ C]$
Al / For (6:1)	73,0	4,165	83,0	Al / For (6:1)	65,0	3,764	86,5
Al / For (3:1)	73,0	4,170	83,5	Al / For (3:1)	64,5	3,803	87,0
Al / Ox (6:1)	72,5	4,120	81,5	Al / Ox (6:1)	64,0	3,800	84,0
Al / Ox (3:1)	72,5	4,159	81,0	Al / Ox (3:1)	65,0	3,799	82,5
Al / Cit (6:1)	72,5	4,118	80,0	Al / Cit (6:1)	66,5	3,800	86,0
Al / Cit (3:1)	73,0	4,089	79,0	Al / Cit (3:1)	66,0	3,801	85,0
Lutan BN	72,5	4,112	80,5	Lutan BN	64,5	3,882	84,5

### Conclusiones:

- El curtiente sintético Blancotan BN utilizado en combinación con las diferentes soluciones de aluminio complejado, agregado a las pieles al principio o al final del proceso, no produjo efecto significativo sobre su temperatura de contracción, para los dos valores de basicidad ensayados. Las diferencias entre las  $T_c$  observadas se pueden atribuir al cambio de la basicidad de la solución (ver tablas anteriores). Esto está en concordancia con lo encontrado para el formiato de aluminio en el trabajo presentado anteriormente.

- El uso combinado del extracto de quebracho y la solución de aluminio complejado produjo aumentos significativos de la temperatura de contracción. Para que este aumento tenga lugar sin embargo, es necesario que el aluminio entre en contacto con las pieles primero y luego el extracto vegetal, si se pretende maximizar la estabilidad

térmica de la piel de conejo, para los dos valores de basicidad empleados. Esto podría indicar que el tanino actuaría de ligando en la esfera de coordinación del aluminio presente en el complejo aluminio-colágeno ya formado, estabilizándolo. En concordancia con lo hallado por Ding y col. (5), de que en las soluciones de aluminio complejado, el metal estaría formando complejos polinucleados y una gran proporción de los aniones orgánicos añadidos se encontrarían al estado libre.

- Las temperaturas de contracción máximas alcanzadas fueron, para la combinación Aluminio / Formiato / Quebracho, de 88-89°C y para Aluminio / Oxalato / Quebracho, de 82-84°C (sin necesidad de basificar previamente la solución de aluminio). En cambio, para Aluminio / Citrato / Quebracho, la  $T_c = 85-86^\circ\text{C}$  sólo se pudo lograr al basificar la solución del curtiente de aluminio previamente.

### ***Estudio de la capacidad curtiente del la solución de aluminio complejado ESCALA INTERMEDIA***

*Ensayo en termos de 2 litros de capacidad:* las pieles de conejo con su pelo provenientes de ribera que habían sido conservadas en freezer fueron descongeladas a temperatura ambiente y posteriormente divididas en cuartos. Se colocaron dos cuartos de piel por termo y 500ml de solución. Se trabajó a 22°C y la agitación fue intermitente, de 10 minutos cada 6hs, a 100rpm aprox. (el movimiento simuló al de los fulones).

Se ensayaron las soluciones de aluminio / complejante individualmente sólo en la relación de equivalentes 6:1 y para los dos valores de basicidad (puesto que pronto llegaron al CITEC reactores de 5 litros de capacidad y se continuó trabajando en ellos). Los datos de  $T_c$  encontrados para las pieles en contacto con las soluciones que no fueron basificadas previamente fueron más bajas que aquellos que sí lo fueron: para formiato y citrato el aumento fue de 3°C, mientras que para el oxalato fue de 9°C. La máxima  $T_c$  medida correspondió al tratamiento de Aluminio / Citrato pre-basificado y fue de 64,5°C. El tratamiento con Lutan BN arrojó una  $T_c$  de 62,0°C.

#### ***Conclusiones:***

- Los valores de las temperaturas de contracción guardan correspondencia con los hallados en el laboratorio aunque resultaron un poco más bajos, quizás se deba al cambio del régimen fluidodinámico.

- Las medidas de las propiedades físicas no tuvieron sentido estadístico. En las experiencias realizadas a escala piloto pudieron analizarse en detalle.

### ***Estudio de la capacidad curtiente del la solución de aluminio complejado ESCALA PLANTA PILOTO***

Se utilizaron reactores de acero inoxidable nuevos, de 5 litros de capacidad (fulones). De manera análoga a los ensayos de laboratorio se emplearon pieles de conejo con su pelo procedentes de ribera, las cuales fueron fraccionadas en cuatro partes. En cada fulón se colocaron cuatro cuartos de piel (cada cuarto perteneciente a un conejo distinto) y 1 litro de baño curtiente a temperatura ambiente ( $16\pm 4$ )°C. La agitación tuvo lugar intermitentemente 5min, a 15rpm cada 2hs durante el día y 2min cada 3hs a 15rpm durante la noche.



Pieles de conejo al término del proceso

Transcurridas las 24hs de contacto, se determinaron las correspondientes  $T_c$ . Luego se agregó un engrasante comercial, Opaloil QS, a razón de 5g/l y se agitó 10min cada 10min durante 1h para dar por finalizada la experiencia. Las pieles fueron escurridas y colocadas en caballete 3 días a temperatura ambiente (tapadas con nylon), para que se terminen de estabilizar (ver **Tabla 7**). Cuando se secaron casi por completo se aplicó un “batanado” manual (movimientos de compresión y estiramiento suaves que logran distribuir homogéneamente el producto aplicado a lo largo de las fibras de la piel)

**Resultados:**

- Observando la **Tabla 7** es posible concluir que la estabilización de las pieles al cabo de los 3 días de estacionamiento no se vio reflejada en su resistencia térmica.
- Las temperaturas de contracción resultaron mayores para todos los tratamientos cuya solución curtiente había sido basificada previamente con  $Na_2CO_3$ . Estos resultados concuerdan con lo hallado a escala laboratorio anteriormente, **es más útil el uso de soluciones pre-basificadas**.
- Todas las  $T_c$  registradas resultaron menores que las reportadas con anterioridad, aunque se mantuvo la misma relación entre éstas. Así, **el curtido de la piel de conejo (con su pelo) con una solución de Aluminio/Citrato pre-basificado** continua siendo el más atractivo, arrojando valores de  $T_c$  de 66°C.

**Tabla 7: Temperaturas de contracción**

$B_{OH}\% = 0-5$	$T_c^{24hs} [^\circ C]$	$T_c^{3días} [^\circ C]$	$B_{OH}\% = 25-28$	$T_c^{24hs} [^\circ C]$	$T_c^{3días} [^\circ C]$
Al / For (6:1)	54,1	54,9	Al / For (6:1)	59,0	60,0
Al / For (3:1)	53,4	56,0	Al / For (3:1)	60,5	60,9
Al / Ox (6:1)	52,8	53,1	Al / Ox (6:1)	60,2	59,8
Al / Ox (3:1)	53,5	52,7	Al / Ox (3:1)	60,0	60,0
Al / Cit (6:1)	59,0	61,1	Al / Cit (6:1)	65,1	65,5
Al / Cit (3:1)	59,0	60,0	Al / Cit (3:1)	66,8	65,8
Lutan BN	62,0	63,0	Lutan BN	62,0	63,0

**Ensayos físicos**

Finalmente se procedió a realizar los ensayos físicos sobre las pieles curtidas: de “Resistencia a la tracción y del alargamiento porcentual a la rotura” (norma IRAM 8511 ISO 3376) y de “Resistencia al desgarramiento mediante el método de los bordes” (norma IRAM 8513 ISO 3377-2). El modelo estadístico adoptado fue el Diseño de tres factores (con 3 niveles para el factor A, 2 para el factor B y 2 para el factor C), de efectos fijos, con 24 replicados por tratamiento:

*Factor A:* tipo de agente complejante (formiato, oxalato, citrato)

*Factor B:* concentración de la solución (relación de equivalentes entre aluminio y complejante, Al/X = 6:1; Al/X = 3:1)

*Factor C:* basicidad de la solución ( $B_{OH}\% = 0-5$ ;  $B_{OH}\% = 25-28$ )

Para el análisis de los resultados se utilizó el programa “Infostat”

**Resultados:**

**Resistencia al desgarramiento: Carga Máxima (N)**

No existe evidencia suficiente para afirmar que la diferencia entre los complejantes utilizados haya afectado significativamente al valor de la Carga Máxima, al nivel de significación elegido. Sin embargo, tanto la concentración como la basicidad de la solución lograron alterar significativamente los resultados. Los mejores valores se obtuvieron para la relación de equivalentes 6:1 y la basicidad más baja, 0-5%.

También se encontró influencia significativa para la interacción entre los tres factores: dos de los tratamientos, uno donde estuvo presente el formiato a la concentración 6:1 y con basicidad de 0-5% y otro que involucró al oxalato con la misma concentración pero con un 25-28% de basicidad produjeron mayores valores de la Carga Máxima que otro tratamiento con oxalato de concentración 6:1 y basicidad del 25-28%, al nivel de significación elegido (ver hojas adjuntas al informe).

#### **Resistencia a la tracción: Carga Máxima (N)**

No existe evidencia suficiente para afirmar que la diferencia entre los tratamientos haya afectado significativamente al valor de la Carga Máxima, al nivel de significación elegido.

#### **Resistencia a la tracción: Alargamiento a la Rotura (%)**

La basicidad más alta produjo los mayores valores del Alargamiento para todos los casos.

No existe evidencia suficiente para afirmar que el tipo de complejante utilizado ni su concentración hayan afectado significativamente al valor del Alargamiento Porcentual a la Rotura al nivel de significación elegido.

### **III - OTROS ENSAYOS**

- Determinación de aluminio en baño de recurtido de piel de cabra: mediante volumetría de complejación. Se adoptó una metodología inspirada en el libro de Harris, Química Analítica Cuantitativa (1ra Edición, 1992).
- Análisis de un producto enzimático comercial, Alcamax CERGEN: determinación del contenido de proteínas totales por el método de Bradford (6) y de actividad enzimática caseinolítica (7,8).
- Determinación del contenido de taninos de dos productos curtientes comerciales, extracto de quebracho ATO y extracto de tara, por el método de Lowenthal (9).
- Evaluación de un protocolo internacional de determinación de basicidad en productos curtientes a base de aluminio (Norma IUC 24 - SLC 27)
- Actualmente, los esfuerzos están orientados al estudio y caracterización de un baño artesanal (a base de afrechillo de trigo) que se aplica en el proceso de curtido.

#### **Bibliografía:**

- (1) "The Chemistry and Technology of Novelty Leathers". Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, 1975.
- (2) "The Chemistry and Reactivity of Collagen". K. H. Gustavson. Academic Press (1<sup>st</sup> Ed.). New York, 1956.
- (3) "The Chemistry of Tanning Processes". K. H. Gustavson. Academic Press (2<sup>nd</sup> Ed.). New York, 1956.
- (4) "Sobre la curtición combinada vegetal-aluminio". J. García Brufau y E. Gratacos. XVII Asamblea de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero, AQEIC. Alicante, 1968.
- (5) "The composition analysis of organic acid masked aluminum tanning solutions by ferron assay and GFC" K. Ding, J. Liu, T. Zhang. Journal of the American Leather Chemists' Association. N° 7, Vol 101, 2006.
- (6) "A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding". M. M. Bradford. Analytical Biochemistry 72, 248-254, 1976. Burroughs LF and Whiting GC "Ann. Rept. Long Ashton Research Station for 1960" pp 140-143.
- (7) "Protease assay methods" in "Proteolytic enzymes, a practical approach". G. Sarath, R. S de la Motte and F. Wagner. R.J. Beynon & J.S. Bond eds. IRL Press, Oxford, pg 27, 1989.
- (8) "Proceso de depilado conservador del pelo. Parte 6: Caracterización de preparados enzimáticos empleados en los procesos de remojo y depilado". C. S. Cantera, B. Galarza. L. M. I. López, Tecnología del cuero Nro. 43, p. 14-20, 2001.
- (9) "Über die Bestimmung des Gerbstoffs". J. Lowenthal. Z. Anal. Chem. 16 33- 48, 1877.

## **8. OTRAS ACTIVIDADES**

### **8.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC.**

“Enzimas fúngicas: determinación de parámetros de crecimiento en cultivos sumergidos”. B. Galarza, M. L. Garro, A. Bonfranceschi, R. Hours, C. Cantera. XVIII Congreso de la Federación Latinoamericana de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero. Montevideo, 9 al 11 de octubre de 2012.

“From a problem of solid waste to an useful product in beamhouse process”. B. Galarza, M. L. Garro, C. Gortari, A. Bonfranceschi, R. Hours, C. Cantera. XXXII Congress of IULTCS. Estambul, Turquía, 29 al 31 de mayo de 2013.

### **8.2 CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC**

### **8.3 ASISTENCIA A REUNIONES CIENTÍFICAS/TECNOLÓGICAS o EVENTOS SIMILARES.**

## **9. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERÍODO**

## **10. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TÍTULOS ANTERIORES**

En este punto deseo señalar que mis actividades en el Laboratorio de Desarrollo del Centro fueron alternándose entre los estudios sobre el diseño, caracterización y aplicación de una sal curtiente de aluminio (continuando las investigaciones que se habían realizado en ejercicios anteriores) y en la activa participación en asesoramientos calificados que brinda el instituto, optimizando y desarrollando técnicas analíticas e instrumentales que permitieron dar respuestas en “tiempo y forma” a los requerimientos específicos.