



UNIVERSITAT DE BARCELONA

U

B

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA

SISTEMES ECOLÒGICS D'ADOBAMENT AL CROM

Anna Bacardit i Dalmases

ÍNDEX

1. OBJECTIU	1
2. ANTECEDENTS	2
3. FONAMENT TEÒRIC	4
3.1. La pell.....	4
3.1.1. Introducció.....	4
3.1.2. Histologia	6
3.1.3. Química de la pell	7
3.2. Processos pel tractament de la pell	13
3.3. Procés de piquelat-adobament	22
3.3.1. Piquelat	22
3.3.2. Adobament.....	28
3.3.2.1. Generalitats.....	28
3.3.2.2. Química de la sal de crom	29
3.3.2.3. Teories sobre la fixació del crom	33
3.3.2.4. Factors que regulen l'adobament al crom.....	40
3.4. Influència del piquelat-adobament en la contaminació de les aigües residuals	48
3.4.1. Introducció.....	48
3.4.2. Efecte del piquelat en la contaminació.....	51
3.4.3. Efecte de l'adobament en la contaminació	53
3.4.4. Opcions per prevenir la contaminació.....	54
3.5. Assajos físics per avaluar la resistència de la pell.....	65
3.5.1. Introducció.....	65
3.5.2. Mesura de la resistència a la tracció i del percentatge d'elongació (IUP-6).....	66

3.5.3. Mesura de la resistència a l'esquinçament (IUP-8).....	67
3.5.4. Mesura de la distensió i resistència de la flor a l'assaig de l'esclat (IUP-9).....	68
3.5.5. Mesura de la temperatura de contracció (IUP-16).....	69
3.6. Anàlisis químiques per avaluar les aigües residuals i la fixació de crom a la pell.....	70
3.6.1. Introducció.....	70
3.6.2. Determinació del contingut de crom de la pell (IUC-8).....	70
3.6.3. Determinació del contingut de crom dels efluent.....	71
3.6.4. Determinació del contingut de clorurs dels efluent.....	72
3.6.5. Recomanacions de qualitat per a les pells.....	73
3.7. Dissenys experimentals i anàlisi matemàtica de resultats.....	75
3.7.1. Definicions aplicables als dissenys experimentals.....	75
3.7.2. Disseny estadístic d'experiments.....	76
3.7.3. Dissenys teòrics i empírics.....	77
3.7.4. Dissenys factorial a dos nivells.....	78
3.7.5. Mètodes de superfície de resposta.....	78
4. PART EXPERIMENTAL.....	85
4.1. Introducció.....	85
4.2. Productes, matèries i aparells utilitzats.....	86
4.2.1. Matèries.....	86
4.2.2. Productes.....	88
4.2.3. Aparells i maquinària utilitzats.....	90
4.3. Disseny d'un procés de piquelat-adobament sense bany, mínima oferta de sal i alt esgotament de crom.....	93
4.3.1. Introducció.....	93
4.3.2. Estudi de la influència de les principals variables en el piquelat.....	93
4.3.3. Estudi de l'efecte de la temperatura final en l'adobament.....	104

4.3.4. Ampliació de l'estudi de l'efecte de la temperatura final en l'adobament.....	108
4.3.5. Conclusions de l'estudi del primer procés assajat	113
4.4. Disseny d'un procés de piquelat-adobament sense bany, mínima oferta de sal, substitució de l'àcid fòrmic i sulfúric per un àcid sulfònic aromàtic i alt esgotament de crom	114
4.4.1. Introducció.....	114
4.4.2. Estudi de la influència de les principals variables en el piquelat.....	115
4.4.3. Estudi de l'efecte de la temperatura final en l'adobament	122
4.4.4. Ampliació de l'estudi de l'efecte de la temperatura final en l'adobament.....	126
4.4.5. Conclusions de l'estudi del segon procés assajat.....	131
4.5. Implementació industrial dels dos processos nous assajats.....	132
4.5.1. Introducció.....	132
4.5.2. Estudi del primer procés a nivell industrial.....	132
4.5.3. Conclusions del primer procés.....	135
4.5.4. Estudi del segon procés a nivell industrial	136
4.5.5. Conclusions del segon procés	138
4.6. Estudis per ajustar l'oferta de crom dels processos nous.....	139
4.6.1. Introducció.....	139
4.6.2. Resultats obtinguts en el primer ajust realitzat	139
4.6.3. Conclusions del primer ajust.....	143
4.6.4. Resultats obtinguts en el segon ajust realitzat.....	145
4.6.5. Conclusions del segon ajust	148
4.7. Estudis per ajustar l'oferta de crom dels processos nous sobre pell caprina .	150
4.7.1. Introducció.....	150
4.7.2. Resultats obtinguts en el primer ajust realitzat	151
4.7.3. Conclusions del primer ajust.....	155
4.7.4. Resultats obtinguts en el segon ajust realitzat.....	157
4.7.5. Conclusions del segon ajust	161

4.8. Estudi de l'efecte de la temperatura final en l'adobament del procés amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic.....	163
4.8.1. Introducció.....	163
4.8.2. Formulació del procés i resultats obtinguts.....	163
4.8.3. Conclusions.....	166
4.9. Realització d'un procés sencer a nivell de planta pilot emprant un depilat oxidant.....	167
4.9.1. Introducció.....	167
4.9.2. Estudi del primer procés	168
4.9.3. Conclusions del primer procés.....	172
4.9.4. Estudi del segon procés.....	172
4.9.5. Conclusions del segon procés	177
4.10. Anàlisi de costos i estalvis dels dos processos estudiats respecte al procés tradicional	178
4.10.1. Introducció.....	178
4.10.2. Avaluació mediambiental i estudi de costos i estalvis del primer procés de piquelat-adobament assajat.....	178
4.10.3. Conclusions del primer procés.....	180
4.10.4. Avaluació mediambiental i estudi de costos i estalvis del segon procés de piquelat-adobament assajat.....	180
4.10.5. Conclusions del segon procés	181
5. RESUM I CONCLUSIONS	182
6. RECOMANACIONS	186
7. ANNEXOS.....	189
7.1. Annex 1 – Normatives dels assajos físics per avaluar la resistència de la pell	189
7.1.1. Presa de mostres (IUP-2)	189
7.1.2. Condicionament de les mostres (IUP-3)	197
7.1.3. Mesura del gruix (IUP-4).....	199

7.1.4. Mesura de la resistència a la tracció i percentatge d'elongació (IUP-6).....	202
7.1.5. Mesura de la resistència a l'esquinçament (IUP-8).....	209
7.1.6. Mesura de la distensió i resistència de la flor a l'assaig de l'esclat (IUP-9).....	213
7.1.7. Mesura de la temperatura de contracció (IUP-16).....	216
7.2. Annex 2 – Normatives i procediments aplicats per a l'anàlisi química del cuir al crom i les aigües residuals	221
7.2.1. Determinació de l'òxid de crom al cuir (IUC-8)	221
7.2.2. Determinació de l'òxid de crom a les aigües residuals (Espectrofotometria d'absorció atòmica).....	222
7.2.3. Determinació de clorurs (Mètode de Mohr).....	227
7.3. Annex 3 – Recomanacions de la GERIC per la qualitat de la pell per empenya de calçat.....	229
7.4. Annex 4 – Anàlisi matemàtica dels resultats utilitzant un programa informàtic de càlcul estadístic.....	232
7.4.1. Anàlisi matemàtica dels resultats obtinguts en el primer disseny	232
7.4.2. Anàlisi matemàtica dels resultats obtinguts en el segon disseny	249
8. BIBLIOGRAFIA	263

ÍNDEX DE FIGURES I TAULES

Fig. 3.1. Parts d'una pell	5
Fig. 3.2. Altres formes de tallar la pell.....	5
Fig. 3.3. Model estructural d'un aminoàcid	8
Fig. 3.4. Classificació dels vint aminoàcids del col.lagen.....	10
Fig. 3.5. Tren de tines	14
Fig. 3.6. Esquema d'una molineta.....	14
Fig. 3.7. Vista general d'un bombo	15
Fig. 3.8. Màquina de descarnar	16
Fig. 3.9. Màquina de dividir	17
Fig. 3.10. Màquina d'escórrer	18
Fig. 3.11. Màquina de rebaixar	19
Fig. 3.12. Assecador de pinces.....	20
Fig. 3.13. Màquina d'estovar.....	21
Fig. 3.14. Corba d'inflament a diferents pH.....	25
Fig. 3.15. Pèrdua del percentatge de substància pell segons la quantitat d'àcid ...	26
Fig. 3.16. Percentatge de pèrdua de substància pell segons la temperatura del bany	27

Taula 3.1. Un dels mètodes clàssics de realitzar el piquelat	27
Fig. 3.17. Enllaços del crom.....	29
Fig. 3.18. Crom en solució aquosa	29
Taula 3.2. Basicitat d'un complex de crom	30
Fig. 3.19. Crom enllaçat al col.lagen.....	39
Fig. 3.20. Eficàcia de l'adobament en funció de l'oferta de crom.....	43
Fig. 3.21. Efecte de l'oferta de crom en la temperatura de contracció.....	44
Fig. 3.22. Efecte de l'oferta de crom en el contingut de crom a la pell	44
Fig. 3.23. Efectivitat de l'adobament en funció del contingut de crom retingut a la pell	45
Fig. 3.24. Efecte de l'adobament en la temperatura de contracció i el contingut de crom	46
Taula 3.3. Aigües residuals (Any 1999)	49
Taula 3.4. Càrregues contaminants en % (Any 2001)	50
Fig. 3.25. Mesures de prevenció ambiental integrada	57
Fig. 3.26. Instal.lació per al reciclatge dels banys de piquelat.....	59
Fig. 3.27. Precipitació i recuperació del crom	64
Fig. 3.28. Forma de la proveta de la norma IUP-6.....	66

Fig. 3.29. Forma de la proveta de l'assaig IUP-8.....	67
Fig. 3.30. Esquema d'un lastòmetre	68
Fig. 3.31. Formació de vapor atòmic en un cremador per absorció atòmica	71
Taula 3.5. Algunes de les recomanacions de la GERIC per la qualitat de la pell per empenya de calçat	74
Fig. 3.32. Equació de resposta per dos factors, graficada com a superfície de resposta i com a corbes de nivell de resposta.....	80
Fig. 3.33. Disseny centralitzat compost per dos factors.....	82
Fig. 3.34. Disseny ortogonal, centralitzat i rotacional de segon ordre	83
Fig. 4.1. Forma de tallar les pells per l'estudi de la temperatura en l'adobament....	86
Fig. 4.2. Forma de tallar les pells per l'ampliació de l'estudi de l'efecte de la temperatura.....	86
Fig. 4.3. Forma de tallar les pells per ajustar l'oferta de crom sobre pell caprina....	87
Fig. 4.4. Forma de tallar les pells per a la realització del procés sencer	87
Fig. 4.5. Bombos de laboratori.....	90
Fig. 4.6. Bombos de metacrilat	90
Fig. 4.7. Bombos d'acer inoxidable (100 cm x 40 cm).....	91
Fig. 4.8. Bombos d'acer inoxidable (120 cm x 60 cm).....	91
Fig. 4.9. Bombos de fusta	92

Taula 4.1. Formulació del primer disseny	94
Taula 4.2. Disseny ortogonal, rotacional i centralitzat de segon ordre	94
Taula 4.3. Variables i nivells del disseny	95
Taula 4.4. Resultats de les proves físiques i químiques del primer disseny.....	96
Taula 4.5. Resultats de les proves físiques del primer disseny	97
Taula 4.6. Taula ANOVA per a l'anàlisi del % de Cr ₂ O ₃ a la pell	98
Taula 4.7. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi del % de Cr ₂ O ₃ a la pell.....	98
Taula 4.8. Coeficients de regressió per a l'anàlisi del % de Cr ₂ O ₃ a la pell	99
Fig. 4.10. Variació del contingut de Cr ₂ O ₃ a la pell segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	99
Fig. 4.11. Variació de la temperatura de contracció segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	100
Fig. 4.12. Variació de la resistència a la tracció segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄ ..	100
Fig. 4.13. Variació del percentatge d'elongació segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄ ..	101
Fig. 4.14. Variació de la resistència a l'esquinçament segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	101
Fig. 4.15. Variació de la distensió de ruptura de flor segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	102
Fig. 4.16. Variació de la força de ruptura total segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	102

Fig. 4.17. Variació de la distensió de ruptura total segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	103
Taula 4.9. Resultats de l'estudi de temperatures sobre l'adobament	105
Taula 4.10. Formulació del procés clàssic	106
Taula 4.11. Resultats de les proves físiques i químiques sobre un procés clàssic de piquelat-adobament.....	107
Taula 4.12. Resultats de l'ampliació de l'estudi de temperatures sobre l'adobament	109
Taula 4.13. Formulació del primer procés modificat	111
Taula 4.14. Resultats de l'ampliació de l'estudi de temperatures sobre l'adobament del procés modificat	112
Taula 4.15. Formulació del segon disseny.....	115
Taula 4.16. Disseny ortogonal, rotacional i centralitzat de segon ordre	116
Taula 4.17. Variables i nivells del segon disseny.....	116
Taula 4.18. Resultats de les proves físiques i químiques del segon disseny	117
Taula 4.19. Resultats de les proves físiques del segon disseny.....	118
Fig. 4.18. Variació de la temperatura de contracció segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic	119
Fig. 4.19. Variació de la resistència a la tracció segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic	119

Fig. 4.20. Variació de la resistència a l'esquinçament segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic.....	120
Fig. 4.21. Variació de la força de ruptura de flor segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic	120
Fig. 4.22. Variació de la distensió de ruptura de flor segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic	121
Fig. 4.23. Variació de la força de ruptura total segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic	121
Taula 4.20. Resultats de l'estudi de temperatures sobre l'adobament (2on. procés).....	124
Taula 4.21. Resultats de les proves físiques i químiques sobre un procés clàssic de piquelat-adobament (2on. procés).....	125
Taula 4.22. Resultats de l'ampliació de l'estudi de temperatures sobre l'adobament (2on. procés).....	127
Taula 4.23. Formulació del segon procés modificat.....	129
Taula 4.24. Resultats de l'ampliació de l'estudi de temperatures sobre l'adobament del procés modificat (2on. procés).....	130
Taula 4.25. Formulació del primer procés a nivell industrial	133
Taula 4.26. Resultats de l'estudi del primer procés a nivell industrial.....	134
Taula 4.27. Formulació del segon procés a nivell industrial	136
Taula 4.28. Resultats de l'estudi del segon procés a nivell industrial	137

Taula 4.29. Formulació dels cinc processos pel primer ajust de l'oferta de crom.	141
Taula 4.30. Resultats del primer ajust de l'oferta de crom.....	142
Taula 4.31. Formulació dels cinc processos pel segon ajust de l'oferta de crom .	146
Taula 4.32. Resultats del segon ajust de l'oferta de crom	147
Taula 4.33. Formulació dels cinc processos pel primer ajust de l'oferta de crom sobre pell caprina	152
Taula 4.34. Resultats del primer ajust de l'oferta de crom sobre pell caprina	153
Taula 4.35. Resultats expressats en % respecte el procés tradicional del primer ajust de l'oferta de crom sobre pell caprina.....	154
Taula 4.36. Formulació dels cinc processos pel segon ajust de l'oferta de crom sobre pell caprina	158
Taula 4.37. Resultats del segon ajust de l'oferta de crom sobre pell caprina.....	159
Taula 4.38. Resultats expressats en % respecte el procés tradicional del segon ajust de l'oferta de crom sobre pell caprina.....	160
Taula 4.39. Formulació del procés amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic.....	164
Taula 4.40. Resultats de les proves físiques i químiques	165
Taula 4.41. Formulació del primer procés.....	170
Taula 4.42. Resultats de les proves físiques i químiques de l'estudi del primer procés.....	171
Taula 4.43. Resultats dels banys residuals de l'estudi del primer procés.....	171

Taula 4.44. Formulació del segon procés	175
Taula 4.45. Resultats de les proves físiques i químiques de l'estudi del segon procés.....	176
Taula 4.46. Resultats dels banys residuals de l'estudi del segon procés.....	176
Taula 4.47. Avaluació mediambiental del primer procés	178
Taula 4.48. Preus de l'aigua de subministre i aigua abocada, i dels productes químics utilitzats pel procés de piquelat-adobament.....	179
Taula 4.49. Estudi de costos i estalvis del primer procés	179
Taula 4.50. Avaluació medioambiental del segon procés.....	180
Taula 4.51. Estudi de costos i estalvis del segon procés.....	181
Taula 7.1. Recomanacions de la GERIC per la qualitat de la pell per empenya de calçat	231
Taula 7.2. Taula ANOVA per a l'anàlisi del % de Cr ₂ O ₃ a la pell	232
Taula 7.3. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi del % de Cr ₂ O ₃ a la pell.....	232
Taula 7.4. Coeficients de regressió per a l'anàlisi del % de Cr ₂ O ₃ a la pell	233
Fig. 7.1. Variació del contingut de Cr ₂ O ₃ a la pell segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	233
Taula 7.5. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la temperatura de contracció	234
Taula 7.6. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi de la temperatura de contracció	234

Taula 7.7. Coeficients de regressió per a l'anàlisi de la temperatura de contracció.....	235
Fig. 7.2. Variació de la temperatura de contracció segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	235
Taula 7.8. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la resistència a la tracció	236
Taula 7.9. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi de la resistència a la tracció ..	236
Taula 7.10. Coeficients de regressió per a l'anàlisi de la resistència a la tracció ..	237
Fig. 7.3. Variació de la resistència a la tracció segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄ ...	237
Taula 7.11. Taula ANOVA per a l'anàlisi del percentatge d'elongació.....	238
Taula 7.12. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi del percentatge d'elongació	238
Taula 7.13. Coeficients de regressió per a l'anàlisi del percentatge d'elongació...	239
Fig. 7.4. Variació del percentatge d'elongació segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	239
Taula 7.14. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la resistència a l'esquinçament.....	240
Taula 7.15. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi de la resistència a l'esquinçament.....	240
Taula 7.16. Coeficients de regressió per a l'anàlisi de la resistència a l'esquinçament.....	241
Fig. 7.5. Variació de la resistència a l'esquinçament segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	241
Taula 7.17. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la força de ruptura de flor	242

Taula 7.18. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la distensió de la ruptura de flor	242
Taula 7.19. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi de la distensió de la ruptura de flor.....	243
Taula 7.20. Coeficients de regressió per a l'anàlisi de la distensió de la ruptura de flor.....	243
Fig. 7.6. Variació de la distensió de ruptura de flor segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	244
Taula 7.21. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la força de ruptura total.....	244
Taula 7.22. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi de la força de ruptura total ..	245
Taula 7.23. Coeficients de regressió per a l'anàlisi de la força de ruptura total.....	245
Fig. 7.7. Variació de la força de ruptura total segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	246
Taula 7.24. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la distensió de ruptura total	246
Taula 7.25. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi de la distensió de ruptura total.....	247
Taula 7.26. Coeficients de regressió per a l'anàlisi de la distensió de ruptura total	247
Fig. 7.8. Variació de la força de ruptura total segons l'oferta de NaCl i H ₂ SO ₄	248
Taula 7.27. Taula ANOVA per a l'anàlisi del % de Cr ₂ O ₃ a la pell	249
Taula 7.28. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la temperatura de contracció.....	249

Taula 7.29. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi de la temperatura de contracció	250
Taula 7.30. Coeficients de regressió per a l'anàlisi de la temperatura de contracció	250
Fig. 7.9. Variació de la temperatura de contracció segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic.....	251
Taula 7.31. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la resistència a la tracció	251
Taula 7.32. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi de la resistència a la tracció	252
Taula 7.33. Coeficients de regressió per a l'anàlisi de la resistència a la tracció ..	252
Fig. 7.10. Variació de la resistència a la tracció segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic	253
Taula 7.34. Taula ANOVA per a l'anàlisi del percentatge d'elongació.....	253
Taula 7.35. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la resistència a l'esquinçament.....	254
Taula 7.36. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi de la resistència a l'esquinçament.....	254
Taula 7.37. Coeficients de regressió per a l'anàlisi de la resistència a l'esquinçament.....	255
Fig. 7.11. Variació de la resistència a l'esquinçament segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic.....	255
Taula 7.38. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la força de ruptura de flor	256

Taula 7.39. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi de la força de ruptura de flor	256
Taula 7.40. Coeficients de regressió per a l'anàlisi de la força de ruptura de flor .	257
Fig. 7.12. Variació de la força de ruptura de flor segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic	257
Taula 7.41. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la distensió de la ruptura de flor	258
Taula 7.42. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi de la distensió de la ruptura de flor.....	258
Taula 7.43. Coeficients de regressió per a l'anàlisi de la distensió de la ruptura de flor.....	259
Fig. 7.13. Variació de la distensió de la ruptura de flor segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic.....	259
Taula 7.44. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la força de ruptura total.....	260
Taula 7.45. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi de la força de ruptura total ..	260
Taula 7.46. Coeficients de regressió per a l'anàlisi de la força de ruptura total.....	261
Fig. 7.14. Variació de la força de ruptura total segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic	261
Taula 7.47. Taula ANOVA per a l'anàlisi de la distensió de ruptura total	262