



UNIVERSITAT DE BARCELONA

U

B

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA

SISTEMES ECOLÒGICS D'ADOBAMENT AL CROM

Anna Bacardit i Dalmases

4. PART EXPERIMENTAL

4.1. Introducció

Per tal de poder millorar el procés tradicional de piquelat-adobament, s'ha estructurat aquesta part del treball bàsicament en cinc parts:

- L'estudi d'un procés de piquelat-adobament sense bany, mínima oferta de sal i alt esgotament de crom a nivell de planta pilot. Aquest estudi s'ha dividit en tres fases:
 - a) Ajust de la formulació del procés a partir de l'estudi de la influència de les principals variables en el procés.
 - b) Estudi de l'efecte de la temperatura en l'adobament.
 - c) Comparació dels resultats obtinguts respecte al sistema clàssic.

- Disseny d'un piquelat-adobament sense bany, mínima oferta de sal, substitució de l'àcid fòrmic i l'àcid sulfúric per un àcid sulfònic aromàtic i alt esgotament de crom a nivell de planta pilot. Com en el punt anterior, també s'ha dividit en tres fases:
 - a) Assaig de la influència de les principals variables del procés.
 - b) Estudi de l'efecte de la temperatura en l'adobament.
 - c) Comprovació de les millores obtingudes respecte al procés tradicional.

- Experimentació a nivell industrial dels dos sistemes estudiats en els dos punts anteriors per tal de comprovar la seva viabilitat.

- Ajust de l'oferta de crom en els dos procediments anteriorment estudiats sobre pell bovina i caprina a nivell de planta pilot.

- Realització d'un procés sencer a nivell de planta pilot, des del remull fins l'acabat emprant un depilat oxidant per tal de comprovar la compatibilitat dels dos sistemes. Finalment, estudi dels costos i estalvis que generen els dos sistemes assajats respecte al sistema tradicional, així com els beneficis mediambientals que suposen.

4.2. Productes, matèries i aparells utilitzats

4.2.1. Matèries

- Per cadascun dels dos primers estudis per ajustar les formulacions (quantitats de sal i d'àcid) es van utilitzar pells senceres vacunes de procedència russa tallades en trossos.
- Per fer els estudis de l'efecte de la temperatura en l'adobat es van utilitzar pells senceres vacunes de procedència russa tallades de la següent manera:

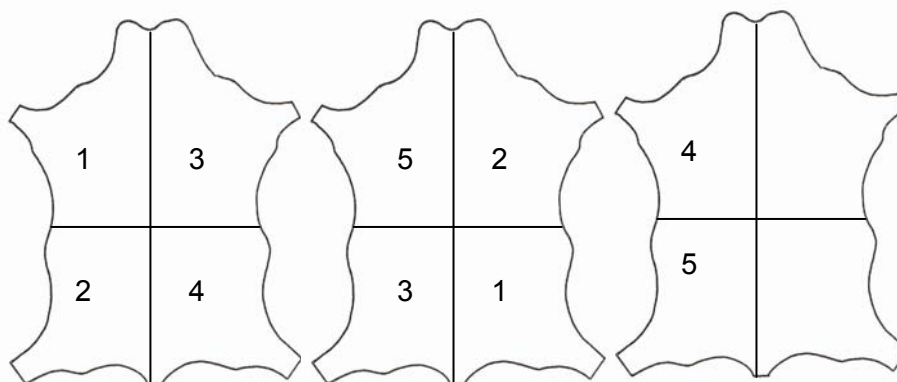


Fig. 4.1. Forma de tallar les pells per l'estudi de la temperatura en l'adobament

- Per tal d'ampliar l'estudi de les temperatures i poder comparar-ho amb el procés clàssic, es van utilitzar també pells senceres vacunes de procedència russa tallades i enumerades de la forma següent:

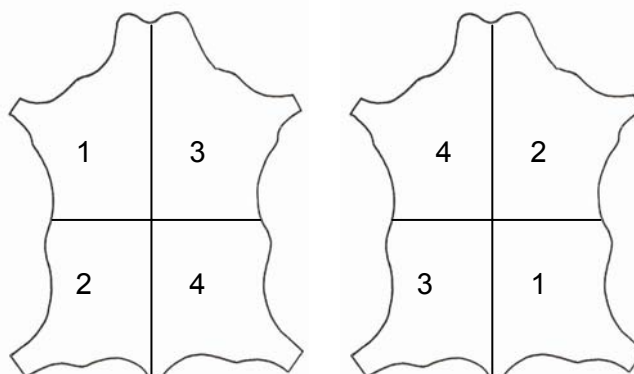


Fig. 4.2. Forma de tallar les pells per l'ampliació de l'estudi de l'efecte de la temperatura

- Per fer els dos processos a nivell industrial es van utilitzar dues partides de 750 kg cadascuna de pell vacuna de procedència russa.
- Pel què fa a l'estudi dels dos nous processos assajats anteriorment, es volia ajustar l'oferta de crom i es va fer amb pells de cabrit de Catalunya. Les pells de cabrit es van partir per l'espina en dues meitats; en una de les meitats es va fer el procés clàssic (B) i en l'altra es va realitzar el sistema a assajar (P).

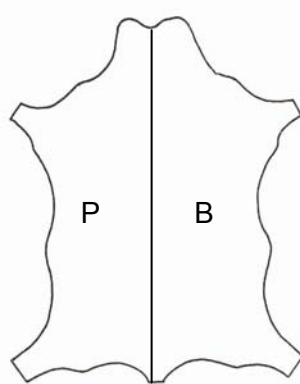


Fig. 4.3. Forma de tallar les pells per ajustar l'oferta de crom sobre pell caprina

- I finalment, els assajos del procés sencer per l'estudi de costos i estalvis es van fer sobre pells senceres vacunes de procedència russa partides per la meitat per l'espina.

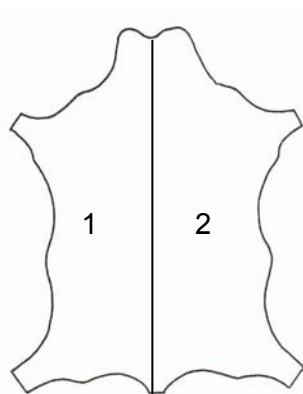


Fig. 4.4. Forma de tallar les pells per a la realització del procés sencer

4.2.2. Productes

Els productes que es van utilitzar per als processos de les pells, de qualitat industrial habitualment emprats a les adoberies, van ser:

- Bactericida: dimetilditiocarbamat de sodi en solució aquosa al 40%.
- Tensoactiu: de composició alcalina i activitat enzimàtica, solució aquosa al 10%.
- Hidròxid càlcic
- Sulfur sòdic (65%)
- Hidròxid sòdic (50%)
- Amina: solució aquosa al 10%
- H₂O₂ (50%)
- Àcid làctic: solució aquosa al 40%
- Àcids dicarboxílics en pols
- Rindent pancreàtic de 1200 unitats Kubelka
- Clorur sòdic
- Àcid fòrmic (85%)
- Àcid sulfúric (96%)
- Àcid sulfònic aromàtic modificat en solució aquosa
- Taní sintètic auxiliar: de condensació fenol-naftalen-sulfònic en pols (95%)
- Sal de crom del 33% de basicitat
- Sal de crom del 66% de basicitat
- Òxid de magnesi pur
- Formiat sòdic
- Bicarbonat sòdic
- Oli sulfitat: preparat a partir d'un oli de peix (90% de substància activa)
- Oli sulfatat: preparat a partir d'olis vegetals (70% de substància activa)
- Oli cru: preparat a base de triglicèrids i olis sintètics (100% de substància activa)
- Colorant de complex metàl.lic: solució concentrada (26% de sòlids)
- Pigment: dispersió pigmentària en medi aquós (45% de sòlids)
- Etilglicol
- Lligant proteínic (15% de sòlids)
- Cera 1 (27% de sòlids)
- Resina de poliuretà 1 (40% de sòlids)

- Resina acrílica (30% de sòlids)
- Resina de poliuretà 2 (40% de sòlids)
- Cera 2 (30% de sòlids)

Per a les anàlisis químiques es van utilitzar els següents productes:

- Dicromat potàssic químicament pur, per a anàlisis (PA)
- Nitrat de plata 0,1N, solució valorada (SV)
- Solució patró de crom (III) de 1000 ppm, per a absorció atòmica (AA)
- Àcid nítric al 60% per a anàlisis (PA)
- Àcid sulfúric al 96% per a anàlisis (PA)
- Àcid perclòric al 70% per a anàlisis (PA)
- Iodur potàssic, puríssim (PRS)
- Midó, reactiu especial (RE)
- Tiosulfat sòdic 0,1N, solució valorada (SV)

4.2.3. Aparells i maquinària utilitzats

Per dur a terme el procés productiu de les pells es va emprar la següent maquinària i aparells:

-Bombos de laboratori d'acer inoxidable de 32 cm de diàmetre i 15 cm d'amplada (INOXVIC)



Fig. 4.5. Bombos de laboratori

-Bombos de metacrilat de 80 cm de diàmetre i 50 cm d'amplada (Maquinària Capdevila)



Fig. 4.6. Bombos de metacrilat

-Bombos d'acer inoxidable de 100 cm de diàmetre i 40 cm d'amplada (INOXVIC)



Fig. 4.7. Bombos d'acer inoxidable (100 cm x 40 cm)

-Bombos d'acer inoxidable de 120 cm de diàmetre i 60 cm d'amplada (Dose)



Fig. 4.8. Bombos d'acer inoxidable de 120 cm x 60 cm

-Bombos de fusta de 2.20 m de diàmetre i 2.20 m d'amplada (Vda. de Benito Nuñez)

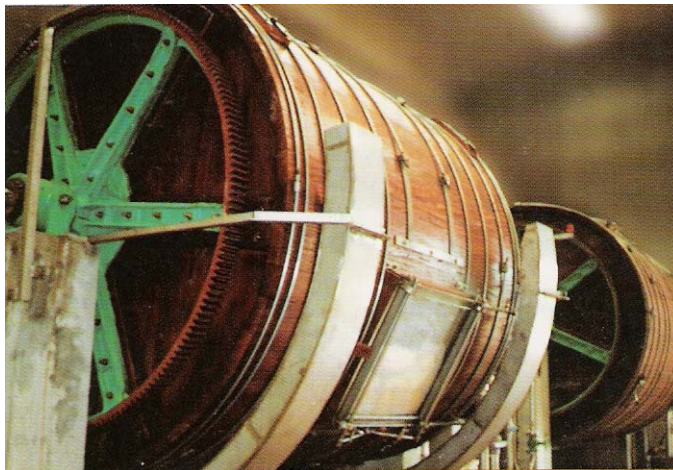


Fig. 4.9. Bombos de fusta

- Màquina d'escórrer (L.M.J. Turini)
- Assecador de pinces
- Màquina d'estovar (Rizzi)
- Granetaris (Mettler)
- Cabina i pistola aerogràfica
- Assecador (Barnini)
- Premsa hidràulica de plaques planes (Tomboni)

Per a les anàlisis físiques i químiques:

- Troqueladora (SITPA)
- Micròmetre (JBA)
- Dinamòmetre (JBA)
- Lastòmetre (Germans Bot i Riera)
- Mesurador de temperatures de contracció
- Espectrofotòmetre d'absorció atòmica, model PU9200 (Philips)
- Balança analítica (Mettler)
- Material de laboratori (Erlenmeyers, pipetes, buretes, etc.)

4.3. Disseny d'un procés de piquelat-adobament sense bany, mínima oferta de sal i alt esgotament de crom

4.3.1. Introducció

L'objectiu d'aquest primer disseny va ser realitzar un procés de piquelat-adobament per tal de reduir la salinitat dels efluent i obtenir un alt esgotament de crom. Per això, primer es va ajustar la quantitat de sal i àcid sulfúric a afegir en la formulació del piquelat. Els assajos tal com s'ha explicat anteriorment, es van realitzar a nivell de planta pilot en bombos de laboratori sobre pells vacunes tallades en trossos d'aproximadament 20 cm x 20 cm.

4.3.2. Estudi de la influència de les principals variables en el piquelat

Per desenvolupar aquest punt de l'estudi es va seguir la següent formulació de manera que les dues variables a estudiar van ser la sal i l'àcid sulfúric.

Pells descarnades i dividides

(% sobre pes tripa)

Procés	%	Producte	Temp.	Temps	pH
Desencalciment i Rendit	200%	H ₂ O Escórrer	30-35°C	15'	
	150%	H ₂ O	35°C		
	1.5%	Àcids dicarboxílics		30'	
	0.7%	Rindent 1200 u. Escórrer i rentar per refredar		1 hora	8,5
Piquelat-adobament	X%	NaCl	20°C	15'	
	0.5%	Àcid fòrmic		30'	
	y%	Àcid sulfúric		90'	
	2%	Sal de crom 33%			
	5.5%	Sal de crom 66%			
0.15%	MgO	45°C	6 hores	3,8	

		Reposar 24 hores			
		Escórrer i rebaixar			
		Pesar			
		Neutralitzar i greixar			

*Les quantitats **x** i **y** es van ofertar segons les variables a estudiar.

Taula 4.1. Formulació del primer disseny

Per tal de poder veure com influïen aquestes dues variables en el procés, es va escollir un disseny ortogonal, rotacional i centralitzat de segon ordre per dur a terme l'experimentació. Aquest disseny treballa amb dues variables i cinc nivells tal com es pot veure en les següents taules:

Prova nº	Oferta de NaCl	Oferta d'àcid sulfúric
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	-1
4	1	1
5	0	-1.414
6	0	1.414
7	-1.414	0
8	1.414	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

Taula 4.2. Disseny ortogonal, rotacional i centralitzat de segon ordre

	-1.414	-1	0	1	1.414
Oferta NaCl (%)	0	0.44	1.5	2.56	3
Oferta d'àcid sulfúric (%)	0	0.15	0.5	0.85	1

Taula 4.3. Variables i nivells del disseny

Una vegada realitzats els experiments, es van analitzar les següents propietats físiques i químiques en la pell:

- Resistència a la tracció (RT)
- Percentatge d'elongació (All)
- Resistència a l'esquinçament (RE)
- Força de ruptura de flor (FRF)
- Distensió de ruptura de flor (DRF)
- Força de ruptura total (FRT)
- Distensió de ruptura total (DRT)
- Temperatura de contracció (TC)
- Contingut de Cr_2O_3 a la pell

Els resultats que es van obtenir van ser els següents:

Prova	Cr ₂ O ₃ (%)	Temperatura contracció (°C)	Resistència tracció (N/mm ²)	Allargament (%)	Resistència esquinçament (N/mm)
1	4.6	116	10.2	70.9	85.7
2	4.0	118	14.3	77.3	112.7
3	4.0	105	11.2	61.6	55.4
4	3.6	114	12.1	69.5	97.5
5	4.7	115	10.9	71.1	67.9
6	3.7	114	12.4	82.2	108.7
7	4.2	117	13.0	65.7	88.7
8	4.2	115	14.7	72.1	76.3
9	4.2	117	9.4	60.4	56.3
10	4.1	116	11.4	58.5	58.7
11	4.0	115	10.7	64.5	60.1
12	4.2	116	8.7	71.9	63.0
13	4.2	115	11.5	63.1	87.3

Taula 4.4. Resultats de les proves físiques i químiques del primer disseny

Prova	Ruptura de Flor		Ruptura Total	
	Força (N)	Distensió (mm)	Força (N)	Distensió (mm)
1	304	10.13	582	14.05
2	296	11.45	621	16.15
3	308	11.65	588	14.12
4	339	11.17	832	15.62
5	321	10.39	761	15.57
6	420	12.78	813	19.76
7	361	11.44	642	15.02
8	545	12.89	866	15.75
9	334	11.86	583	15.47
10	361	11.49	515	13.81
11	277	10.79	544	14.63
12	284	11.63	706	15.06
13	360	10.48	635	14.95

Taula 4.5. Resultats de les proves físiques del primer disseny

Utilitzant el programa informàtic Statgraphics Plus es van analitzar matemàticament els resultats obtenint-se per cada propietat de la pell assajada les següents relacions:

- %Cr₂O₃

Per determinar si el model de segon ordre és adequat, primer es mira la taula ANOVA que dóna el programa:

```

Analysis of Variance for % Cr2O3
Piquelat baix de sal (1er. Disseny)
-----
Source          Sum of Squares  Df  Mean Square  F-Ratio  P-Value
-----
A:Sal           0,125019        1   0,125019    3,92     0,0883
B:H2SO4         0,728535        1   0,728535    22,82    0,0020
AA              0,000392791    1   0,000392791 0,01     0,9148
AB              0,01            1   0,01         0,31     0,5931
BB              0,000392791    1   0,000392791 0,01     0,9148
Total error     0,223444        7   0,0319206
-----
Total (corr.)  1,08769        12
-----

R-squared = 79,4571 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 64,7835 percent
Standard Error of Est. = 0,178663
Mean absolute error = 0,10516
Durbin-Watson statistic = 2,18539 (P=0,3403)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,100755

```

Taula 4.6. Taula ANOVA per a l'anàlisi del % de Cr₂O₃ a la pell

A la taula es pot observar que són significatius els factors: sal i àcid sulfúric (p-value < 0.1).

Els factors que no són significatius s'exclouen per continuar amb l'estudi, i es torna a calcular la taula ANOVA:

```

Analysis of Variance for % Cr2O3
Piquelat baix de sal (1er. Disseny)
-----
Source          Sum of Squares  Df  Mean Square  F-Ratio  P-Value
-----
A:Sal           0,124922        1   0,124922    5,36     0,0431
B:H2SO4         0,729798        1   0,729798    31,33    0,0002
Total error     0,232972        10  0,0232972
-----
Total (corr.)  1,08769        12
-----

R-squared = 78,5811 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 74,2973 percent
Standard Error of Est. = 0,152634
Mean absolute error = 0,104962
Durbin-Watson statistic = 2,02335 (P=0,3904)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,0260797

```

Taula 4.7. Taula ANOVA modificada per a l'anàlisi del % de Cr₂O₃ a la pell

Per tal de poder veure les relacions que s'estableixen, es calculen els coeficients de regressió, que són:

```

Regression coeffs. for % Cr2O3
Piquelat baix de sal (1er. Disseny)
-----
constant = 4,73684
A:Sal    = -0,117851
B:H2SO4  = -0,858586
-----

```

Taula 4.8. Coeficients de regressió per a l'anàlisi del %Cr₂O₃ a la pell

Aquest procediment permet escriure l'equació matemàtica de la superfície de resposta obtinguda⁷:

- $\% \text{Cr}_2\text{O}_3 = 4.7 - 0.1 [\text{NaCl}] - 0.9 [\text{H}_2\text{SO}_4]$

A l'augmentar les ofertes de sal i/o àcid sulfúric disminueix el contingut de crom a la pell.

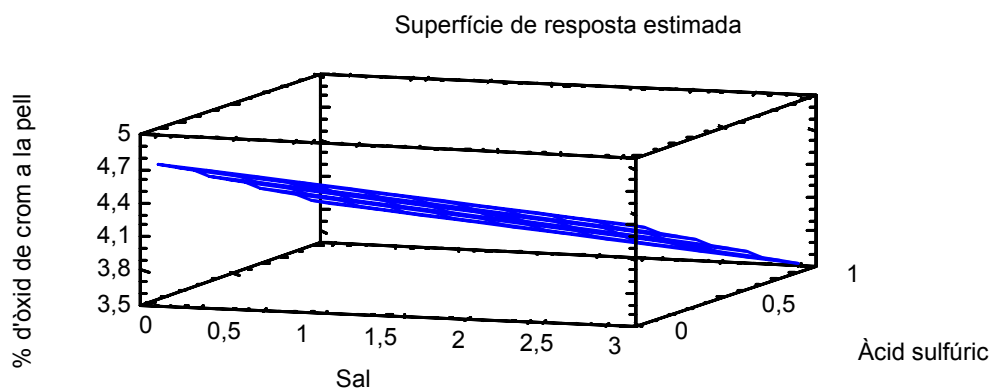


Fig. 4.10. Variació del contingut de Cr₂O₃ a la pell segons l'oferta de NaCl i H₂SO₄

⁷ Totes les anàlisis completes de cada relació es poden veure a l'Annex 4.1.

- $TC = 118 - 2 [NaCl]$

A l'augmentar l'oferta de sal disminueix la temperatura de contracció de la pell.

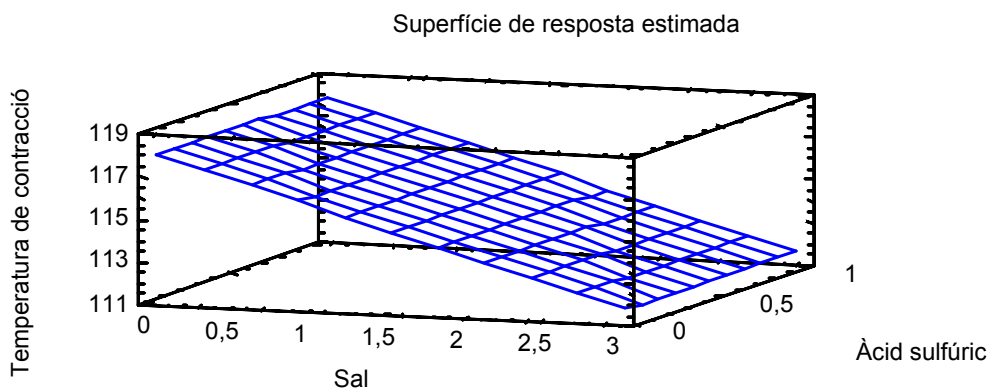


Fig. 4.11. Variació de la temperatura de contracció segons l'oferta de NaCl i H_2SO_4

- $RT = 9.8 + 2.5 [H_2SO_4] + 0.2 [NaCl]^2$

A l'augmentar l'oferta d'àcid sulfúric i/o de sal augmenta la resistència a la tracció de la pell. A ofertes baixes de sal es produeix una estabilització de la resistència a la tracció.

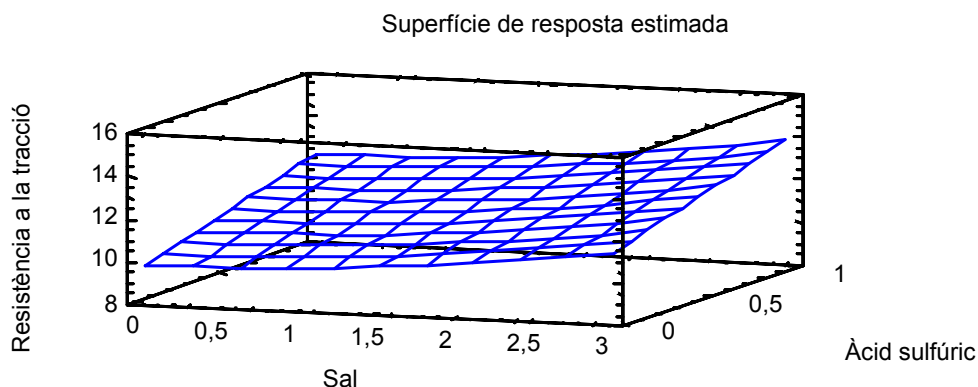


Fig. 4.12. Variació de la resistència a la tracció segons l'oferta de NaCl i H_2SO_4

- $All = 70.7 - 33.6 [H_2SO_4] + 44.3 [H_2SO_4]^2$

A l'augmentar l'oferta d'àcid sulfúric augmenta el percentatge d'elongació de la pell, però a ofertes baixes d'àcid sulfúric es produeix una estabilització dels valors del percentatge d'elongació de la pell.

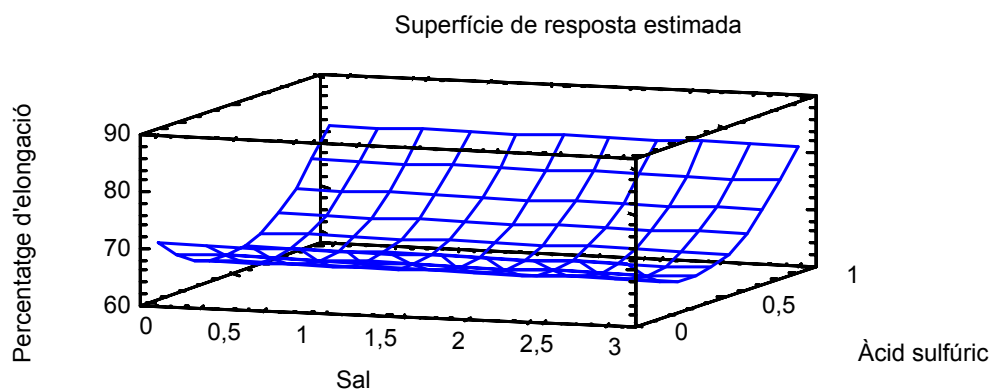


Fig. 4.13. Variació del percentatge d'elongació segons l'oferta de NaCl i H_2SO_4

- $RE = 97 - 32.4 [NaCl] - 53.1 [H_2SO_4] + 8.3 [NaCl]^2 + 98.1 [H_2SO_4]^2$

A l'augmentar l'oferta d'àcid sulfúric augmenta lleugerament la resistència a l'esquinçament de la pell. A l'augmentar l'oferta de sal es produeix una estabilització de la resistència a l'esquinçament.

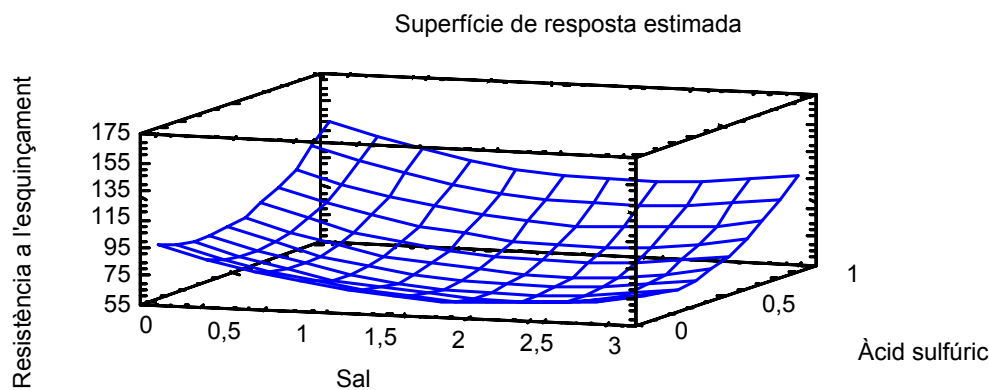


Fig. 4.14. Variació de la resistència a l'esquinçament segons l'oferta de NaCl i H_2SO_4

- No es va trobar cap relació entre les ofertes de sal i àcid sulfúric i la força de ruptura de flor.
- **DRF = 10.64 + 1.50 [H₂SO₄]**
A l'augmentar l'oferta d'àcid sulfúric augmenta la distensió de la ruptura de flor.

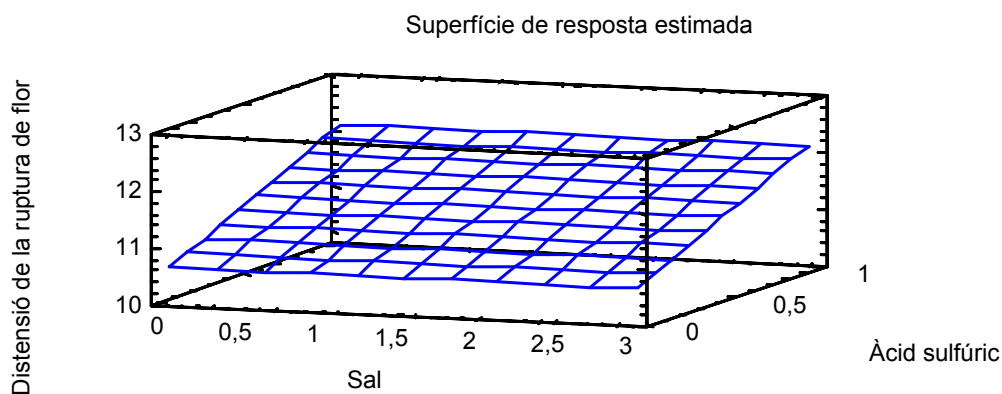


Fig. 4.15. Variació de la distensió de ruptura de flor segons l'oferta de NaCl i H₂SO₄

- **FRT = 521 + 63 [NaCl] + 162 [H₂SO₄]²**
A l'augmentar l'oferta de sal i/o d'àcid, augmenta la força de ruptura total de la pell.

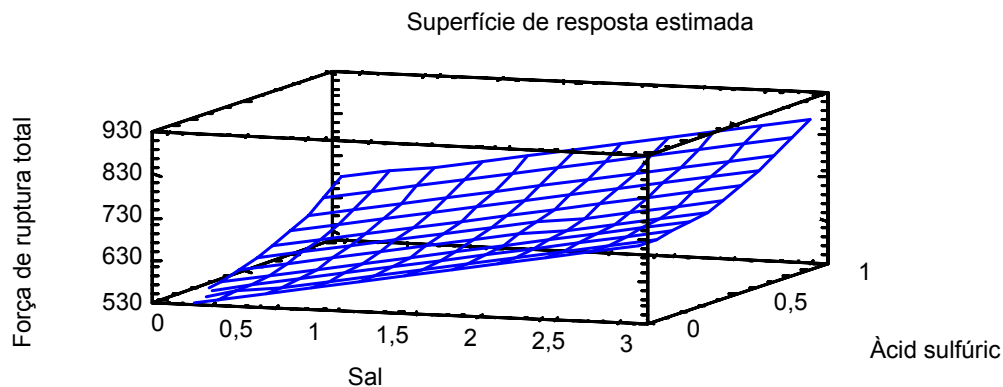


Fig. 4.16. Variació de la força de ruptura total segons l'oferta de NaCl i H₂SO₄

- $DRT = 15.19 - 5.25 [H_2SO_4] + 8.64 [H_2SO_4]^2$

A l'augmentar l'oferta d'àcid sulfúric augmenta la distensió de la ruptura total. Amb ofertes baixes d'àcid sulfúric hi ha una estabilització dels valors.

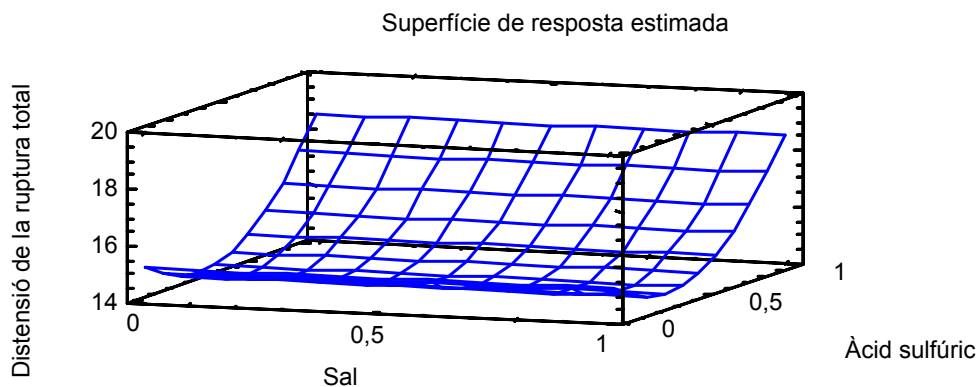


Fig. 4.17. Variació de la distensió de ruptura total segons l'oferta de NaCl i H_2SO_4

S'ha d'assenyalar que aquestes relacions no es poden considerar quantitativament, sinó que només marquen tendències.

A partir d'aquests resultats es van escollir les ofertes de sal (1.5%) i àcid sulfúric (0.5%) per continuar amb l'experimentació.

Aquests valors es van escollir perquè representen l'equilibri entre dues tendències contraposades. En efecte, tant l'augment de l'oferta de sal com l'augment d'àcid sulfúric porten com a conseqüència un augment de les propietats físiques de la pell i al mateix temps una disminució de l'absorció de crom a la pell i de la temperatura de contracció.

4.3.3. Estudi de l'efecte de la temperatura final en l'adobament

Per dur a terme aquesta part de l'estudi es van realitzar cinc processos amb la mateixa formulació que la del punt anterior però variant la temperatura final de l'adobament. Es va treballar a 30°C, 35°C, 40°C, 45°C i 50°C.

Per realitzar aquest estudi es va treballar amb bombos d'acer inoxidable de 120 cm de diàmetre i 60 cm d'amplada sobre pell vacuna tallada tal com s'ha explicat en el punt 4.2.1.

En aquest cas a part de les proves físiques i químiques realitzades a les pells, també es van analitzar els banys residuals per tal de quantificar el crom, els clorurs i el volum dels banys abocats.

Els resultats obtinguts foren els següents:

Temperatura final (°C)	30	35	40	45	50
Resistència tracció (N/mm²)	10.0	9.1	13.0	7.5	14.6
Allargament (%)	71.0	57.2	77.0	66.6	64.5
Resistència esquinçament (N/mm)	55.4	59.6	70.9	66.8	65.6
Força ruptura flor (N)	400	387	471	198	394
Distensió ruptura flor (mm)	14.29	12.00	13.23	11.54	13.24
Força ruptura total (N)	511	463	604	300	497
Distensió ruptura total (mm)	16.18	13.75	15.52	14.56	14.64
Cr₂O₃ a la pell (%)	4.5	4.6	4.4	4.6	4.6
Temperatura contracció (°C)	116	116	116	116.5	116
Volum del bany (L/t pell en tripa)	197	214	233	197	241
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	1.55	1.69	1.84	1.55	1.90
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	1.23	1.10	1.30	0.80	0.88

Taula 4.9. Resultats de l'estudi de temperatures sobre l'adobament

D'aquests resultats es pot concloure que no es va trobar una diferència clara en les propietats físiques i químiques de la pell en funció de la temperatura, així com tampoc en les característiques dels banys residuals, però sí que es va poder observar una tendència a obtenir millor esgotament del crom a 45°C i 50°C.

Per tal de comparar els resultats obtinguts amb el procés clàssic de piquelat-adobament, es va processar un lot de pells seguint la formulació tradicional.

Pells descarnades i dividides

(% sobre pes tripa)

Procés	%	Producte	Temp.	Temps	pH
Desencalci- nament i Rendit	200%	H ₂ O Escórrer	30-35°C	15'	
	150%	H ₂ O	35°C		
	1.5%	Àcids dicarboxílics		30'	
	0.7%	Rindent 1200 u. Escórrer i rentar per refredar		1 hora	8,5
Piquelat- adobament	100%	Aigua	20°C		
	7%	NaCl		15'	
	0.5%	Àcid fòrmic		30'	
	0.7%	Àcid sulfúric		90'	
	2%	Sal de crom 33%			
	5.5%	Sal de crom 66%			
	0.15%	MgO	30°C	6 hores	3,8
		Reposar 24 hores Escórrer i rebaixar Pesar Neutralitzar i greixar			

Taula 4.10. Formulació del procés clàssic

Sobre aquestes pells es van realitzar les mateixes proves i anàlisis.

Els resultats obtinguts van ser:

Prova	Cr ₂ O ₃ (%)	Temperatura contracció (°C)	Resistència tracció (N/mm ²)	Allargament (%)	Resistència esquinçament (N/mm)
Clàssic	3.20	109	10.2	70.5	78.7

Prova	Ruptura de Flor		Ruptura Total	
	Força (N)	Distensió (mm)	Força (N)	Distensió (mm)
Clàssic	317	11.74	622	14.80

Prova	Volum bany (L/t pell en tripa)	Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	Cr ₂ O ₃ al bany (kg/t pell en tripa)
Clàssic	1000	30.70	6.13

Taula 4.11. Resultats de les proves físiques i químiques sobre un procés clàssic de piquelat-adobament

Pel què fa a les propietats físiques de la pell no es van poder observar diferències, però si que era remarcable una major absorció d'òxid de crom per part de la pell en el procés nou, de forma que també es va produir un augment en la temperatura de contracció.

Com que amb el procés estudiat es va treballar sense addició de bany, es va obtenir una reducció del bany residual respecte al sistema clàssic del 79%.

En quant al contingut en clorurs del bany residual es va obtenir una disminució del 94%. I es va produir també, una minimització del contingut d'òxid de crom al bany residual del 82%.

4.3.4. Ampliació de l'estudi de l'efecte de la temperatura final en l'adobament

Per ampliar l'estudi de l'efecte de la temperatura final a l'adobament, es van realitzar 4 proves més: tres amb el procés nou variant la temperatura final a 50°C, 55°C i 60°C i un procés clàssic a 30°C per poder comparar els resultats obtinguts. Es va tornar a realitzar el procés clàssic per què en els resultats no hi influís el factor pell (la diferència en l'estructura física de les pells afecta molt als resultats que s'obtenen en els assajos físics).

Els resultats obtinguts van ser:

Temperatura final (°C)	50	55	60	Clàssic
Resistència tracció (N/mm²)	11.0	9.7	13.8	15.0
Allargament (%)	38.2	33.7	40.6	42.8
Resistència esquinçament (N/mm)	65.6	63.3	83.9	85.2
Força ruptura flor (N)	230	175	263	221
Distensió ruptura flor (mm)	8.20	7.44	7.96	7.65
Força ruptura total (N)	320	280	378	341
Distensió ruptura total (mm)	10.40	10.07	10.24	10.40
Cr₂O₃ a la pell (%)	4.8	5.5	4.9	3.3
Temperatura contracció (°C)	118	120	121	105
Volum del bany (L/t pell en tripa)	159	125	151	1162
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	1.86	1.61	1.93	30.68
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	0.86	0.60	0.65	6.6

Taula 4.12. Resultats de l'ampliació de l'estudi de temperatures sobre l'adobament

Igual que en l'apartat anterior, es pot concloure que no es va trobar diferència entre les propietats físiques obtingudes en el procés nou respecte a les que s'obtenien amb el sistema clàssic, excepte en el cas de la resistència a la tracció que era menor que en el procés clàssic.

Es va produir una major absorció d'òxid de crom i per tant, un augment en la temperatura de contracció. En el cas del procés finalitzat a 55°C es va produir una absorció d'òxid de crom del 5.5% que va fer que totes les resistències quedessin molt disminuïdes respecte als altres processos.

Pel què fa als banys residuals, es va obtenir una reducció del 88% del bany, una disminució del 94% del contingut en clorurs i una minimització del 89% del contingut d'òxid de crom.

Tal com s'ha explicat en el fonament teòric, la fixació del crom s'incrementa a l'augmentar el pH del bany d'adobament.

La penetració del crom té lloc a pH del bany baix, mentre que a pH alt s'afavoreix la seva fixació al col.lagen.

És molt important com s'efectua la basificació, la seva durada i el producte utilitzat. És aconsellable utilitzar un sistema de basificació que faci pujar el pH de forma gradual en varies hores.

Per això, es va decidir fer una altra prova de l'ampliació de l'estudi de l'efecte final de la temperatura d'adobament modificant el procés: després d'haver rodat 2 hores amb la sal de crom, es va afegir el basificant (MgO) i es va deixar rodar 6 hores, augmentant la temperatura progressivament al cap de dues hores. La formulació del procés modificat va ser la següent:

Pells descarnades i dividides

(% sobre pes tripa)

Procés	%	Producte	Temp.	Temps	PH
Desencalci- nament i Rendit	200%	H ₂ O Escórrer	30-35°C	15'	8,5
	150%	H ₂ O	35°C	30'	
	1.5%	Àcids dicarboxílics		1 hora	
	0.7%	Rindent 1200 u. Escórrer i rentar per refredar			
Piquelat- adobament	1.5%	NaCl	20°C	15'	3,8
	0.5%	Àcid fòrmic		30'	
	0.5%	Àcid sulfúric		90'	
	2%	Sal de crom 33%		2 hores	
	5.5%	Sal de crom 66%		6 hores*	
	0.15%	MgO			
		Reposar 24 hores Escórrer i rebaixar Pesar Neutralitzar i greixar			

*La temperatura es va anar augmentant progressivament després de la segona hora de rodatge fins a 60°C.

Taula 4.13. Formulació del primer procés modificat

En aquesta part de l'estudi també es van realitzar 4 proves: 3 amb el sistema nou a 50°C, 55°C i 60°C i una altra amb el procés clàssic.

Els resultats obtinguts van ser:

Temperatura final (°C)	50	55	60	Clàssic
Resistència tracció (N/mm²)	15.9	14.5	17.8	16.6
Allargament (%)	40.8	32.6	52.0	48.6
Resistència esquinçament (N/mm)	82.0	81.4	90.2	89.5
Força ruptura flor (N)	333	317	356	337
Distensió ruptura flor (mm)	8.79	8.04	10.32	9.24
Força ruptura total (N)	456	353	439	437
Distensió ruptura total (mm)	11.12	9.39	12.46	11.84
Cr₂O₃ a la pell (%)	4.5	5.0	4.6	3.1
Temperatura contracció (°C)	119	117.5	118	106.5
Volum del bany (L/t pell en tripa)	137	145	151	1161
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	1.67	1.68	1.33	23.74
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	0.45	0.27	0.23	5.76

Taula 4.14. Resultats de l'ampliació de l'estudi de temperatures sobre l'adobament del procés modificat

En aquests resultats no es va poder observar una diferència clara de les resistències variant la temperatura final de l'adobament, però sí que es va observar una disminució progressiva en funció de la temperatura del Cr_2O_3 contingut als banys residuals.

Comparant el procés nou amb el sistema clàssic, es va observar una major absorció de Cr_2O_3 per part de la pell i per tant, un augment de la temperatura de contracció, mentre que no hi havia una diferència clara de les propietats físiques de la pell. On sí que es van observar diferències importants va ser en les aigües residuals: es va obtenir una reducció del bany residual del 88%, una minimització del contingut de clorurs del 94% i una disminució del contingut de Cr_2O_3 del 94.5%.

4.3.5. Conclusions de l'estudi del primer procés assajat

Dels resultats obtinguts de l'estudi del primer procés es va observar que s'obtenia una major reducció del contingut de Cr_2O_3 al bany residual quan es treballava a temperatures elevades (60°C) i realitzant una basificació lenta i gradual.

Comparant aquest nou sistema amb el procés tradicional es va obtenir una important reducció del consum d'aigua, ja que es va realitzar l'operació sense addició d'aigua, i per tant es va reduir de forma important la generació de banys residuals (es va obtenir una reducció del 88%).

També es va obtenir una minimització del contingut en clorurs en el bany residual del 94%.

I amb el procés modificat es va arribar a tenir un bon esgotament del crom (concretament es va obtenir una reducció del 94% del contingut de Cr_2O_3 en els banys residuals).

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.

4.4.1. Introducció

Durant els 10 últims anys, s'ha proposat l'aplicació de diferents tipus d'àcids sulfònics aromàtics com a àcids no inflants.

La utilització de l'àcid sulfoaromàtic fixa l'estructura superficial de la pell i redueix la reactivitat d'un petit gruix de la pell. Això evita que, en contacte amb el crom, es produeixin els problemes de flor i encongiment, a la vegada que manté la resta de la secció de la pell al pH del rendit. Degut a què l'esgotament de crom és més alt a salinitats baixes i l'ús de l'àcid sulfoaromàtic gairebé no requereix sal, i per altra banda, el pH del rendit que té la secció no piquelada de la pell li confereix alta afinitat pel crom, l'adobament resultant és de molt alt esgotament.[53] [75]

És per això que es va provar un disseny semblant a l'anterior però substituint l'àcid fòrmic i sulfúric per un àcid sulfònic aromàtic.

Primer es va ajustar la quantitat de sal i àcid sulfoaromàtic a afegir a la formulació del piquelat.

Els assajos es van realitzar a nivell de planta pilot en bombos de laboratori sobre pells vacunes tallades en trossos d'aproximadament 20 cm x 20 cm.

4.4.2. Estudi de la influència de les principals variables en el piquelat

La formulació aplicada per realitzar aquest estudi va ser:

Pells descarnades i dividides

(% sobre pes tripa)

Procés	%	Producte	Temp.	Temps	pH
Desencalci- nament i Rendit	200%	H ₂ O Escórrer	30-35°C	15'	
	150%	H ₂ O	35°C		
	1.5%	Àcids dicarboxílics		30'	
	0.7%	Rindent 1200 u. Escórrer i rentar per refredar		1 hora	8,5
Piquelat- adobament	X%	NaCl	20°C	15'	
	y%	Àcid Sulfoaromàtic		90'	
	2%	Sal de crom 33%			
	5.5%	Sal de crom 66%			
	0.15%	MgO	45°C	6 hores	3,8
		Reposar 24 hores Escórrer i rebaixar Pesar Neutralitzar i greixar			

*Les quantitats x i y es van ofertar segons les variables a estudiar.

Taula 4.15. Formulació del segon disseny

Per tal de poder veure com influïen aquestes dues variables en el procés, es va escollir també, un disseny ortogonal, rotacional i centralitzat de segon ordre per dur a terme l'experimentació. Aquest disseny treballa amb dues variables i cinc nivells tal com es pot veure en les següents taules:

Prova nº	Oferta NaCl	Oferta àcid sulfoaromàtic
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	-1
4	1	1
5	0	-1.414
6	0	1.414
7	-1.414	0
8	1.414	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

Taula 4.16. Disseny ortogonal, rotacional i centralitzat de segon ordre

	-1.414	-1	0	1	1.414
Oferta NaCl (%)	0	0.44	1.5	2.56	3
Oferta àcid sulfoaromàtic (%)	0	0.44	1.5	2.56	3

Taula 4.17. Variables i nivells del segon disseny

Els resultats obtinguts foren els següents:

Prova	Cr ₂ O ₃ (%)	Temperatura contracció (°C)	Resistència tracció (N/mm ²)	Allargament (%)	Resistència esquinçament (N/mm)
1	6.1	104	17.6	53.4	99.8
2	5.0	112	11.9	46.9	72.6
3	4.7	101	13.6	66.0	76.7
4	5.0	111	10.8	42.7	66.0
5	5.4	95	15.0	54.2	121.4
6	4.9	108	10.8	61.0	72.3
7	5.1	105	14.5	53.6	77.1
8	5.1	108	7.5	47.8	49.7
9	4.3	102	14.4	57.1	66.4
10	5.4	109	8.9	45.7	80.4
11	5.0	108	10.5	34.6	61.5
12	4.4	106	13.4	53.1	70.1
13	4.8	103	12.0	66.0	70.5

Taula 4.18. Resultats de les proves físiques i químiques del segon disseny

Prova	Ruptura de Flor		Ruptura Total	
	Força (N)	Distensió (mm)	Força (N)	Distensió (mm)
1	515	12.36	533	13.27
2	369	10.43	492	12.56
3	250	10.61	349	13.89
4	209	9.01	209	10.43
5	338	9.13	514	11.69
6	405	10.65	477	12.37
7	614	13.04	614	13.50
8	168	10.18	203	12.91
9	458	10.63	519	12.49
10	298	9.58	409	11.81
11	375	10.32	376	11.08
12	359	10.15	427	12.04
13	383	11.06	419	12.84

Taula 4.19. Resultats de les proves físiques del segon disseny

Igual que en el punt anterior es va utilitzar el programa informàtic Statgraphics Plus per analitzar matemàticament els resultats obtenint-se per a cada propietat de la pell assajada les següents relacions:

- No es va trobar cap relació entre les ofertes de sal i àcid i el %Cr₂O₃ a la pell⁸.

⁸ Les anàlisis completes es poden veure a l'Annex 4.2.

- $TC = 99 + 4 [\text{Àcid sulfoaromàtic}]$

A l'augmentar l'oferta d'àcid sulfoaromàtic augmenta la temperatura de contracció de la pell.

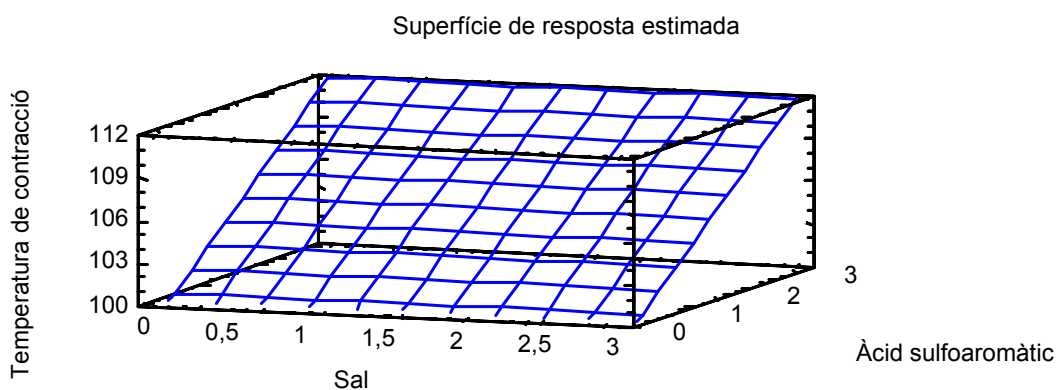


Fig. 4.18. Variació de la temperatura de contracció segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic

- $RT = 17.6 - 1.8 [\text{NaCl}] - 1.7 [\text{Àcid sulfoaromàtic}]$

A l'augmentar l'oferta de sal i/o d'àcid sulfoaromàtic disminueix la resistència a la tracció de la pell.

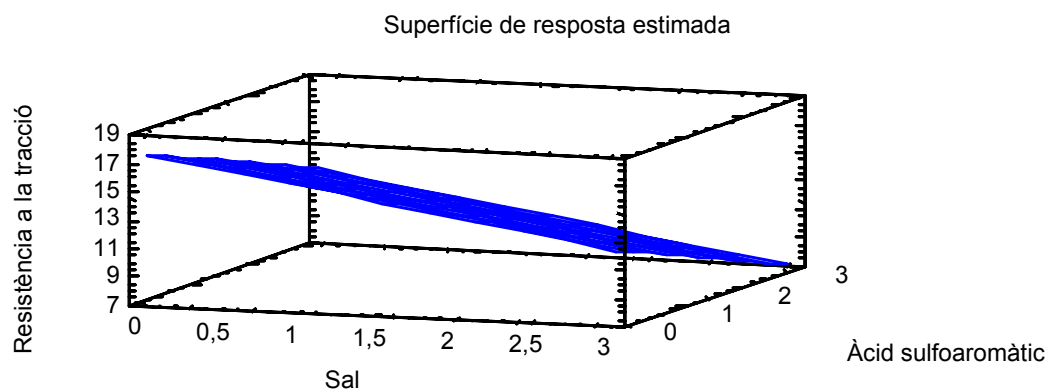


Fig. 4.19. Variació de la resistència a la tracció segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic

- No es va trobar cap relació entre les ofertes de sal i àcid sulfoaromàtic i el percentatge d'elongació de la pell.
- $RE = 125.7 - 8.1 [NaCl] - 49.1 [\text{Àcid sulfoaromàtic}] + 12.1 [\text{àcid sulfoaromàtic}]^2$
A l'augmentar l'oferta de sal i/o d'àcid sulfoaromàtic disminueix la resistència a l'esquinçament. A concentracions mitjes-altes d'àcid sulfoaromàtic es produeix una estabilització dels valors.

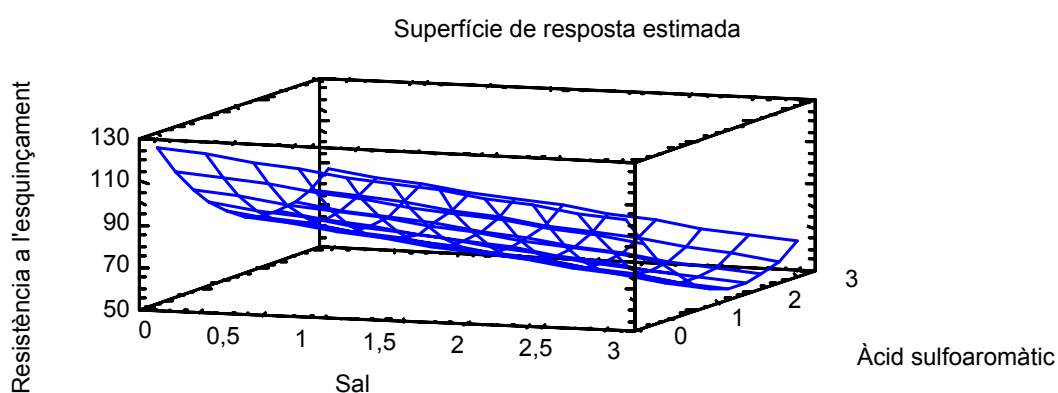


Fig. 4.20. Variació de la resistència a l'esquinçament segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic

- $FRF = 551 - 124 [NaCl]$
A l'augmentar l'oferta de sal disminueix la força de ruptura de la flor de la pell.

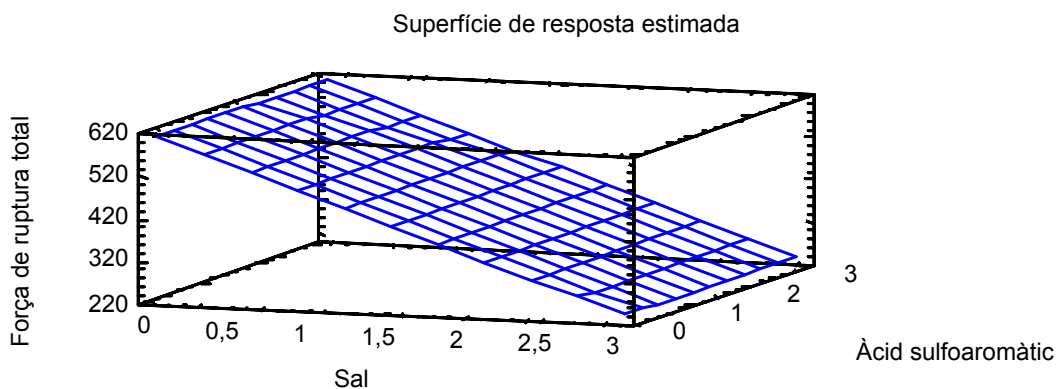


Fig. 4.21. Variació de la força de ruptura de flor segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic

- $DRF = 11.82 - 0.85 [NaCl]$

A l'augmentar l'oferta de sal disminueix la distensió de la ruptura de flor.

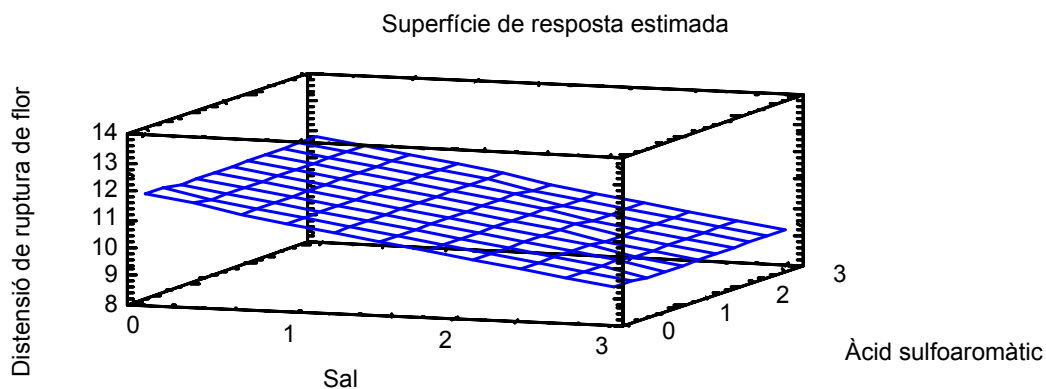


Fig. 4.22. Variació de la distensió de ruptura de flor segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic

- $FRT = 612 - 124 [NaCl]$

A l'augmentar l'oferta de sal disminueix la força de ruptura total de la pell.

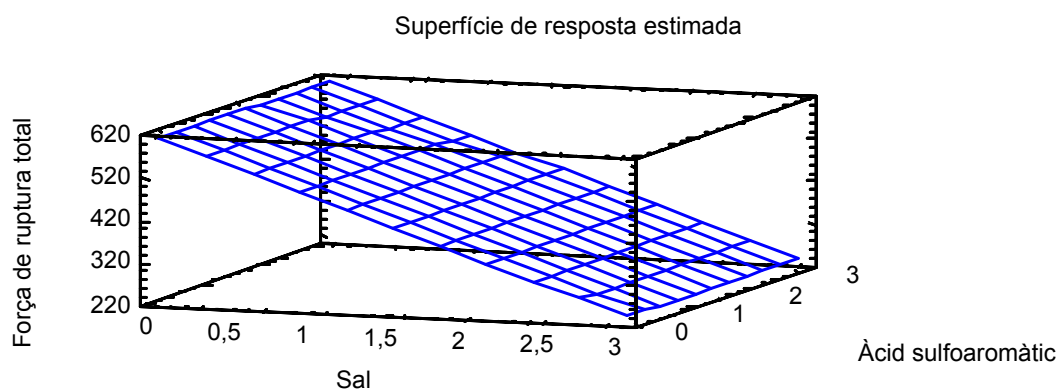


Fig. 4.23. Variació de la força de ruptura total segons l'oferta de NaCl i àcid sulfoaromàtic

- No es va trobar cap relació entre l'oferta de sal i àcid sulfoaromàtic i la distensió de la ruptura total.

En aquest cas també s'ha de tenir en compte que aquestes relacions són qualitatives, és a dir, que marquen tendències.

A partir d'aquests resultats es van escollir les ofertes de sal (1.5%) i àcid sulfoaromàtic (2%) per continuar amb l'experimentació.

Es van escollir aquests valors perquè es va observar que si s'augmentava l'oferta de sal disminuïen la majoria de resistències, però una mica de sal és necessària per no malmetre la flor i per no provocar l'inflament àcid a la pell.

Si s'augmentava l'oferta d'àcid sulfoaromàtic disminuïen la resistència a la tracció i a l'esquinçament, però augmentava la temperatura de contracció. Per tant, per obtenir un equilibri entre totes les propietats assajades a la pell, es va optar per treballar amb una oferta de sal intermitja i una oferta d'àcid sulfoaromàtic una mica més elevada que el valor intermig per afavorir la temperatura de contracció que normalment va lligada amb el percentatge de Cr_2O_3 que absorbeix la pell; sense perjudicar les demés propietats de la pell.

4.4.3. Estudi de l'efecte de la temperatura final en l'adobament

Per dur a terme aquesta part de l'estudi es van realitzar cinc processos amb la mateixa formulació que la del punt anterior però variant la temperatura final de l'adobament. Es va treballar a 30°C, 35°C, 40°C, 45°C i 50°C. Com que es va observar que es produïa una absorció d'òxid de crom per part de la pell molt alta, es va decidir continuar l'experimentació modificant una mica el procés, de forma que en comptes d'afegir un 2% de crom del 33% i un 5.5% de crom del 66%, es va ofertar un 2% de crom del 33% i un 4% de crom del 66%.

Per realitzar aquest estudi es va treballar amb bombos d'acer inoxidable de 120 cm de diàmetre i 60 cm d'amplada sobre pells vacunes tallades tal com s'ha explicat en el punt 4.2.1.

En aquest cas a part de les proves físiques i químiques realitzades a les pells, també es van analitzar els banys residuals per tal de quantificar el crom, els clorurs i el volum dels banys abocats.

Els resultats obtinguts foren els següents:

Temperatura final (°C)	30	35	40	45	50
Resistència tracció (N/mm²)	14.5	11.3	11.0	11.3	14.0
Allargament (%)	47.9	41.4	37.3	35.6	40.9
Resistència esquinçament (N/mm)	82.7	59.4	67.5	83.9	84.5
Força ruptura flor (N)	260	268	195	224	219
Distensió ruptura flor (mm)	8.07	8.50	8.64	7.17	7.47
Força ruptura total (N)	422	374	312	409	343
Distensió ruptura total (mm)	10.59	10.69	10.58	10.31	10.37
Cr₂O₃ a la pell (%)	3.9	4.1	4.1	4.0	4.1
Temperatura contracció (°C)	106	107	108	104	101
Volum del bany (L/t pell en tripa)	227	203	150	198	220
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	2.39	2.24	1.92	2.44	2.14
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	0.25	0.22	0.17	0.20	0.31

Taula 4.20. Resultats de l'estudi de temperatures sobre l'adobament (2on. procés)

D'aquests resultats es pot concloure que no es va trobar una diferència clara en les propietats físiques i químiques de la pell en funció de la temperatura, així com tampoc en les característiques dels banys residuals, però sí que en aquest cas es va detectar una disminució de la temperatura de contracció de la pell, respecte als elevats valors obtinguts en el primer procés.

Per tal de comparar els resultats obtinguts amb el procés clàssic de piquelat-adobament, també es va processar un lot de pells seguint la formulació tradicional (veure pàg. 106). Sobre aquestes pells es van realitzar les mateixes proves i anàlisis.

Els resultats obtinguts van ser:

Prova	Cr ₂ O ₃ (%)	Temperatura contracció (°C)	Resistència tracció (N/mm ²)	Allargament (%)	Resistència esquinçament (N/mm)
Clàssic	3.25	106	21.9	68.5	87.1

Prova	Ruptura de Flor		Ruptura Total	
	Força (N)	Distensió (mm)	Força (N)	Distensió (mm)
Clàssic	302	11.10	598	14.13

Prova	Volum bany (L/t pell en tripa)	Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	Cr ₂ O ₃ al bany (kg/t pell en tripa)
Clàssic	1000	30.70	6.13

Taula 4.21. Resultats de les proves físiques i químiques sobre un procés clàssic de piquelat-adobament (2on. procés)

Es pot observar que es van obtenir propietats físiques menors i una major absorció d'òxid de crom per part de la pell en el procés nou, però en aquest sistema no es va produir un augment en la temperatura de contracció.

Com que amb el procés estudiat es va treballar sense addició de bany, es va obtenir una reducció del bany residual respecte al sistema clàssic del 80%.

En quant al contingut en clorurs del bany residual es va obtenir una disminució del 93%. I es va produir també, una minimització del contingut d'òxid de crom al bany residual del 96%.

En aquest nou procés, es va obtenir un esgotament del crom al bany molt més alt que en el cas del primer.

4.4.4. Ampliació de l'estudi de l'efecte de la temperatura final en l'adobament

Per ampliar l'estudi de l'efecte de la temperatura final a l'adobament, es van realitzar 4 proves més: tres amb el procés nou variant la temperatura final a 50°C, 55°C i 60°C i un procés clàssic a 30°C. Però en aquest cas, modificant l'oferta de crom: en comptes d'afegir un 2% de crom del 33% i un 4% de crom del 66%, es va ofertar un 4% de crom del 33% i un 2% del crom del 66% i per tant, també es va disminuir la quantitat de MgO, es va afegir un 0.05% (segons proves prèvies efectuades).

Els resultats obtinguts van ser:

Temperatura final (°C)	50	55	60	Clàssic
Resistència tracció (N/mm²)	17.0	18.0	17.0	15.0
Allargament (%)	34.8	35.1	39.2	42.8
Resistència esquinçament (N/mm)	97.7	98.7	106.3	85.2
Força ruptura flor (N)	299	294	265	221
Distensió ruptura flor (mm)	8.40	8.00	8.10	7.65
Força ruptura total (N)	388	404	512	341
Distensió ruptura total (mm)	10.26	10.42	12.29	10.40
Cr₂O₃ a la pell (%)	4.0	4.4	4.3	3.3
Temperatura contracció (°C)	116.5	118	118	105
Volum del bany (L/t pell en tripa)	165	187	152	1162
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	2.13	2.52	1.98	30.70
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	0.52	0.58	0.36	6.62

Taula 4.22. Resultats de l'ampliació de l'estudi de temperatures sobre l'adobament (2on. procés)

En aquest cas, es pot concloure que les propietats físiques obtingudes amb el procés nou respecte a les que es van obtenir amb el sistema clàssic, van ser lleugerament superiors, excepte l'allargament. També es va produir una major absorció d'òxid de crom i per tant, un augment en la temperatura de contracció.

Pel que fa als banys residuals, es va obtenir una reducció del 86% del volum de bany, una disminució del 93% del contingut en clorurs i una minimització del 93% del contingut d'òxid de crom.

Tal com es va fer pel primer procés, es va modificar el procés per tal de canviar la forma de basificació de forma que la pujada de pH es fes de forma gradual en varies hores.

Es va realitzar una altra prova de l'ampliació de l'estudi de l'efecte final de la temperatura d'adobament modificant el procés: després d'haver rodat 2 hores amb la sal de crom, es va afegir el basificant (MgO) i es va deixar rodar 6 hores, augmentant la temperatura progressivament al cap de dues hores. La formulació del procés modificat va ser la següent:

Pells descarnades i dividides

(% sobre pes tripa)

Procés	%	Producte	Temp.	Temps	pH
Desencalci- nament i Rendit	200%	H ₂ O Escórrer	30-35°C	15'	
	150%	H ₂ O	35°C		
	1.5%	Àcids dicarboxílics		30'	
	0.7%	Rindent 1200 u. Escórrer i rentar per refredar		1 hora	8,5
Piquelat- adobament	1.5%	NaCl	20°C	15'	
	2%	Àcid sulfoaromàtic		90'	
	4%	Sal de crom 33%			
	2%	Sal de crom 66%		2 hores	
	0.05%	MgO		6 hores*	3,8
		Reposar 24 hores Escórrer i rebaixar Pesar Neutralitzar i greixar			

*La temperatura es va anar augmentant gradualment després de la segona hora de rotatge fins a arribar a 60°C.

Taula 4.23. Formulació del segon procés modificat

En aquesta part de l'estudi també es van realitzar 4 proves: 3 amb el sistema nou a 50°C, 55°C i 60°C i una altra amb el procés clàssic.

Els resultats obtinguts van ser:

Temperatura final (°C)	50	55	60	Clàssic
Resistència tracció (N/mm²)	16.8	15.2	17.4	14.5
Allargament (%)	43.8	38.9	48.8	58.0
Resistència esquinçament (N/mm)	111.5	117.9	115.9	102.0
Força ruptura flor (N)	435	397	400	308
Distensió ruptura flor (mm)	9.78	10.08	10.63	9.64
Força ruptura total (N)	625	545	450	539
Distensió ruptura total (mm)	13.05	13.35	12.36	14.74
Cr₂O₃ a la pell (%)	3.9	4.0	4.0	3.4
Temperatura contracció (°C)	111.5	113	114	107
Volum del bany (L/t pell en tripa)	162	154	123	1247
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	1.77	1.82	1.74	28.16
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	0.13	0.06	0.05	2.48

Taula 4.24. Resultats de l'ampliació de l'estudi de temperatures sobre l'adobament del procés modificat (2on. procés)

D'aquests resultats no es va poder observar una diferència clara de les resistències variant la temperatura final de l'adobament, però sí que es va observar una disminució progressiva en funció de la temperatura del Cr_2O_3 contingut als banys residuals i un augment de la temperatura de contracció de la pell. Però el Cr_2O_3 fixat a la pell i el Cr_2O_3 al bany residual a 55 i 66°C era pràcticament el mateix.

Es va observar que les propietats obtingudes en el procés nou respecte a les que s'obtenien amb el sistema clàssic eren lleugerament superiors, excepte l'allargament. També es va produir una major absorció de Cr_2O_3 per part de la pell i per tant, un augment de la temperatura de contracció. També es van observar diferències importants en les aigües residuals: es va obtenir una reducció del bany residual del 88%, una minimització del contingut de clorurs del 94% i una disminució del contingut de Cr_2O_3 del 97%.

4.4.5. Conclusions de l'estudi del segon procés assajat

També en aquest procés, igual que en el primer, es va observar que s'obtenia una major reducció del contingut de Cr_2O_3 al bany residual quan s'augmentava la temperatura final de l'adobament a 60°C i es realitzava una basificació lenta i gradual. Però amb aquest sistema, elevant la temperatura a 55°C s'obtenen pràcticament els mateixos resultats que treballant a 60°C.

Si es compara aquest nou procés amb el sistema tradicional es va observar que s'obtenia una reducció del volum de bany residual del 88%, una disminució del contingut en clorurs del 94% i una minimització del contingut en Cr_2O_3 del 97% sense que es vegessin afectades negativament les propietats físiques de la pell.

També es pot remarcar que amb aquest segon procés es va obtenir un millor esgotament del crom que amb el primer procés.

4.5. Implementació industrial dels dos processos nous assaiats

4.5.1. Introducció

A partir dels estudis realitzats anteriorment, es va continuar l'experimentació assajant els dos processos nous a nivell industrial, per tal de comprovar si eren viables o no i si milloraven la sostenibilitat del procés clàssic.

Per desenvolupar aquesta part de l'estudi es va treballar amb dues partides de pell vacuna de procedència russa de 750 kg cadascuna, amb un bombo de fusta de 2.20 m de diàmetre i 2.20 m d'amplada.

4.5.2. Estudi del primer procés a nivell industrial

A partir dels resultats obtinguts en la primera part de l'estudi, per portar a terme el procés a nivell industrial es va seguir la següent formulació:

Pells descarnades i dividides

(% sobre pes tripa)

Procés	%	Producte	Temp.	Temps	pH
Desencalci- nament i Rendit	200%	H ₂ O Escórrer	30-35°C	15'	
	150%	H ₂ O	35°C		
	1.5%	Àcids dicarboxílics		30'	
	0.7%	Rindent 1200 u. Escórrer i rentar per refredar		1 hora	8,5
Piquelat- adobament	1.5%	NaCl	20°C	15'	
	0.5%	Àcid fòrmic		30'	
	0.5%	Àcid sulfúric		90'	
	2%	Sal de crom 33%			
	5.5%	Sal de crom 66%		2 hores	
	0.15%	MgO		6 hores*	3,8
		Reposar 24 hores Escórrer i rebaixar Pesar Neutralitzar, readobar, tenyir i greixar			

*La temperatura es va anar augmentant gradualment després de la segona hora de rodatge fins a arribar a 60°C.

Taula 4.25. Formulació del primer procés a nivell industrial

Igual que en la primera part de l'estudi, es van realitzar proves físiques i químiques a les pells per poder comparar el procés nou amb el sistema clàssic i també es van analitzar els banys residuals per tal de quantificar el crom, els clorurs i el volum dels banys abocats.

El procés clàssic es va realitzar, també, a nivell industrial amb la mateixa formulació utilitzada en tot el treball (veure pàg. 106). Es va treballar amb una

partida de pell vacuna de procedència russa de 750 kg, amb un bombo de fusta de 2.20 m de diàmetre i 2.20 m d'amplada.

Els resultats que es van obtenir van ser els següents:

PROCÉS	1	Clàssic
Resistència tracció (N/mm²)	14.6	14.3
Allargament (%)	40.2	41.6
Resistència esquinçament (N/mm)	77.2	83.5
Força ruptura flor (N)	146	205
Distensió ruptura flor (mm)	7.31	7.63
Força ruptura total (N)	507	360
Distensió ruptura total (mm)	11.98	10.27
Cr₂O₃ a la pell (%)	5.1	3.4
Temperatura contracció (°C)	123	108
Volum del bany (L/t pell en tripa)	200	1200
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	1.59	30.7
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	0.35	6.5

Taula 4.26. Resultats de l'estudi del primer procés a nivell industrial

Les pells es comercialitzen per superfície, excepte la pell que va destinada a sola, que es ven per pes. Per tant, a nivell industrial és interessant saber si els processos nous estudiats fan variar la superfície de la pell.

Tradicionalment, la pell sempre s'ha mesurat en peus quadrats. Segons el B.O.E. de 16 de gener del 1947, un peu quadrat correspon a un quadrat de 30.48 cm de costat amb una superfície de 929,0304 cm².

Per aquest motiu, en aquest estudi es va determinar la relació de la pell en peus quadrats respecte el pes de pell fresca en kg. El resultat va ser de 1.4 peus²/kg de pell fresca, que és el mateix valor obtingut en el procés tradicional.

4.5.3. Conclusions del primer procés

Dels resultats obtinguts en aquesta part de l'estudi es pot concloure que es van obtenir pells amb una absorció de Cr_2O_3 per part de la pell major que amb el sistema clàssic i per tant, també amb un augment de la temperatura de contracció.

Les propietats físiques de la pell obtingudes amb aquest procés eren semblants que les del sistema clàssic, excepte la força de ruptura de flor que era menor i la força de ruptura total que era major.

En quant a les propietats organolèptiques de la pell (tacte, soltura de flor, finura de flor i plenitud) no es van veure diferències respecte al procés tradicional. Tampoc no es va produir una diferència en el rendiment de la pell obtinguda.

El procés de piquelat-adobament assajat va permetre realitzar el mateix readobament, tintura i greixatge posteriors que amb el sistema clàssic, obtenint-se les mateixes característiques que les pells realitzades amb el sistema clàssic.

On sí que es va observar una diferència important era en els banys residuals: es va obtenir una reducció del volum de bany residual del 83%, una minimització del contingut en clorurs del 94% i una disminució del contingut en Cr_2O_3 del 94%.

4.5.4. Estudi del segon procés a nivell industrial

Per continuar l'experimentació a nivell industrial del segon procés estudiat es va seguir la següent formulació:

Pells descarnades i dividides

(% sobre pes tripa)

Procés	%	Producte	Temp.	Temps	pH
Desencalci- nament i Rendit	200%	H ₂ O Escórrer	30-35°C	15'	
	150%	H ₂ O	35°C		
	1.5%	Àcids dicarboxílics		30'	
	0.7%	Rindent 1200 u. Escórrer i rentar per refredar		1 hora	8,5
Piquelat- adobament	1.5%	NaCl	20°C	15'	
	2%	Àcid sulfònic aromàtic		90'	
	4%	Sal de crom 33%			
	2%	Sal de crom 66%		2 hores	
	0.15%	MgO		6 hores*	3,8
		Reposar 24 hores Escórrer i rebaixar Pesar Neutralitzar, readobar, tenyir i greixar			

*La temperatura es va anar augmentant gradualment després de la segona hora de rodatge fins a arribar a 60°C.

Taula 4.27. Formulació del segon procés a nivell industrial

També en aquest cas, es van realitzar proves físiques i químiques a les pells per poder comparar el procés nou amb el sistema clàssic i també es van analitzar els banys residuals per tal de quantificar el crom, els clorurs i el volum dels banys abocats.

Es va realitzar, també, una altra prova a nivell industrial amb la formulació del procés clàssic que es pot veure a la pàgina 106. Es va treballar amb una partida de pell vacuna de procedència russa de 750 kg, amb un bombo de fusta de 2.20 m de diàmetre i 2.20 m d'amplada.

Els resultats obtinguts van ser els següents:

PROCÉS	2	Clàssic
Resistència tracció (N/mm²)	16.3	16.4
Allargament (%)	43.1	46.1
Resistència esquinçament (N/mm)	84.8	88.7
Força ruptura flor (N)	234	329
Distensió ruptura flor (mm)	8.15	9.15
Força ruptura total (N)	576	431
Distensió ruptura total (mm)	13.32	11.86
Cr₂O₃ a la pell (%)	5.0	3.3
Temperatura contracció (°C)	124	107
Volum del bany (L/t pell en tripa)	200	1200
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	1.84	30.7
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	0.013	6.5

Taula 4.28. Resultats de l'estudi del segon procés a nivell industrial

També es va determinar la relació de la pell en peus quadrats respecte el pes de pell fresca en kg. El resultat va ser de 1.4 peus²/kg de pell fresca, que és el mateix valor obtingut en el procés tradicional.

4.5.5. Conclusions del segon procés

Comparant aquest procés amb el sistema tradicional, es va produir una major absorció de Cr_2O_3 per part de la pell i també una major temperatura de contracció.

Les propietats físiques de la pell obtingudes amb aquest procés eren semblants que les del sistema clàssic, excepte la força de ruptura de flor que era menor i la força de ruptura total que era major.

En quant a les propietats organolèptiques de la pell (tacte, soltura de flor, finura de flor i plenitud) en aquest cas sí que es van veure diferències respecte al procés tradicional. La flor va quedar més basta (es va obtenir menys finura de flor).

No es va produir una diferència en el rendiment de la pell obtinguda.

No es van haver de fer modificacions en la formulació de readobament, tintura i greixatge posteriors al procés de piquelat-adobament assajat, obtenint-se les mateixes característiques que les pells processades amb el sistema clàssic.

Pel què fa als banys residuals, es va produir una reducció del volum de bany residual del 83%. El contingut en clorurs va disminuir en un 94% i el contingut en Cr_2O_3 en un 99%.

Si comparem el primer procés amb el procés de l'àcid sulfònic aromàtic, es va observar que amb aquest segon sistema s'obtenia un major esgotament del crom, però no s'obtenia unes pells amb la flor tan fina. Per tant, les pells processades amb aquest sistema, poden no ser aptes per fabricar determinats articles.

4.6. Estudis per ajustar l'oferta de crom dels processos nous

4.6.1. Introducció

Un cop es va comprovar que els dos sistemes nous assajats eren viables industrialment, que es reduïa el consum d'aigua, la salinitat i el contingut en Cr_2O_3 de les aigües residuals, es va continuar l'experimentació per incidir en un altre punt per tal de millorar el comportament mediambiental de les adoberies: incrementar l'eficiència de l'ús de productes químics.

En aquesta part de l'estudi, es va intentar reduir al màxim possible l'oferta de Cr_2O_3 a afegir en el procés d'adobament. D'aquesta manera, es podria obtenir alhora un millor esgotament del crom al bany residual i un estalvi en productes químics.

En aquesta part de l'experimentació es va introduir un tercer procés nou a assajar. Aquest procés, igual que els dos anteriors que es van assajar, va ser sense addició de bany, amb poca oferta de sal, i un alt esgotament del crom. Es tractava de substituir l'àcid sulfúric per un taní sintètic de substitució; aquest producte és de condensació fenol-naftalen-sulfònic i té com a característica principal que presenta un elevat poder adobant.

4.6.2. Resultats obtinguts en el primer ajust realitzat

Per dur a terme el primer ajust, es van realitzar cinc processos diferents sobre diversos trossos d'una pell sencera vacuna de procedència russa, en bombos de laboratori.

Els processos van ser els següents:

Procés 1: Piquelat tradicional, acabant l'adobament a 60°C.

Procés 2: Primer piquelat assajat, acabant l'adobament a 60°C.

Procés 3: Segon piquelat assajat amb l'àcid sulfoaromàtic, finalitzant l'adobament a 60°C.

Procés 4: Piquelat amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic, acabant l'adobament a 60°C.

Procés 5: Piquelat tradicional, finalitzant l'adobament a 30°C.

Les formulacions dels cinc processos van ser les següents:

1	2	3
100% Aigua	1.5% Sal	1.5% Sal
7% Sal	Rodar 15'	Rodar 15'
Rodar 15'	0.5% HCOOH	2% Àcid sulfoarom.
0.5% HCOOH	Rodar 30'	Rodar 90'
Rodar 30'	0.5% H ₂ SO ₄	3.2% Sal de crom 33%
0.7% H ₂ SO ₄	Rodar 90'	1.6% Sal de crom 66%
Rodar 90'	1.4% Sal de crom 33%	Rodar 2 hores
2% Sal de crom 33%	3.85% Sal de crom 66%	0.04% MgO
5.5% Sal de crom 66%	Rodar 2 hores	Rodar 6 hores*
Rodar 2 hores	0.1% MgO	pH = 3.8
0.15% MgO	Rodar 6 hores*	
Rodar 6 hores*	pH = 3.8	
pH = 3.8		

4		5	
1.5%	Sal	100%	Aigua
	Rodar 15'	7%	Sal
10%	Taní sintètic fenol-naftalen-su.		Rodar 15'
	Rodar 30'	0.5%	HCOOH
3%	HCOOH		Rodar 30'
	Rodar 90'	0.7%	H ₂ SO ₄
3.2%	Sal de crom 33%		Rodar 90'
1.6%	Sal de crom 66%	2%	Sal de crom 33%
	Rodar 2 hores	5.5%	Sal de crom 66%
0.04%	MgO		Rodar 2 hores
	Rodar 6 hores*	0.15%	MgO
	pH = 3.8		Rodar 6 hores
			pH = 3.8

* La temperatura es va anar augmentant gradualment després de la segona hora de rodatge fins a arribar a 60°C.

Taula 4.29. Formulació dels cinc processos pel primer ajust de l'oferta de crom

En els processos 1 i 5, que eren els que corresponien al procés tradicional, es van mantenir les mateixes ofertes de crom que en les proves anteriors per tal de tenir uns valors de referència comparatius.

En el procés 2 es va fer una reducció de l'oferta de sal de crom del 30% respecte a l'oferta de crom que es va afegir a l'última prova del primer procés (veure punt 4.3.), ja que segons els resultats obtinguts s'havia produït un augment de l'absorció de Cr₂O₃ per part de la pell del 30%.

En el procés 3 es va disminuir l'oferta de sal de crom en un 20% respecte a l'oferta de crom que es va afegir a l'última prova del segon procés (veure punt 4.4), ja que era l'augment que es va obtenir de l'absorció de Cr₂O₃ per part de la pell.

En el procés 4 es va fer una primera prova amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic i alhora es va fer la mateixa reducció de l'oferta de crom que en el procés 3 perquè segons les característiques del producte, era d'esperar que funcionés d'una manera similar.

Els resultats que es van obtenir van ser els següents:

PROCÉS	1	2	3	4	5
Resistència tracció (N/mm²)	7.8	4.7	5.3	5.3	9.5
Allargament (%)	23.4	45.4	46.4	32.2	28.2
Resistència esquinçament (N/mm)	63.4	53.1	62.9	58.6	56.0
Força ruptura flor (N)	90	95	85	134	141
Distensió ruptura flor (mm)	7.49	7.96	8.33	7.28	7.68
Força ruptura total (N)	92	99	87	257	143
Distensió ruptura total (mm)	8.01	9.56	10.08	10.54	9.17
Cr₂O₃ a la pell (%)	4.7	4.1	3.3	2.6	3.3
Temperatura contracció (°C)	118	115	109	106	106
Volum del bany (L/t pell en tripa)	1165	141	197	222	1291
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	25.01	1.20	1.96	1.93	27.2
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	0.87	0.042	0.043	0.88	4.75

Taula 4.30. Resultats del primer ajust de l'oferta de crom

4.6.3. Conclusions del primer ajust

Per poder treure conclusions d'aquest estudi, es va analitzar procés a procés comparant-los successivament amb el sistema tradicional (procés 5):

- Si es comparen els dos processos tradicionals, es veu que l'augment de la temperatura al final de l'adobament va contribuir a què augmentés l'absorció de Cr_2O_3 per part de la pell (un augment del 30%), augmentés la temperatura de contracció i s'obtingués un millor esgotament del crom al bany (disminució del contingut de Cr_2O_3 al bany residual d'un 82%). Però es va obtenir una disminució de les propietats físiques de la pell.

Això és degut a què l'augment de temperatura provoca en les solucions de crom un increment de la protòlisi, formant-se hidroxicompostos que s'estabilitzen per sí mateixos mitjançant la unió per enllaç coordinat doble (efecte d'olificació); afavoreix la formació de complexos, s'incrementa la velocitat de difusió dels complexos i també la velocitat de reacció del crom amb el col.lagen. Però alhora es pot produir una pèrdua de resistència degut a què l'augment de temperatura pot provocar una certa desnaturalització de les proteïnes, de forma que les protofibrilles es converteixen en una mescla complexa de cadenes polipeptídiques flexibles.

Per tant, es pot concloure que l'augment de la temperatura final d'adobament és un factor important per obtenir banys residuals esgotats, però s'ha de modificar una mica el procés per tal que no se'n vegin ressentides les propietats físiques de la pell.

- En el segon procés es veu que tot i reduint la quantitat de sal de crom ofertada, encara es va obtenir una major absorció de Cr_2O_3 per part de la pell (un 20% més que en el procés tradicional), i per tant també es va obtenir una major temperatura de contracció, però alhora es va obtenir una disminució de les propietats físiques de la pell. Això, tal com s'ha dit en el punt anterior és degut a l'augment de temperatura. També es pot observar que al treballar sense addició de bany (comparació amb el procés 1) es va obtenir una

disminució de la resistència a la tracció i un augment del percentatge d'elongació de la pell. Això pot ser degut a què amb poc bany es perd la presència protectora de l'aigua supramolecular que envolta la triple hèlix del col.lagen i es perd una mica d'estabilitat. L'augment del percentatge de Cr_2O_3 absorbit per la pell també és degut a què es treballa sense addició de bany. Treballar amb poc bany fa augmentar l'efecte mecànic de forma que doblegant les pells, el licor entra i surt de la matriu fibrosa, principalment per compressió. A més a més, la velocitat de fixació del crom augmenta si augmenta la concentració de la solució.

Amb aquest procés es va aconseguir disminuir el volum del bany residual en un 89%; es va reduir el contingut de clorurs en el bany residual en un 96% i el contingut de Cr_2O_3 en un 99%.

- Si es compara el procés 3 amb el procés tradicional, es pot observar que es va obtenir la mateixa absorció de Cr_2O_3 per part de la pell però es va obtenir un lleuger augment de la temperatura de contracció. També es va aconseguir disminuir de forma considerable el volum del bany residual (reducció del 85%) i es va minimitzar el contingut de clorurs en un 93% i de Cr_2O_3 en un 99%.

En aquest cas, passa el mateix que en el procés 2, si es treballa sense addició de bany s'obté una disminució de la resistència a la tracció i un augment del percentatge d'elongació. Per tal de millorar aquest procés, es podria augmentar una mica la quantitat de sal de crom del 33% ofertada per tal de veure si s'obtenen millors propietats físiques de la pell.

- Si es compara el nou procés (amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic) amb el sistema tradicional, es veu que es va obtenir una absorció menor de Cr_2O_3 per part de la pell, però es va obtenir la mateixa temperatura de contracció i propietats físiques semblants, excepte la resistència a la tracció.

Això és degut a què el taní sintètic té un fort poder adobant i ha preadobat la pell, deixant menys grups reactius lliures a la pell de forma que no s'ha pogut enllaçar tant crom al col.lagen com en els altres sistemes assajats.

També es va obtenir en aquest cas, una disminució del volum del bany residual del 83%, una reducció del contingut en clorurs del 93% i del contingut en Cr_2O_3 del 81%. Veient que es va obtenir una menor absorció de Cr_2O_3 per part de la pell es podria augmentar una mica la quantitat de sal de crom del 33% ofertada i disminuir la quantitat de taní sintètic ofertada (reducció del 10% a un 2%).

4.6.4. Resultats obtinguts en el segon ajust realitzat

Dels resultats obtinguts en el primer ajust es va decidir modificar les ofertes de crom per cada procés de la següent manera:

- Primer procés: reducció del 30%.
- Segon procés: es va deixar igual.
- Tercer procés: augment de l'oferta de sal de crom del 33% en un 18%.
- Quart procés: augment de l'oferta de sal de crom del 33% en un 18%.
- Cinquè procés: reducció del 30%.

Les formulacions dels processos modificats van ser les següents:

1		2		3	
100%	Aigua	1.5%	Sal	1.5%	Sal
7%	Sal		Rodar 15'		Rodar 15'
	Rodar 15'	0.5%	HCOOH	2%	Àcid sulfoarom.
0.5%	HCOOH		Rodar 30'		Rodar 90'
	Rodar 30'	0.5%	H ₂ SO ₄	3.9%	Sal de crom 33%
0.7%	H ₂ SO ₄		Rodar 90'	1.6%	Sal de crom 66%
	Rodar 90'	1.4%	Sal de crom 33%		Rodar 2 hores
1.4%	Sal de crom 33%	3.85%	Sal de crom 66%	0.04%	MgO
3.85%	Sal de crom 66%		Rodar 2 hores		Rodar 6 hores*
	Rodar 2 hores	0.1%	MgO		pH = 3.8
0.1%	MgO		Rodar 6 hores*		
	Rodar 6 hores*		pH = 3.8		
	pH = 3.8				
4			5		
1.5%	Sal	100%	Aigua		
	Rodar 15'	7%	Sal		
2%	Taní sint. fenol-naftalen-sulfònic		Rodar 15'		
	Rodar 30'	0.5%	HCOOH		
0.5%	HCOOH		Rodar 30'		
	Rodar 90'	0.7%	H ₂ SO ₄		
3.9%	Sal de crom 33%		Rodar 90'		
1.6%	Sal de crom 66%	1.4%	Sal de crom 33%		
	Rodar 2 hores	3.85%	Sal de crom 66%		
0.04%	MgO		Rodar 2 hores		
	Rodar 6 hores*	0.1%	MgO		
	pH = 3.8		Rodar 6 hores		
			pH = 3.8		

* La temperatura es va anar augmentant gradualment després de la segona hora de rodatge fins a arribar a 60°C.

Taula 4.31. Formulació dels cinc processos pel segon ajust de l'oferta de crom

Els resultats obtinguts van ser:

PROCÉS	1	2	3	4	5
Resistència tracció (N/mm²)	15.2	8.4	7.5	14.5	11.4
Allargament (%)	41.7	33.5	30.3	53.4	37.4
Resistència esquinçament (N/mm)	90.8	44.4	50.3	67.5	71.5
Força ruptura flor (N)	552	171	98	216	162
Distensió ruptura flor (mm)	11.37	7.44	7.26	9.55	8.05
Força ruptura total (N)	570	223	230	414	283
Distensió ruptura total (mm)	11.97	10.18	13.26	14.52	12.09
Cr₂O₃ a la pell (%)	3.1	3.8	4.4	4.0	2.9
Temperatura contracció (°C)	113	118	118	118	104
Volum del bany (L/t pell en tripa)	1231	162	175	154	1261
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	28.14	1.87	1.81	1.67	22.47
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	1.11	0.19	0.19	0.14	2.57

Taula 4.32. Resultats del segon ajust de l'oferta de crom

4.6.5. Conclusions del segon ajust

Per poder treure conclusions d'aquest segon ajust de l'oferta de crom també es va analitzar procés a procés comparant-los successivament amb el sistema tradicional (donat que en el procés 5 es va produir una absorció de Cr_2O_3 per part de la pell bastant baixa i això va afectar a les altres propietats de la pell, la comparació es va fer amb el procés 1):

- Si es comparen els dos processos tradicionals, es torna a observar que l'augment de la temperatura al final de l'adobament va contribuir a què augmentés l'absorció de Cr_2O_3 per part de la pell, augmentés la temperatura de contracció i s'obtingués un millor esgotament del crom al bany (disminució del contingut de Cr_2O_3 al bany residual d'un 57%). En aquest cas, al contrari del què passava en el primer ajust, es va obtenir un augment de les propietats físiques de la pell, això ja s'ha explicat que pot ser degut a la baixa absorció de Cr_2O_3 per part de la pell; d'aquesta forma queden punts reactius del col.lagen que no han reaccionat amb la sal de crom.
- En el segon procés es veu que tot i ofertant la mateixa quantitat de sal de crom que en el sistema tradicional, es va obtenir una major absorció de Cr_2O_3 per part de la pell (un 30% més que en el procés tradicional), i per tant també es va obtenir una major temperatura de contracció, però alhora es va obtenir una lleugera disminució de les propietats físiques de la pell degut a què es va treballar sense addició de bany, tal com s'ha explicat en el punt anterior (4.6.4). Amb aquest procés es va aconseguir disminuir el volum del bany residual en un 87%; es va reduir el contingut de clorurs en el bany residual en un 92% i el contingut de Cr_2O_3 en un 93%.
- Si es compara el procés 3 amb el procés tradicional, es pot observar que es va obtenir una major absorció de Cr_2O_3 per part de la pell i es va obtenir un augment de la temperatura de contracció. En aquest cas, també es va obtenir una disminució de les propietats físiques degut a què es va treballar sense bany. També es va aconseguir disminuir de forma considerable el

volum del bany residual (reducció del 86%) i es va minimitzar el contingut de clorurs en un 92% i de Cr_2O_3 en un 93%.

Amb aquest sistema és amb el qual s'obté una major absorció de Cr_2O_3 per part de la pell degut a que l'àcid sulfònic aromàtic ajuda a obtenir més punts reactius al col.lagen. Aquest producte redueix la reactivitat d'un petit gruix de la pell i manté la resta de la secció de la pell al pH del rendit, de forma que li confereix una alta afinitat pel crom.

- Si es compara el nou procés (amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic) amb el sistema tradicional es veu que es va obtenir una major absorció de Cr_2O_3 per part de la pell, i per tant es va obtenir una major temperatura de contracció. En aquest cas es van obtenir millors propietats físiques gràcies a la disminució de l'oferta del producte que va permetre que el crom pogués reaccionar més amb el col.lagen. També es va obtenir en aquest cas, una disminució del volum del bany residual del 88%, una reducció del contingut en clorurs del 93% i del contingut en Cr_2O_3 del 95%.
- S'observa una relació clara entre l'oferta de crom i el crom absorbit per la pell, però aquesta relació no és lineal. Podria ser convenient, realitzar un disseny experimental per tal d'ajustar l'oferta de crom i òxid de magnesi en les formulacions i posteriorment, estudiar a nivell industrial les formulacions modificades.

4.7. Estudis per ajustar l'oferta de crom dels processos nous sobre pell caprina

4.7.1. Introducció

La pell de cabrit o cabra és suau, flexible i és capaç d'estirar-se considerablement. Gairebé sempre es treballa sense pèl i s'utilitza bàsicament per empenya de calçat, guanteria i marroquineria.

L'epidermis és molt prima, només té algunes dècimes de mil·límetre de gruix. La capa de flor ocupa més de la meitat del gruix total de la dermis, i està formada per un entramat molt dens i tancat de fibres col·lagèniques de diàmetre molt petit (2 μ) que inclou nombroses fibres elàstiques, responsables de la característica "nerviositat" de la pell de cabra. Això fa que la flor de la pell de cabra sigui dura i resistent a l'ús.

La part de la carn és encara més densa i està formada per fibres col·lagèniques de diàmetre 3 o 4 vegades més grans que les de la part de la flor.

La pell de cabra té, degut al menor desenvolupament de les glàndules sebàcies, els fol·licles pilosos rectes i distanciat uns dels altres; l'examen de la superfície de la pell mostra una sèrie d'orificis petits, corresponents als fol·licles dels pèls llanosos, alternats amb una sèrie d'orificis molt més grans, corresponents als pèls hirsuts. [49] [76]

La pell de cabra és molt més prima que la pell vacuna i per tant, la penetració dels productes dins la pell és molt més fàcil.

Degut a aquestes diferències existents entre la pell de cabra i la pell vacuna, es va decidir continuar l'experimentació fent les mateixes proves que es van realitzar sobre pell vacuna en el punt anterior per veure si els processos nous assajats funcionaven també per pell de cabra.

4.7.2. Resultats obtinguts en el primer ajust realitzat

Per realitzar aquesta experimentació es va utilitzar pell de cabrit de Catalunya, tallada per la meitat, en una de les meitats s'hi va realitzar el procés corresponent i en l'altra meitat el sistema tradicional (procés 5). D'aquesta manera es van poder comparar els resultats obtinguts en cada procés compensant les diferències degudes a l'estructura física pròpia de cada pell.

L'estudi es va realitzar en bombos de laboratori. I en aquest cas també es van realitzar els cinc processos que s'han analitzat en el punt anterior. Les fórmules per cada procés van ser les següents:

1	2	3
100% Aigua	1.5% Sal	1.5% Sal
7% Sal	Rodar 15'	Rodar 15'
Rodar 15'	0.5% HCOOH	2% Àcid sulfoarom.
0.5% HCOOH	Rodar 30'	Rodar 90'
Rodar 30'	0.5% H ₂ SO ₄	3.9% Sal de crom 33%
0.7% H ₂ SO ₄	Rodar 90'	1.6% Sal de crom 66%
Rodar 90'	1.4% Sal de crom 33%	Rodar 2 hores
1.4% Sal de crom 33%	3.85% Sal de crom 66%	0.04% MgO
3.85% Sal de crom 66%	Rodar 2 hores	Rodar 6 hores*
Rodar 2 hores	0.1% MgO	pH = 3.8
0.1% MgO	Rodar 6 hores*	
Rodar 6 hores*	pH = 3.8	
PH = 3.8		

4	5
1.5% Sal Rodar 15'	100% Aigua
2% Taní sint. fenol-naftalen-sulfònic Rodar 30'	7% Sal Rodar 15'
0.5% HCOOH Rodar 90'	0.5% HCOOH Rodar 30'
3.9% Sal de crom 33%	0.7% H ₂ SO ₄ Rodar 90'
1.6% Sal de crom 66% Rodar 2 hores	1.4% Sal de crom 33%
0.04% MgO Rodar 6 hores* PH = 3.8	3.85% Sal de crom 66% Rodar 2 hores
	0.1% MgO Rodar 6 hores pH = 3.8

* La temperatura es va anar augmentant gradualment després de la segona hora de rodatge fins a arribar a 60°C.

Taula 4.33. Formulació dels cinc processos pel primer ajust de l'oferta de crom sobre pell caprina

Els resultats obtinguts van ser:

PROCÉS	1		2		3		4	
	P	B	P	B	P	B	P	B
Resistència tracció (N/mm²)	21.1	27.1	14.6	20.1	11.8	16.8	12.9	14.7
Allargament (%)	36.1	27.6	36.1	38.2	34.9	38.5	36.5	25.9
Resistència esquinçament (N/mm)	72.7	91.4	63.0	83.8	67.7	89.1	69.1	73.1
Força ruptura flor (N)	232	290	198	188	142	143	169	120
Distensió ruptura flor (mm)	9.53	8.33	10.81	7.09	10.41	7.99	7.96	7.91
Força ruptura total (N)	271	321	235	211	143	163	187	221
Distensió ruptura total (mm)	10.46	11.61	11.71	8.84	8.51	7.75	8.62	11.04
Cr₂O₃ a la pell (%)	4.9	3.4	5.1	3.4	7.1	3.5	5.7	3.6
Temperatura contracció (°C)	115	104	116	104	107	104	119	103
Volum del bany (L/t pell en tripa)	1411	1200	395	1200	418	1200	398	1200
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	27.5	26.04	3.27	26.04	4.27	26.04	4.00	26.04
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	1.66	4.97	0.21	4.97	0.016	4.97	0.52	4.97

Taula 4.34. Resultats del primer ajust de l'oferta de crom sobre pell caprina

Si s'expressen els resultats en % respecte al procés tradicional (piquelat clàssic acabant l'adobament a 30°C) s'obtenen els següents resultats:

$$\frac{\text{Resultat } P_1 - \text{Resultat } B_1}{\text{Resultat } B_1} * 100$$

PROCÉS	1	2	3	4
Resistència tracció (N/mm²)	-22.1%	-27.4%	-29.8%	-12.2%
Allargament (%)	+ 30.8%	-5.5%	-9.4%	+40.9%
Resistència esquinçament (N/mm)	-20.5%	-24.8%	-24.0%	-5.5%
Força ruptura flor (N)	-20.0%	+5.3%	-0.7%	+40.8%
Distensió ruptura flor (mm)	+14.4%	+52.5%	+30.3%	+0.6%
Força ruptura total (N)	-15.6%	+11.4%	-12.3%	-15.4%
Distensió ruptura total (mm)	-9.9%	+32.5%	+9.8%	-21.9%
Cr₂O₃ a la pell (%)	+44.1%	+50.0%	+102.9%	+58.3%
Temperatura contracció (°C)	+10.6%	+11.5%	+2.9%	+15.5%
Volum del bany (L/t pell en tripa)	+17.5%	-67.1%	-65.2%	-66.8%
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	+5.6%	-87.4%	-83.6%	-84.6%
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	-66.6%	-95.8%	-99.7%	-89.5%

Taula 4.35. Resultats expressats en % respecte al procés tradicional del primer ajust de l'oferta de crom sobre pell caprina

4.7.3. Conclusions del primer ajust

Per poder treure conclusions d'aquest primer ajust de l'oferta de crom també es va analitzar procés a procés comparant-los successivament amb el sistema tradicional (proves B):

- Si es comparen els dos processos tradicionals, es torna a observar que l'augment de la temperatura al final de l'adobament va contribuir a què augmentés l'absorció de Cr_2O_3 per part de la pell, augmentés la temperatura de contracció i s'obtingués un millor esgotament del crom al bany (disminució del contingut de Cr_2O_3 al bany residual d'un 67%). En aquest cas, també es va obtenir una disminució de les propietats físiques de la pell.
- En el segon procés es veu que tot i ofertant la mateixa quantitat de sal de crom que en el sistema tradicional, es va obtenir una major absorció de Cr_2O_3 per part de la pell (un 50% més que en el procés tradicional), i per tant també es va obtenir una major temperatura de contracció. Es va obtenir una disminució de la resistència a la tracció i a l'esquinçament, però es va obtenir una flor més resistent (ja s'ha explicat en la introducció que la flor de la pell de cabra és dura i resistent a l'ús).

Es torna a corroborar que treballar sense addició de bany augmenta el % de Cr_2O_3 a la pell, i en el cas de la pell de cabra, al ser tan prima, l'efecte mecànic queda accentuat.

Amb aquest procés, es va aconseguir disminuir el volum del bany residual en un 67%; es va reduir el contingut de clorurs en el bany residual en un 87% i el contingut de Cr_2O_3 en un 96%. Tal com passava amb les pells vacunes, amb les pells de cabra realitzades amb aquest procés no van presentar diferències organolèptiques respecte a les processades amb el sistema clàssic.

- Si es compara el procés 3 amb el procés tradicional, es pot observar que es va obtenir una major absorció de Cr_2O_3 per part de la pell i es va obtenir un augment de la temperatura de contracció. Es va obtenir una disminució de la resistència a la tracció i a l'esquinçament, però es va obtenir una flor més resistent.

Es torna a corroborar que l'augment de l'absorció de Cr_2O_3 (+102.9%) és degut a la suma dels següents factors: l'ús de l'àcid sulfònic aromàtic, treballar sense addició de bany i augmentar la temperatura final de l'adobament fins a 60°C.

També es va aconseguir disminuir el volum del bany residual (reducció del 65.2%) i es va minimitzar el contingut de clorurs en un 84% i de Cr_2O_3 en un 99.7%. En aquest cas, sí que les pells van presentar menys finura de flor que les del procés tradicional.

- Si es compara el nou procés (amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic) amb el sistema tradicional, es veu que es va obtenir una major absorció de Cr_2O_3 per part de la pell, i per tant es va obtenir una major temperatura de contracció. En aquest cas hi va haver una disminució en les propietats físiques respecte al sistema tradicional a 30°C però van millorar respecte al sistema tradicional a 60°C (procés 1). Amb aquest procés, es va obtenir una disminució del volum del bany residual del 67%, una reducció del contingut en clorurs del 85% i del contingut en Cr_2O_3 del 90%. Les propietats organolèptiques de les pells eren diferents que les del sistema clàssic: les pells van quedar més plenes, més compactes de flor i més blanquinoses.

4.7.4. Resultats obtinguts en el segon ajust realitzat

Com que en els resultats obtinguts en el primer ajust es va observar que en tots els processos s'obtenia una major absorció de Cr_2O_3 per part de la pell que en el sistema tradicional, es va decidir modificar les ofertes de crom per cada procés de la següent manera:

- Primer procés: reducció del 30%
- Segon procés: reducció del 34%
- Tercer procés: reducció del 50%
- Quart procés: reducció del 40%

Les formulacions dels processos modificats van ser les següents:

1	2	3
100% Aigua	1.5% Sal	1.5% Sal
7% Sal	Rodar 15'	Rodar 15'
Rodar 15'	0.5% HCOOH	2% Àcid sulfoarom.
0.5% HCOOH	Rodar 30'	Rodar 90'
Rodar 30'	0.5% H_2SO_4	2% Sal de crom 33%
0.7% H_2SO_4	Rodar 90'	0.8% Sal de crom 66%
Rodar 90'	0.92% Sal de crom 33%	Rodar 2 hores
0.97% Sal de crom 33%	2.54% Sal de crom 66%	0.02% MgO
2.66% Sal de crom 66%	Rodar 2 hores	Rodar 6 hores*
Rodar 2 hores	0.064% MgO	pH = 3.8
0.07% MgO	Rodar 6 hores*	
Rodar 6 hores*	pH = 3.8	
pH = 3.8		

4	5
1.5% Sal Rodar 15'	100% Aigua
2% Taní sint. fenol-naftalen-sulfònic Rodar 30'	7% Sal Rodar 15'
0.5% HCOOH Rodar 90'	0.5% HCOOH Rodar 30'
2.34% Sal de crom 33%	0.7% H ₂ SO ₄ Rodar 90'
0.96% Sal de crom 66% Rodar 2 hores	1.4% Sal de crom 33%
0.024% MgO Rodar 6 hores* pH = 3.8	3.85% Sal de crom 66% Rodar 2 hores
	0.1% MgO Rodar 6 hores pH = 3.8

* La temperatura es va anar augmentant gradualment després de la segona hora de rodatge fins a arribar a 60°C.

Taula 4.36. Formulació dels cinc processos pel segon ajust de l'oferta de crom sobre pell caprina

Els resultats obtinguts van ser:

PROCÉS	1		2		3		4	
	P	B	P	B	P	B	P	B
Resistència tracció (N/mm²)	15.1	13.9	13.6	18.1	8.6	13.9	15.4	13.7
Allargament (%)	49.2	47.0	49.9	52.9	15.9	30.6	39.4	39.3
Resistència esquinçament (N/mm)	76.6	63.3	72.5	69.6	35.9	53.2	48.8	56.4
Força ruptura flor (N)	222	243	205	151	83	78	247	366
Distensió ruptura flor (mm)	8.17	8.64	8.99	7.78	8.00	6.41	7.85	9.90
Força ruptura total (N)	320	324	207	257	85	180	273	458
Distensió ruptura total (mm)	9.96	10.10	9.11	10.16	8.85	8.98	8.48	11.14
Cr₂O₃ a la pell (%)	3.5	4.0	3.9	3.9	3.1	4.6	3.5	3.5
Temperatura contracció (°C)	107	112	106	110.5	106	116	99	108.5
Volum del bany (L/t pell en tripa)	1131	1366	283	1366	313	1366	223	1366
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	25.3	29.4	3.2	29.4	3.5	29.4	2.6	29.4
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	0.36	2.24	0.01	2.24	0.009	2.24	0.003	2.24

Taula 4.37. Resultats del segon ajust de l'oferta de crom sobre pell caprina

Si s'expressen els resultats en % respecte al procés tradicional (piquelat clàssic acabant l'adobament a 30°C) s'obtenen els següents resultats:

PROCÉS	1	2	3	4
Resistència tracció (N/mm²)	+8.6%	-24.9%	-38.1%	+12.4%
Allargament (%)	+4.7%	-5.7%	-48.0%	+0.2%
Resistència esquinçament (N/mm)	+21.0%	+4.2%	-32.4%	-13.5%
Força ruptura flor (N)	-8.6%	+35.8%	+6.4%	-32.5%
Distensió ruptura flor (mm)	-5.4%	+15.6%	+24.8%	-20.7%
Força ruptura total (N)	-1.2%	-19.5%	-52.8%	-40.4%
Distensió ruptura total (mm)	-1.4%	-10.3%	-1.4%	-23.9%
Cr₂O₃ a la pell (%)	-12.5%	0	-32.6%	0
Temperatura contracció (°C)	-4.5%	-4.1%	-8.6%	-8.8%
Volum del bany (L/t pell en tripa)	-17.2%	-79.3%	-77.1%	-83.7%
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	-13.9%	-89.1%	-88.1%	-91.2%
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	-83.9%	-99.6%	-99.6%	-99.9%

Taula 4.38. Resultats expressats en % respecte al procés tradicional del segon ajust de l'oferta de crom sobre pell caprina

4.7.5. Conclusions del segon ajust

Per poder treure conclusions d'aquest segon ajust de l'oferta de crom també es va analitzar procés a procés comparant-los successivament amb el sistema tradicional (proves B):

- Si es comparen els dos processos tradicionals, es veu que es pot obtenir una millora del procés si s'acaba l'adobament a 60°C i es disminueix l'oferta de crom. D'aquesta manera s'obté alhora, un estalvi en productes químics i un bany residual amb menys quantitat de Cr_2O_3 (reducció del 84%).
- En el segon procés es veu que la disminució de l'oferta de sal de crom respecte el sistema tradicional, va fer que s'obtingués la mateixa absorció de Cr_2O_3 per part de la pell, i pràcticament la mateixa temperatura de contracció, però alhora es va aconseguir disminuir el volum del bany residual en un 79%; es va reduir el contingut de clorurs en el bany residual en un 89% i el contingut de Cr_2O_3 en un 99.6%; sense que es produïssin diferències clares en les propietats físiques de la pell excepte la resistència a la tracció degut a què es va treballar sense addició de bany; i amb un considerable estalvi en productes químics. En aquesta prova es va tornar a corroborar que no es produeixen diferències en les propietats organolèptiques respecte a les pells processades amb el sistema clàssic.
- Si es compara el procés 3 amb el procés tradicional, es pot observar que es va obtenir una menor absorció de Cr_2O_3 per part de la pell i es va obtenir una disminució de la temperatura de contracció. També es va aconseguir disminuir de forma considerable el volum del bany residual (reducció del 77%) i es va minimitzar el contingut de clorurs en un 88% i de Cr_2O_3 en un 99.6%. Però es va obtenir una disminució de les propietats físiques de la pell. La quantitat ofertada de crom seria la mínima que es pot afegir en el procés perquè la pell sigui vàlida pel seu ús quotidià; s'hauria de veure si es podrien millorar les resistències físiques amb la resta de procés productiu fins a l'acabat. Les pells presenten menys finura de flor que les del sistema clàssic.

- Si es compara el nou procés (amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic) amb el sistema tradicional, es veu que es va obtenir la mateixa absorció de Cr_2O_3 per part de la pell, però es va obtenir una temperatura de contracció menor. En aquest cas es van obtenir també menors propietats físiques, excepte la resistència a la tracció que era major. Però es va obtenir una disminució del volum del bany residual del 84%, una reducció del contingut en clorurs del 91% i del contingut en Cr_2O_3 del 99.9%. Les pells van quedar més plenes, més blanques i amb una flor més compacte que les realitzades amb el procés clàssic.
- En aquest estudi, no es va observar cap relació lineal entre les propietats físiques de la pell i la quantitat de crom ofertada.

4.8. Estudi de l'efecte de la temperatura final en l'adobament del procés amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic

4.8.1. Introducció

Observant els resultats de les proves anteriors, es va veure que amb el procés amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic es podia disminuir la generació de banys residuals i la seva càrrega contaminant, de forma semblant als dos processos que ja s'havien estudiat anteriorment.

És per aquest motiu que es va decidir ampliar l'estudi d'aquest procés, realitzant 3 proves variant la temperatura final de l'adobament i un procés clàssic per tal de comparar-los.

4.8.2. Formulació del procés i resultats obtinguts

Per dur a terme aquesta part de l'estudi es va treballar amb bombos d'acer inoxidable de 100 cm de diàmetre i 40 cm d'amplada sobre una pell sencera vacuna partida en quatre trossos tal com es pot veure en el punt 4.2.1.

Es van realitzar 3 processos amb la formulació següent, variant la temperatura final de l'adobament: 50°C, 55°C i 60°C. I un procés clàssic amb la mateixa formulació realitzada en tot el treball (veure pàg. 106).

La formulació va ser la següent:

Pells descarnades i dividides

(% sobre pes tripa)

Procés	%	Producte	Temp.	Temps	pH
Desencalci- nament i Rendit	200%	H ₂ O Escórrer	30-35°C	15'	
	150%	H ₂ O	35°C		
	1.5%	Àcids dicarboxílics		30'	
	0.7%	Rindent 1200 u. Escórrer i rentar per refredar		1 hora	8,5
Piquelat- adobament	1.5%	NaCl	20°C	15'	
	2%	Taní sintètic fenol-naftalen-su.		30'	
	0.5%	Àcid fòrmic		90'	
	3.9%	Sal de crom 33%			
	1.6%	Sal de crom 66%		2 hores	
	0.04%	MgO		6 hores*	3,8
		Reposar 24 hores Escórrer i rebaixar Pesar Neutralitzar, readobar i greixar			

**La temperatura es va anar augmentant gradualment després de la segona hora de rodatge fins a arribar a la temperatura a assajar.*

Taula 4.39. Formulació del procés amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic

Els resultats que es van obtenir van ser els següents:

PROCÉS	50°C	55°C	60°C	CLÀSSIC
Resistència tracció (N/mm²)	11.9	16.9	8.5	10.3
Allargament (%)	41.7	51.7	45.8	57.3
Resistència esquinçament (N/mm)	111.2	103.8	71.9	99.6
Força ruptura flor (N)	299	585	205	276
Distensió ruptura flor (mm)	7.89	9.92	7.54	8.26
Força ruptura total (N)	726	848	570	468
Distensió ruptura total (mm)	12.74	12.15	13.03	11.33
Cr₂O₃ a la pell (%)	3.2	3.2	3.3	2.0
Temperatura contracció (°C)	109	106	108	94
Volum del bany (L/t pell en tripa)	223	193	222	1258
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	2.40	2.00	2.36	27.87
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	0.52	0.49	0.25	6.76

4.40. Resultats de les proves físiques i químiques

4.8.3. Conclusions

Es va obtenir una major reducció de Cr_2O_3 al bany residual quan es treballava a temperatures elevades (60°C).

Comparant aquest sistema amb el procés tradicional, es va obtenir una important reducció del consum d'aigua, ja que es va realitzar el procés sense addició de bany i per tant, es va reduir molt la generació de banys residuals (reducció d'un 83%).

També es va obtenir una minimització en el contingut de clorurs en el bany residual d'un 92% i també una reducció del contingut en Cr_2O_3 quan es va treballar a 60°C d'un 96%.

Les pells d'aquest sistema van absorbir més Cr_2O_3 i per tant es va obtenir una major temperatura de contracció. Les pells amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic van presentar millors propietats físiques, van quedar més plenes i d'un color més blanquinós que les realitzades amb el procés clàssic, però tenien l'inconvenient que van quedar crispades.

Per tant, el procés amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic funcionaria molt bé només per aquells articles que han d'anar crispats.

4.9. Realització d'un procés sencer a nivell de planta pilot emprant un depilat oxidant

4.9.1. Introducció

L'alta concentració de brutícia de les aigües del depilat és un altre dels problemes dels efluent d'adoberia. El pH és fortament alcalí (pH =12-13) i les aigües porten grans quantitats de restes de pèl, proteïnes (bàsicament ceratines), calç, sulfurs i petites quantitats de greixos.

El sulfur és el component més tòxic; quan s'aboca al sistema municipal de clavegueram, l'acumulació de gas sulfhídric a la canonada produeix corrosió i pot causar emissions de gas verinós a les parts baixes del clavegueram.

Actualment, hi ha diferents alternatives per eliminar la càrrega contaminant del procés del depilat, una d'elles és utilitzar un depilat oxidant amb peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic.

L'objectiu d'aquest capítol, va ser comprovar si els dos sistemes nous de piquelat-adobament estudiats, funcionaven correctament amb un altre tipus de depilat que no fos el clàssic.

Finalment, per poder comprovar que els dos sistemes nous funcionen correctament, es van comparar amb les recomanacions de qualitat de la Comissió d'Especificacions del Grup Europeu d'Instituts d'Investigació del Cuir (GERIC).

4.9.2. Estudi del primer procés

Per dur a terme aquesta part de l'estudi es va treballar amb bombos d'acer inoxidable de 100 cm de diàmetre i 40 cm d'amplada sobre una pell vacuna sencera partida per la meitat tal com es pot veure en el punt 4.2.1.

Es va realitzar un procés sencer fins a l'acabat, amb depilat oxidant i un piquelat-adobament sense bany, mínima oferta de sal i alt esgotament de crom.

La formulació del primer procés va ser la següent:

Procés	%	Producte	Temp.	Temps	pH
Remull (sobre pes en brut)	200%	H ₂ O Escórrer	25°C	120'	
	200%	H ₂ O	25°C	45' Nit en bany	
	0.5%	Tensoactiu no iònic Escórrer Descarnar i pesar			
Depilat (sobre pes descarnat)	30%	H ₂ O	25°C		
	0.2%	NaOH 50%		15'	10-11
	0.8%	Amina		30'	
	6%	NaOH 50%		15'	13
	4.5%	H ₂ O ₂ 50%		Fins al depilat	
	3%	HCOOH		10'	8,5-9
	200%	Aigua Escórrer	25°C	10-14 h. intermit.	
	250%	Aigua Escórrer	25°C	40'	
	250%	Aigua Escórrer	25°C	40'	

		Descarnar Dividir i pesar			
Rendit (sobre pes tripa)	200%	H ₂ O	30-35°C	15'	8,5
	150%	Escórrer H ₂ O	35°C		
	1.5%	Àcids dicarboxílics		30'	
	0.7%	Rindent 1200 u. Escórrer i rentar per refredar		1 hora	
Piquelat- adobament	1.5%	NaCl	20°C	15'	3,8
	0.5%	Àcid fòrmic		30'	
	0.5%	Àcid sulfúric		90'	
	2%	Sal de crom 33%			
	5.5%	Sal de crom 66%		2 hores	
	0.15%	MgO	60°C	6 hores	
		Reposar 24 hores Escórrer i rebaixar Pesar			
Neutralitzat (sobre pes rebaixat)	100%	Aigua	35°C		5
	1%	Formiat sòdic		10'	
	0.5%	Bicarbonat sòdic Escórrer i rentar		60'	
Greixat	150%	Aigua	50°C		3.5
	0.5%	Oli sulfitat			
	6%	Oli sulfatat			
	0.5%	Oli cru		90'	
	1%	Àcid fòrmic Escórrer i rentar		30'	

		Reposar 24 hores sobre cavallet Assecar pinçat Estovar			
Acabat					
Tintura:	70 200 730	Colorant comp. Met. Etilglicol Aigua Aplicar a pistola 2 x Assecar			
Fons:	100 75 100 50 375 100 200	Colorant Pigment Lligant proteínic Cera 1 Aigua Resina poliuretà 1 Resina acrílica Aplicar a pistola 4 x Assecar Planxar 80°C, 80 kg/cm ² , 1"			
Aprest:	200 50 750	Resina poliuretà 2 Cera 2 Aigua Aplicar a pistola 2 x Assecar Planxar 80°C, 80 kg/cm ² , 1"			

Taula 4.41. Formulació del primer procés

Per tal de comprovar si el procés nou era millor o no que el sistema clàssic, es van realitzar les proves físiques i químiques pertinents i es van comparar amb les recomanacions de la GERIC i amb un procés clàssic de piquelat-adobament (realitzat amb la formulació de la pàg. 106).

Els resultats obtinguts van ser:

PROCÉS	1	Directrius GERIC
Resistència tracció (N)	820.8	150
Allargament (%)	35.1	35
Resistència esquinçament (N)	191.1	50
Força ruptura flor (N)	435	-
Distensió ruptura flor (mm)	8.24	Mínim 7-8
Força ruptura total (N)	606	-
Distensió ruptura total (mm)	10.32	-
Cr₂O₃ a la pell (%)	3.9	Mínim 2.5
Temperatura contracció (°C)	110	> 100

Taula 4.42. Resultats de les proves físiques i químiques de l'estudi del primer procés

PROCÉS	1	CLÀSSIC
Volum del bany (L/t pell)	270	1200
Clorurs al bany (kg/t pell)	2.72	30.7
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell)	0.22	6.5

Taula 4.43. Resultats dels banys residuals de l'estudi del primer procés

Tal com es pot veure a la taula 4.42. la pell del nou procés estudiat va complir amb les recomanacions mínimes de qualitat de la GERIC. Per tant, es va fabricar una pell vàlida per a la seva comercialització i observant els resultats de les proves químiques de les pells i els banys residuals, es van obtenir millores importants que s'analitzen en l'apartat 4.10.2.

4.9.3. Conclusions del primer procés

El procés estudiat funciona correctament tant amb un depilat clàssic (veure punt 4.5.) com amb un depilat oxidant amb peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic.

Les pells obtingudes amb el procés nou compleixen les recomanacions de la GERIC, per tant, les pells són vàlides per a la fabricació de cuir per empenya de calçat.

4.9.4. Estudi del segon procés

Per dur a terme aquesta part de l'estudi es va treballar amb bombos d'acer inoxidable de 100 cm de diàmetre i 40 cm d'amplada sobre una pell vacuna sencera partida per la meitat tal com es pot veure en el punt 4.2.1.

Es va realitzar un procés sencer fins a l'acabat, amb depilat oxidant i un 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.

La formulació del segon procés va ser la següent:

Procés	%	Producte	Temp.	Temps	pH
Remull (sobre pes en brut)	200%	H ₂ O Escórrer	25°C	120'	
	200%	H ₂ O	25°C	45' Nit en bany	
	0.5%	Tensoactiu no iònic Escórrer Descarnar i pesar			
Depilat (sobre pes descarnat)	30%	H ₂ O	25°C		
	0.2%	NaOH 50%		15'	10-11
	0.8%	Amina		30'	
	6%	NaOH 50%		15'	13
	4.5%	H ₂ O ₂ 50%		Fins al depilat	
	3%	HCOOH		10'	8,5-9
	200%	Aigua Escórrer	25°C	10-14 hores intermit.	
	250%	Aigua Escórrer	25°C	40'	
	250%	Aigua Escórrer Descarnar Dividir i pesar	25°C	40'	
Rendit (sobre pes tripa)	200%	H ₂ O Escórrer	30-35°C	15'	
	150%	H ₂ O	35°C		
	1.5%	Àcids dicarboxílics		30'	
	0.7%	Rindent 1200 u. Escórrer i rentar per refredar		1 hora	8,5

Piquelat-adobament	1.5%	NaCl	20°C	15'	3,8
	2%	Àcid sulfoaromàtic		90'	
	2%	Sal de crom 33%		2 hores	
	0.05%	Sal de crom 66%	60°C	6 hores	
		MgO			
		Reposar 24 hores			
		Escórrer i rebaixar			
		Pesar			
Neutralitzat (sobre pes rebaixat)	100%	Aigua	35°C		5
	1%	Formiat sòdic		10'	
	0.5%	Bicarbonat sòdic		60'	
		Escórrer i rentar			
Greixat	150%	Aigua	50°C		3.5
	0.5%	Oli sulfitat			
	6%	Oli sulfatat			
	0.5%	Oli cru		90'	
	1%	Àcid fòrmic		30'	
		Escórrer i rentar			
	Reposar 24 hores sobre cavallet				
	Assecar pinçat				
	Estovar				
Acabat					
Tintura:	70	Colorant			
	200	Etilglicol			
	730	Aigua			
		Aplicar a pistola 2 x			
		Assecar			

Fons:	100	Colorant			
	75	Pigment			
	100	Lligant proteínic			
	50	Cera			
	375	Aigua			
	100	Resina de poliuretà			
	200	Resina acrílica			
		Aplicar a pistola 4 x			
		Assecar			
		Planxar 80°C, 80 kg/cm ² , 1"			
Aprest:	200	Resina de poliuretà			
	50	Cera			
	750	Aigua			
		Aplicar a pistola 2 x			
		Assecar Planxar 80°C, 80 kg/cm ² , 1"			

Taula 4.44. Formulació del segon procés

Igual que en el primer procés, en aquest cas també es van realitzar les proves físiques i químiques per comprovar la viabilitat del procés nou.

Els resultats obtinguts van ser:

PROCÉS	2	Directrius GERIC
Resistència tracció (N)	793.8	150
Allargament (%)	46.1	35
Resistència esquinçament (N)	232.8	50
Força ruptura flor (N)	445	-
Distensió ruptura flor (mm)	8.81	Mínim 7-8
Força ruptura total (N)	616	-
Distensió ruptura total (mm)	10.56	-
Cr₂O₃ a la pell (%)	3.8	Mínim 2.5
Temperatura contracció (°C)	107	> 100

Taula 4.45. Resultats de les proves físiques i químiques de l'estudi del segon procés

PROCÉS	2	CLÀSSIC
Volum del bany (L/t pell en tripa)	294	1200
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	2.87	30.7
Cr₂O₃ al bany (kg/t pell en tripa)	0.12	6.5

Taula 4.46. Resultats dels banys residuals de l'estudi del segon procés

Tal com es pot veure a la taula 4.45., en aquest cas, també la pell del segon procés estudiat complia amb les recomanacions mínimes de qualitat de la GERIC, per tant, era una pell vàlida per a la seva comercialització i observant els resultats de les proves químiques de les pells i els banys residuals, també s'obtenien millores importants que s'analitzaran en el següent apartat.

4.9.5. Conclusions del segon procés

Aquest procés estudiat també funciona correctament tant amb un depilat clàssic (veure punt 4.5.) com amb un depilat oxidant amb peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic.

Les pells obtingudes compleixen les recomanacions de la GERIC, per tant, les pells són vàlides per a la fabricació de cuir per empenya de calçat.

Amb aquest sistema, però, s'obté menys finura de flor que no pas amb el primer procés estudiat i amb el sistema clàssic. En quant a les altres propietats organolèptiques (tacte, plenitud i soltura de flor) no s'aprecia cap diferència entre el primer procés estudiat, el procés amb l'àcid sulfònic aromàtic i el sistema clàssic.

4.10. Anàlisi de costos i estalvis dels dos processos estudiats respecte al procés tradicional

4.10.1. Introducció

Finalment, es van estudiar els costos i estalvis, i els beneficis mediambientals que suposen els dos processos assajats respecte al sistema tradicional.

4.10.2. Avaluació mediambiental i estudi de costos i estalvis del primer procés de piquelat-adobament assajat

Per tal de comprovar que el nou procés millora l'impacte mediambiental d'un piquelat-adobament clàssic i alhora suposa un estalvi en productes químics i aigua de subministre, observarem les següents taules, derivades de l'estudi realitzat en l'apartat anterior:

	1	Clàssic	% Reducció
Aigua subministre (m ³ / t pell)	0	1	100
Sal ofertada (kg/t pell)	15	70	78
Aigua residual (m ³ /t pell en tripa)	0.3	1.2	75
Clorurs al bany (kg/t pell en tripa)	2.7	30.7	91
Cr ₂ O ₃ al bany (kg/t pell en tripa)	0.22	6.5	96

Taula 4.47. Avaluació mediambiental del primer procés

Per realitzar l'estudi de costos i estalvis s'han fet servir els preus que es poden observar a la taula següent:

	Preu unitari
Aigua de subministre	0.42 €/m ³
Sal	0.18 €/kg
Àcid fòrmic	0.54 €/kg
Àcid sulfúric	0.14 €/kg
Àcid sulfònic aromàtic	1.30 €/kg
Sal de crom del 33% de basicitat	0.59 €/kg
Sal de crom del 66% de basicitat	0.69 €/kg
Òxid de magnesi	1.05 €/kg
Aigua residual	69.66 €/m ³

Taula 4.48. Preus de l'aigua de subministre i aigua abocada, i dels productes químics utilitzats pel procés de piquelat-adobament

El preu de l'aigua de subministre és el què paguen els adobers d'Igualada a la companyia subministradora, i el preu de l'aigua residual és el què costa portar-la a una planta recuperadora de crom. Els preus dels productes químics poden variar una mica en funció de la casa de productes químics subministradora i segons la quantitat de producte que es comprí.

Els càlculs dels costos estan resumits en la següent taula:

€/ t pell	1	Clàssic
Aigua de subministre	0	0.42
Productes químics	57.43	67.61
Aigua residual	20.90	83.59
Total	78.33	151.62

Taula 4.49. Estudi de costos i estalvis del primer procés

El procés estudiat suposa un estalvi de 73.29 €/t pell, que equival a un 48.3%.

4.10.3. Conclusions del primer procés

Mediambientalment, el procés assajat suposa una gran millora: no es necessita addició de bany per realitzar el procés, per tant, es produeix un 100% d'estalvi en aigua de subministre; d'aquesta manera també es redueix molt la generació de banys residuals (reducció d'un 75%). També s'obté una minimització del 91% de clorurs i del 96% de Cr₂O₃ al bany residual.

Econòmicament, el nou procés també suposa una gran millora ja que es produeix un estalvi del 48.3%.

4.10.4. Avaluació mediambiental i estudi de costos i estalvis del segon procés de piquelat-adobament assajat

De les anàlisis efectuades, es va obtenir l'avaluació mediambiental següent:

	2	Clàssic	% Reducció
Aigua de subministre (m ³ / t pell)	0	1	100
Sal ofertada (kg/t pell)	15	70	78
Aigua residual (m ³ / t pell)	0.3	1.2	75
Clorurs al bany (kg/t pell)	2.87	30.7	91
Cr ₂ O ₃ al bany (kg/t pell)	0.12	6.5	98

Taula 4.50. Avaluació mediambiental del segon procés

Per realitzar l'estudi de costos i estalvis també ens hem basat en els preus que es poden observar a la taula 4.48.:

€ / t pell	2	Clàssic
Aigua de subministre	0	0.42
Productes químics	66.63	67.61
Aigua residual	20.90	83.59
Total	87.53	151.62

Taula 4.51. Estudi de costos i estalvis del segon procés

El procés estudiat suposa un estalvi de 64.09 €/t pell, que equival a un 42.3%.

4.10.5. Conclusions del segon procés

Mediambientalment, el procés assajat suposa una gran millora: no es necessita addició de bany per realitzar el procés, per tant, es produeix un 100% d'estalvi en aigua de subministre; i alhora es redueix molt la generació de banys residuals (reducció d'un 75%). També s'obté una minimització del 91% de clorurs i del 98% de Cr_2O_3 al bany residual.

Econòmicament, el nou procés també suposa una gran millora ja que es produeix un estalvi del 42.3%.

5. RESUM I CONCLUSIONS

En aquest treball es van estudiar tres alternatives al procés clàssic de piquelat-adobament, que redueixen el consum d'aigua, disminueixen la generació d'aigües residuals i minimitzen la seva càrrega contaminant.

-En primer lloc, es van assajar dues alternatives, i es van seguir els següents passos:

1. Estudi de la influència de les principals variables en el procés per tal d'ajustar la formulació del procés.
2. Estudi de l'efecte de la temperatura final de l'adobament en l'esgotament dels banys residuals i en les propietats físiques de la pell.
3. Comprovació de la viabilitat dels dos processos a nivell industrial.

-A continuació, es van realitzar proves per incrementar l'eficiència de l'ús de productes químics en els processos, tant en pells vacunes com en pells caprines. En aquesta part de l'estudi es va introduir la tercera alternativa al procés clàssic; realitzant també l'estudi de l'efecte de la temperatura final de l'adobament en l'esgotament dels banys residuals i en les propietats de la pell.

-També es va comprovar que les dues primeres alternatives estudiades funcionaven correctament amb un altre tipus de depilat que no fos el clàssic (amb un depilat oxidant amb peròxid d'hidrògen i hidròxid sòdic).

-Finalment, es va realitzar un estudi dels costos i estalvis que suposaven les dues alternatives de piquelat-adobament respecte al procés tradicional.

Dels resultats obtinguts en aquests estudis se'n poden treure les següents conclusions:

1. El procés de piquelat-adobament sense bany, mínima oferta de sal i alt esgotament de crom és viable a nivell industrial i millora la sostenibilitat del sistema clàssic.

-S'obté una reducció del consum d'aigua per al procés del 100%, una minimització del volum de bany residual del 83%, i una disminució del contingut en clorurs del 94% i del contingut en Cr_2O_3 del 94% respecte el procés tradicional.

-S'obté un augment de l'absorció de Cr_2O_3 per part de la pell i una disminució de les propietats físiques; aquesta disminució de les propietats però, queden compensades en el readobament i greixatge posteriors. Aquest augment de l'absorció de Cr_2O_3 per part de la pell i la disminució de les resistències poden ser deguts a l'efecte simultani de l'augment de la temperatura final d'adobament fins a 60°C i de treballar sense addició de bany. L'augment de la temperatura afavoreix la formació de complexos de crom, fa incrementar la velocitat de difusió dels complexos i també fa augmentar la velocitat de reacció dels complexos amb els punts reactius del col.lagen. Alhora, pot produir una pèrdua de resistència perquè l'augment de temperatura pot provocar una certa desnaturalització de les proteïnes. Al treballar sense addició de bany fa que augmenti l'efecte mecànic de forma que amb el doblec de les pells dins del bombo, es produeix un augment de la penetració del crom a la pell i al mateix temps, a l'augmentar la concentració de la solució, augmenta la velocitat de fixació del crom. Però alhora, l'efecte mecànic pot provocar un cert trencament en les fibres, per la qual cosa, es pot produir una disminució de la resistència a la tracció.

-No s'observen diferències en les propietats organolèptiques de les pells ni en el rendiment de la pell obtinguda.

-El procés és compatible tant amb un depilat reductor com amb un depilat oxidant.

-El procés també es pot fer servir per pells caprines.

-Econòmicament, aquest procés suposa un estalvi respecte al sistema tradicional d'un 48.3%.

2. El 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 també és viable a nivell industrial i també millora la sostenibilitat del sistema clàssic.

-S'obté una reducció del consum d'aigua per al procés del 100%, una minimització del volum de bany residual del 83%, i una disminució del contingut en clorurs del 99% i del contingut en Cr_2O_3 del 94% respecte el procés tradicional.

-Amb aquest procés s'obté un millor esgotament dels banys residuals que amb el primer procés estudiat però s'obtenen pells amb menys finura de flor.

-No s'observen diferències en les altres propietats organolèptiques de les pells ni en el rendiment de la pell obtinguda.

-Amb aquest procés encara s'obté un augment de l'absorció de Cr_2O_3 per part de la pell major que amb el primer i una disminució de les propietats físiques; aquesta disminució de les propietats però, queden compensades en el readobament i greixatge posteriors. Aquest augment de l'absorció de Cr_2O_3 per part de la pell i la disminució de les resistències pot ser degut a l'efecte simultani de l'augment de la temperatura final d'adobament fins a 60°C , de treballar sense addició de bany i per l'ús de l'àcid sulfònic aromàtic. L'efecte de la temperatura final de l'adobament i la no addició de bany s'ha explicat en el punt anterior. L'àcid sulfònic aromàtic ajuda a obtenir més punts reactius al col.lagen (reduïx la reactivitat d'un petit gruix de la pell i manté la resta de la secció de la pell al pH del rendit, de forma que li confereix una alta afinitat pel crom).

-El procés és compatible tant amb un depilat reductor com amb un depilat oxidant.

-El procés també es pot fer servir per pells caprines.

-Econòmicament, aquest procés suposa un estalvi respecte al sistema tradicional d'un 42.3%. En aquest sentit, és millor el primer procés estudiat que aquest.

3. El procés de piquelat-adobament sense bany, mínima oferta de sal, substitució de l'àcid fòrmic i sulfúric per un taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic i alt esgotament de crom també millora la sostenibilitat del sistema clàssic.

-S'obté una reducció del consum d'aigua per al procés del 100%, una minimització del volum de bany residual del 83%, i una disminució del contingut en clorurs del 92% i del contingut en Cr_2O_3 del 96% respecte el procés tradicional.

-S'obté un augment de l'absorció de Cr_2O_3 per part de la pell, però en aquest cas no disminueixen les propietats físiques ja que el taní sintètic presenta un elevat poder adobant.

-S'observen notables diferències en les propietats organolèptiques de les pells: queden més plenes, d'un color més blanquinós i crispades. Les pells queden crispades perquè el producte és fortament astringent i de molècula gran, que reacciona molt ràpidament a la superfície de la pell degut a que la pell rendida es troba a un pH bastant elevat (pH =7.5-8.5). A més a més, al treballar sense addició de bany afavoreix la crispació.

-El procés també es pot fer servir per pells caprines.

6. RECOMANACIONS

S'han estudiat tres alternatives per realitzar el piquelat-adobament, i tot i que les tres milloren la sostenibilitat del procés tradicional, es podria incidir en alguns punts i/o ampliar-los per tal de millorar-les.

-Pel què fa a la primera alternativa, el procés de piquelat-adobament sense bany, mínima oferta de sal i alt esgotament de crom, donat que s'han fet proves per tal d'ajustar l'oferta de crom i que s'ha observat una relació clara entre l'oferta de crom i el crom absorbit per part de la pell, però que aquesta relació no és lineal, podria ser convenient realitzar un disseny experimental per ajustar l'oferta de crom i òxid de magnesi en la formulació. Aquest ajust es podria fer tant en pells bovines com caprines.

També es podria realitzar un estudi per determinar la possible aplicació del nou procés sobre altres tipus de pell: pell ovina, pell porcina, per exemple.

-Amb la segona alternativa, el 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, també es podria ampliar l'estudi sobre pells bovines i caprines primer, realitzant un disseny experimental per ajustar l'oferta de crom i òxid de magnesi en la formulació i posteriorment, fent més proves a nivell industrial amb l'oferta de crom ajustada.

També, com amb el cas anterior, es podria fer un estudi per veure si aquest procés funciona per pells ovines, porcines, etc.

Donat que s'ha observat que amb aquest procés s'obtenen pells amb menys finura de flor, es podria estudiar de millorar el procés addicionant una mica de producte greixant (estable als àcids) abans d'afegir els àcids fòrmic i sulfoaromàtic, per protegir la flor.

-Pel què fa al tercer procés amb el taní sintètic fenol-naftalen-sulfònic dona pells més semblants a les pells adobades al vegetal que al crom, per tant, se li hauria de donar un altre ús.

També es podria intentar de millorar el procés perquè les pells no quedin crispades, preparant la pell abans d'afegir el taní sintètic perquè no reaccioni tan ràpid. Es podria provar d'afegir l'àcid fòrmic abans que el taní sintètic.

Es podria continuar l'estudi amb altres tanins sintètics auxiliars que tinguessin menys poder adobant, de forma que donessin millor tacte, més finura de flor i menys modificacions en les resistències físiques. Si s'escull un taní sintètic que sigui compatible amb el crom i funcioni en condicions anàlogues, es pot aprofitar l'esgotament mutu que pot provocar el diferent signe de les càrregues dels dos productes.