



UNIVERSITAT DE BARCELONA

U

B

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA

SISTEMES ECOLÒGICS D'ADOBAMENT AL CROM

Anna Bacardit i Dalmases

1. OBJECTIU

L'objectiu d'aquest treball és estudiar possibles canvis en els processos tradicionals de piquelat-adobament per tal de reduir el consum d'aigua, reduir la càrrega contaminant de les aigües residuals, incrementar l'eficàcia de l'ús del crom en l'adobament i alhora, reduir la generació d'aigües residuals.

Per això, primer s'estudiarà la influència de les principals variables en el procés: oferta de sal i d'àcid, per tal d'ajustar la formulació del procés. Posteriorment, s'estudiarà l'efecte de la temperatura en l'esgotament dels banys residuals procedents de l'adobament i les propietats físiques i químiques de la pell. En funció dels resultats obtinguts es realitzarà el procés a nivell industrial per tal de comprovar si el nou sistema millora de forma significativa la sostenibilitat del procés clàssic.

També es portarà a terme un estudi per millorar el procés en pells caprines.

Es completarà l'estudi comprovant que els sistemes de piquelat-adobament desenvolupats són compatibles no només amb pells depilades mitjançant un sistema reductor sinó també amb pells depilades mitjançant un sistema oxidant.

Finalment, s'estudiarà la viabilitat econòmica dels nous sistemes de piquelat-adobament desenvolupats.

2. ANTECEDENTS

El procés de piquelat-adobament contamina de forma important les aigües residuals amb clorurs, sulfats i crom trivalent, el qual, segons la legislació actual, és considerat com a substància nociva.

El piquelat s'efectua mitjançant l'addició d'una important quantitat d'àcids (1-1,5% sobre pes tripa¹) i de sals neutres (10% sobre el percentatge de bany per tal de tenir una densitat d'aproximadament 6-8°Bé) adicionades abans de l'àcid per tal d'evitar l'inflament àcid del col.lagen.

L'adobament es fa generalment al mateix bany del piquelat afegint la sal de crom (entre un 6 i 10% sobre pes tripa) amb una basificació posterior per ajustar el pH a 3,8-4,2.

En aquestes condicions, els efluents de l'adobament al crom aporten el 17% del total de residus sòlids generats i el 14% del total de residus líquids, els quals representen el 4% de la DQO² total, el 18% dels clorurs i el 28% dels sulfats. [1]

S'han realitzat molts estudis per minimitzar l'impacte mediambiental d'aquest procés. Aquests estudis es basen principalment en:

- El reciclatge del bany de piquelat-adobament.
- La substitució del crom per altres productes adobants.
- La gestió de residus cromats.
- La realització del procés d'adobament d'alt esgotament.

En quant al reciclatge dels banys de piquelat-adobament, s'ha de tenir present el problema de l'acumulació salina, la qual fa difícil aconseguir la resistència de la pell a l'ebullició, a més a més, no soluciona el problema dels clorurs abocats. [2/11]

¹ Pes tripa: pes de la pell descarnada (veure punt 3.2. Processos pel tractament de la pell).

² DQO: Demanda química d'oxigen. És un mètode per calcular el poder reductor químic de l'efluent, i per tant, la seva capacitat per destruir l'oxigen que pot contenir l'aigua.

Pel què fa a la substitució del crom per altres adobants, s'han realitzat diversos estudis amb altres productes però no s'aconsegueixen les mateixes característiques a la pell. [12/35]

Referent a la gestió dels residus cromats podem trobar que el crom residual es presenta en tres formes: aigües residuals, residus adobats i llots.

El líquid residual es pot reciclar, tant com a solució directament o bé com a licor reconstituït per precipitació del crom i recuperació per dissolució en àcid.

Els residus adobats poden presentar-se en forma de rebaixadures o virutes, que no interfereixen directament en les càrregues d'efluents. L'abocament de residus cromats a l'abocador pot ser difícil i car, i més encara si contenen crom que podria ser recuperat i reutilitzat. És possible tractar els residus cromats, tant per desnaturalització calorífica seguida d'una digestió enzimàtica o per desnaturalització i descomposició, per recuperar el crom que es pot recuperar.

La recuperació del crom dels llots produïts per barreja de tots els corrents de l'adoberia no és una opció viable, perquè el crom hi és en molt baixa concentració i està molt contaminat. Igual que pels residus adobats, l'opció normal és la seva deposició a l'abocador, amb els conseqüents problemes que això comporta. [36/46]

Per tot això, en la majoria d'estudis realitzats per millorar el procés de piquelat-adobament l'opció és realitzar adobaments d'alt esgotament.

En aquest treball s'estudiarà la millora conjunta de realitzar piquelats amb molt pocs clorurs i un adobament d'alt esgotament. L'impacte mediambiental de l'adobament al crom pot ser minimitzat controlant les següents variables: pH i temperatura finals d'adobament, quantitat de bany utilitzat i l'oferta de crom afegida al bany. [47] [48]

3. FONAMENT TEÒRIC

3.1. La pell

3.1.1. Introducció

La pell és l'estructura externa del cos dels animals i té bàsicament una funció protectora. També regula la temperatura del cos, emmagatzema substàncies grasses i protegeix el cos de l'entrada de bacteries.

La pell és una substància heterogènia, normalment coberta amb pèls o llana i formada per varies capes sobreposades. La seva qualitat i estructura histològica es diferencia d'unes espècies a altres i també en un mateix animal, segons la part de la pell que s'agafi de mostra. Aquestes diferències venen donades pels següents factors: edat, sexe, dieta, salut, la raça de l'animal, les regions de procedència i les condicions de cria dels animals. [49]

La pell acabada d'escorxar s'anomena "pell fresca" o "pell en verd". En una pell fresca es poden veure zones d'estructura diferenciada respecte al seu gruix i compacitat. Bàsicament, es poden diferenciar tres zones: el coll, el crupó i les faltes.

El crupó correspon a la part de la pell de la regió dorsal i lumbar de l'animal. És la part més homogènia, compacta i valuosa. Té un pes aproximat del 45% del total de la pell fresca.

El coll correspon a la part de la pell del coll i cap de l'animal. El seu gruix i compacitat són irregulars i d'estructura fofa. Presenta moltes arrugues i té un pes aproximat del 25% del total de la pell fresca.

Les faltes corresponen a la part de la pell que cobreix el ventre i les potes de l'animal. Són les parts més irregulars i fofes de la pell i representen un 30% del total del pes de la pell fresca.

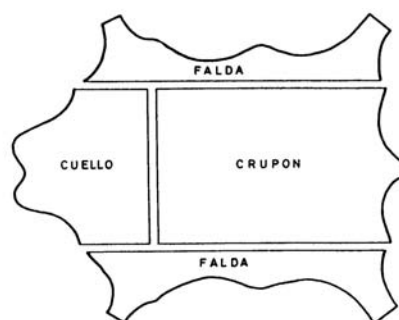


Fig. 3.1. Parts d'una pell

Font: Química Técnica de Curtición [50]

A part de tallar les pells per les faldes, coll i crupó per tal de processar-les, també es poden tallar per l'espina de manera que ens queden dues fulles. Es poden tallar només les faldes per tal d'obtenir una peça formada pel crupó sencer i el coll que s'anomena "dosset". Aquest "dosset" es pot tallar per la meitat de forma que s'obté una fulla desfaldada. O també es pot tallar el coll, i la part de la falda corresponent, el qual s'anomena avancorpi; i l'altra part que resta s'anomena decapitat.

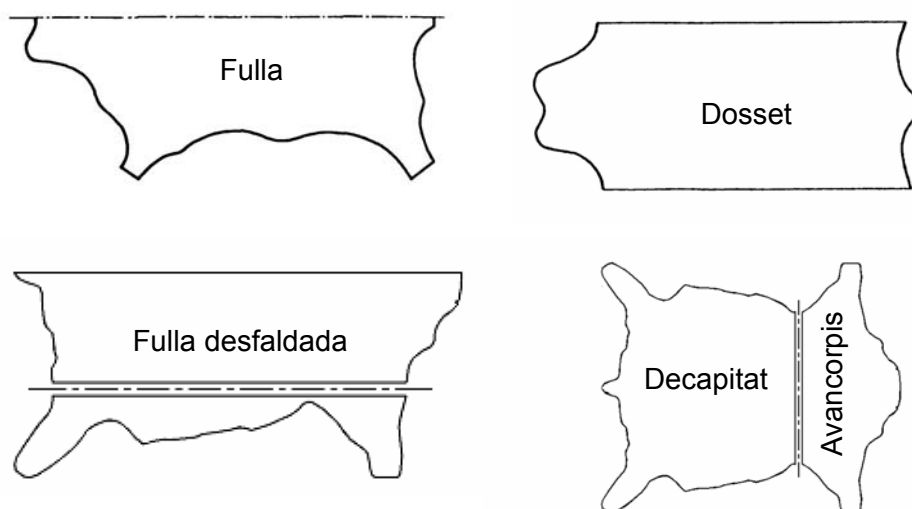


Fig. 3.2. Altres formes de tallar la pell

Font: Química Técnica de Curtición [50]

En una pell a més a més es distingeixen el costat extern de la pell que conté el pèl o la llana, que s'anomena "flor" i el costat intern de la pell que es troba tocant a la carn de l'animal que s'anomena "carn". Quan una pell es divideix en dues capes, la capa inferior s'anomena "serratge" i la superior "flor". [50]

3.1.2. Histologia

La constitució histològica d'una pell es determina efectuant talls transversals amb microtoms de congelació i examinant aquests talls mitjançant microscopis. Si s'examina la pell des de l'exterior (costat del pèl) cap a l'interior (costat de la carn), es poden distingir tres zones principals:

-L'epidermis que està formada per teixit epitelial. Conté els fol·licles pilosos i les glàndules sudoríperes que s'enfonsen profundament a la dermis. Tant l'epidermis com el pèl s'eliminen en les primeres operacions del procés d'adobament, menys en aquelles pells en què interessa conservar el pèl (per fer catifes, articles de confecció, etc.). Entre l'epidermis i la dermis s'hi troba una membrana o capa basal (també anomenada capa de Malpighi) que és una capa molt prima, sense estructura cel·lular i que forma la superfície o "gra" de la pell quan s'ha eliminat l'epidermis i dona l'aspecte característic a les pells anomenades "plena flor".

-La dermis que és la part que realment interessa a l'adober. Està formada fonamentalment per fibres d'una proteïna anomenada col·lagen, però també conté fibres elàstiques, reticulina, vasos sanguinis, nervis, cèl·lules grasses i teixit muscular.

-Teixit subcutani, també anomenat "carnassa" que s'elimina en les primeres operacions del procés d'adobament, concretament en el descarnat. Està format per fibres de col·lagen, cèl·lules grasses i fibres elàstiques. [50]

3.1.3. Química de la pell

La composició de la pell fresca està formada per un reticle de proteïnes fibroses banyades per un líquid aquós que conté proteïnes globulars, greixos i substàncies minerals i orgàniques. [49]

La composició aproximada d'una pell vacuna acabada d'escorxar és:

Aigua	64%
Proteïnes	33%
Greixos	2%
Substàncies minerals	0,5%
Altres	0,5%

Aquestes proporcions varien en funció del tipus de pell, per exemple, una pell de porc pot contenir fins a un 40% de greix sobre pes sec, una d'ovella un 30% i una de cabra un 10%.

Aproximadament el 95% de la proteïna de la pell és col.lagen.

Les proteïnes són les macromolècules més abundants a les cèl.lules i les que presenten una més gran diversitat estructural i funcional. Les proteïnes són polipèptids, és a dir, cadenes llargues d'aminoàcids (de cent a diversos milers), amb un pes molecular molt elevat.

Si es classifiquen les proteïnes segons el criteri estructural trobem les proteïnes fibroses i les globulars. Les fibroses, com és el cas del col.lagen, estan formades per cadenes polipeptídiques esteses al llarg d'un eix i les globulars tenen les cadenes polipeptídiques plegades de manera compacta que originen formes esfèriques o globulars.

Les proteïnes fibroses són molt estables, dures i insolubles en aigua i en la majoria dels dissolvents. Les cadenes polipeptídiques hi estan disposades paral.lelament, de manera que formen fibres o làmines. Es troben fonamentalment als animals i desenvolupen funcions estructurals i de protecció.

Dins d'aquest grup de proteïnes s'hi troben els col.lagens que constitueixen gairebé la tercera part de les proteïnes dels vertebrats superiors. Per tant, el col.lagen és una proteïna fibrosa que resulta relativament insoluble en aigua.

La molècula de col.lagen, anomenada també protofibreta està formada per tres cadenes polipeptídiques disposades en forma de α -hèlix i conté uns 1000 aminoàcids per cadena.

Els aminoàcids són compostos orgànics caracteritzats per presentar, com a mínim, un grup carboxílic (-COOH) i un grup amino (-NH₂).

El col.lagen està format per uns 20 aminoàcids, depenent del tipus d'animal i la seva edat, amb cadenes laterals no polars, polars, àcides i bàsiques.

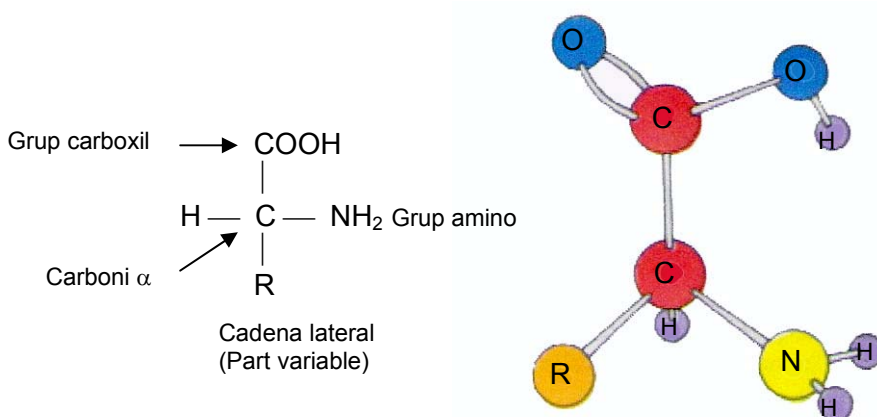
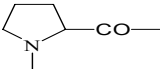



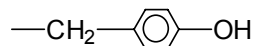
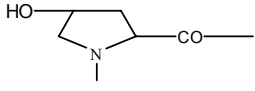
Fig. 3.3. Model estructural d'un aminoàcid
Font: Biologia [51]

La diferència que hi ha entre els vint aminoàcids és la diferència de les cadenes laterals.

a. No polars

R-	-H	-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
Aminoàcid	Glicina	Alanina	Valina	Leucina
R-	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅		-CH ₂ - 	-(CH ₂) ₂ SCH ₃
Aminoàcid	Isoleucina	Prolina	Fenilalanina	Metionina

b. Polars

R-	-CH ₂ OH	-CH(OH)CH ₃	-CH ₂ - 
Aminoàcid	Serina	Treonina	Tirosina
R-		-CH ₂ CONH ₂	-(CH ₂) ₂ CONH ₂
Aminoàcid	Hidroxiprolina	Asparagina	Glutamina

c. Amb grups àcids

R-	-CH ₂ COOH	-(CH ₂) ₂ COOH
Aminoàcid	Ác. Aspàrtic	Ác. Glutàmic

d. Amb grups bàsics

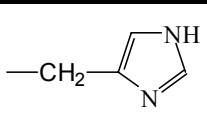
R-	$-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH} \end{array}$
Aminoàcid	Lisina	Arginina
R-		$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$
Aminoàcid	Histidina	Hidroxilisina

Fig. 3.4. Classificació dels vint aminoàcids del col.lagen
 Font: Química Tècnica de Curtició [50]

Els aminoàcids s'uneixen entre ells per formar cadenes polipeptídiques mitjançant l'enllaç peptídic. En aquest tipus d'enllaç el grup amino d'un aminoàcid cedeix un hidrogen, i el grup carboxílic d'un altre aminoàcid cedeix un grup hidroxil, els quals originaran una molècula d'aigua. Com que es tracta de dos aminoàcids, es forma un dipèptid. Els dipèptids es poden enllaçar amb d'altres aminoàcids per formar tripèptids, tetrapèptids, etc. Els pèptids que tenen fins a deu aminoàcids s'anomenen oligopèptids, i els de major nombre polipèptids. La major part de les proteïnes són polipèptids de més de cent aminoàcids.

Les cadenes polipeptídiques que formen les proteïnes presenten diversos tipus d'ordenació a l'espai. La disposició tridimensional dels aminoàcids determina la funció biològica de cada proteïna.

En el cas del col.lagen, la cadena polipeptídica presenta una estructura hèlix α , on la cadena polipeptídica es presenta enrotllada al voltant d'un cilindre imaginari. L'estructura s'estabilitza mitjançant enllaços ponts d'hidrogen entre els oxígens dels grups C=O i els hidrògens d'un grup -NH-. Els radicals es disposen cap a l'exterior de la cadena enrotllada.

Quan s'enrotllen entre sí tres cadenes polipeptídiques, d'uns 1000 aminoàcids cadascuna, formant una triple hèlix, es forma una molècula de col.lagen o protofibreta. Aquesta ordenació és estable ja que es formen unions químiques del tipus éster i enllaços de pont d'hidrogen entre cadenes veïnes.

La unió d'unes 7000-8000 protofibretes forma un fibreta. S'anomena fibra a la unió de fibretes i un feix de fibres, que té un diàmetre aproximat de 5 micres, es forma mitjançant la unió de les fibres.

Les coordinacions o enllaços dels productes adobants amb el col.lagen té lloc a la superfície de les molècules de col.lagen que formen les fibretes, entre l'adobant i les cadenes laterals dels aminoàcids del col.lagen.

Els principals grups químics que intervenen en l'adobament són:

- Hidroxílic, contingut a la serina, treosina, tirosina i hidroxiprolina.
- Àcid, contingut als àcids aspàrtic i glutàmic.
- Amida, contingut a l'aspargina i glutamina.
- Amina, contingut a la lisina, arginina, histidina i hidroxilisina.

Hi ha un lleuger excés de grups químics bàsics respecte als àcids de forma que la pell acabada d'escorxar té un pH entre 7 i 8.

El col.lagen és una substància amfòtera. Conté a les seves cadenes laterals molts grups ionitzables àcids i bàsics de forma que reacciona molt bé amb els àcids i les bases.

Els principals grups ionitzables són del tipus àcid carboxílic (-COOH), amino (-NH₂), hidroxílic (-OH) i sulfhidril (-SH). Si es canvia el pH, es trobaran en una forma o altra, definint la càrrega de la pell. Aquests grups ionitzables són els responsables de la majoria de reaccions químiques entre la pell i els productes que s'afegeixen durant el procés de fabricació de cuir.

Si treballem amb pH baixos, hi haurà més grups carregats positivament que negativament i la pell és positiva. En canvi, a pH alts, és al revés i la pell és aniònica. [50] [51]

pH del bany = 0	⁺ NH ₃ -P-COOH
pH del bany = 7-8	⁺ NH ₃ -P-COO ⁻
pH del bany = 13	NH ₂ -P-COO ⁻

3.2. Processos pel tractament de la pell

Per tal d'aconseguir transformar la pell acabada d'escorxar en un producte estable, resistent a atacs externs i poder-la fer servir per confeccionar sabates, cinturons, carteres, bosses, jaquetes, pantalons, complements, etc., s'han de realitzar els següents processos:

- Conservació de la pell en brut: hi ha diversos sistemes de conservació però els més habituals són l'assecat i el salat. Aquests dos sistemes es basen en evitar la proliferació i atac de bacteries que poden degradar la pell, mitjançant la deshidratació de la pell.
- Retall de les parts inútils de la pell: a les pells hi ha parts que no serveixen i es retallen perquè no influeixin en l'adobament, perquè hi hagi una disminució de pes i una reducció en la despesa en productes. Les parts que normalment es retallen són la cua, el cap i les potes.
- Formació de lots de fabricació de pesos de pell uniformes: s'han de formar lots de fabricació amb pells amb pesos molt semblants per facilitar el procés d'adobament.
- Treballs de “marina”
 - Remull: és la primera operació a la qual se sotmeten les pells en la fabricació i consisteix en tractar-les amb aigua dins d'una tina, molineta o bombo, per tal de netejar-les de sang, fems, proteïnes solubles, sal, etc. i tornar-les a l'estat d'hidratació que tenien quan eren pells fresques. Els productes que es fan servir en aquest procés són: tensoactius, productes basificants, sals neutres i enzims, antisèptics.

Les tines són dipòsits normalment enfonsats i construïts d'obra per realitzar els processos fins a l'adobament. Es caracteritzen per no tenir efecte mecànic sobre les pells.

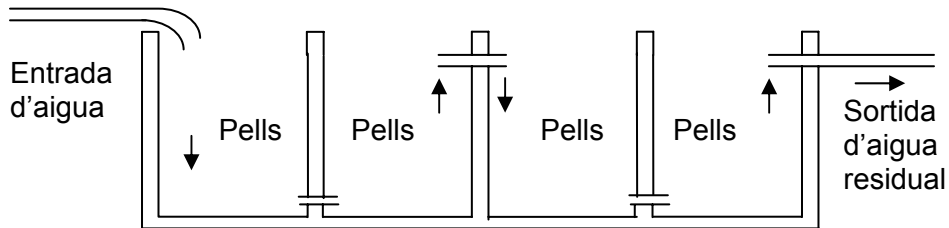


Fig. 3.5. Tren de tines
Font: Maquinaria de curtidos [52]

Les molinetes estan formades per dues parts: una cubeta i un rodet amb diverses pales. Produeixen poc efecte mecànic sobre les pells i es fan servir bàsicament per pells que conserven el pèl o la llana.

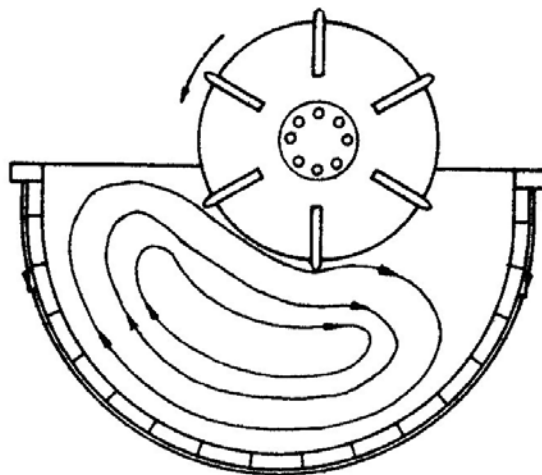


Fig. 3.6. Esquema d'una molineta
Font: Maquinaria de curtidos [52]

Els bombos són de forma cilíndrica, semblants a un tambor d'una rentadora, amb pivots al seu interior, els quals donen un fort efecte mecànic sobre les pells.



Fig. 3.7. Vista general d'un bombo
Font: Maquinaria de curtidos [52]

- Pelat-calciner: en aquesta operació s'elimina el còrium de l'epidermis amb el pèl o llana i es produeix un afluiament de l'estructura fibrosa del col·lagen per preparar-la adequadament pels processos d'adobat. Els mètodes utilitzats per afluiar el pèl són del tipus químic o enzimàtic i en la majoria d'ells s'aprofita l'escassa resistència de les proteïnes de la capa basal de l'epidermis en front dels enzims i als àlcalis o sulfurs. Avui en dia es realitza el pelat amb immunització del pèl per contaminar menys degut a l'alta DQO produïda per la dissolució del pèl i es fan pelats oxidatius amb H_2O_2 .

- Descarnat-dividit: el descarnat és una operació mecànica que serveix per netejar la pell eliminant el teixit subcutani i adipós. Aquests teixits s'han d'eliminar en les primeres etapes de la fabricació per facilitar la penetració dels productes químics aplicats en fases posteriors i tenir un gruix el més regular possible.



Fig. 3.8. Màquina de descarnar
Font: Maquinaria de curtidos [52]

El dividit és una operació mecànica que serveix per seccionar la pell per obtenir el costat flor més prim per facilitar les operacions químiques posteriors. L'altra part de pell que queda s'anomena serratge i es pot fer servir per obtenir gelatina o bé per acabar-lo en les operacions d'adobat i obtenir articles d'una certa qualitat.



Fig. 3.9. Màquina de dividir
Font: Catàleg de Rizzi

- Desencalcinament-rendit: és l'operació que serveix per eliminar la calç i els productes alcalins de l'interior de la pell. A més a més, serveix per afluixar i produir una lleugera peptidització de l'estructura del col·lagen al mateix temps que es produeix una neteja de la pell de restes d'epidermis, pèl i greix. Per efectuar el desencalcinament es fan servir productes solubles amb els àlcalis com poden ser el sulfat amònic, el bisulfit o metabisulfit sòdic, àcid làctic o qualsevol àcid orgànic dicarboxílic i l'àcid clorhídric. Aquests compostos s'eliminen mitjançant rentats amb aigua. Per efectuar el rendit s'utilitzen enzims proteolítics.
- Desgreixatge: és una operació optativa per pells que contenen molt greix. Si la pell conté molt greix, dificulta la penetració dels productes químics, dificulta la reacció, es produeixen taques fosques de greix, etc. El desgreixatge només es realitza en pells ovines que són les que tenen més greix, en les pells de vacú no hi ha necessitat de realitzar-lo. Per fer el desgreixatge s'utilitzen tensoactius i dissolvents.
- Piquelat: en aquesta operació es tracta la pell amb productes àcids per eliminar totalment els productes alcalins de dins la pell, per parar l'acció enzimàtica del rendit i per preparar la pell per l'adobament. Per tal d'evitar l'inflament àcid que es pot produir en la pell s'ha de fer en un bany salí. Els àcids que es fan servir majoritàriament són l'àcid fòrmic i l'àcid sulfúric.

- Adobament: és el procés que serveix per estabilitzar el col·lagen i donar una resistència a la temperatura superior a la que té en estat natural. L'adobament es pot fer amb productes inorgànics (crom, alumini i zirconi) o amb productes orgànics (extractes vegetals, aldehids, sintans). El tipus d'adobament més usual és amb sals de crom amb una basificació posterior que es pot realitzar amb diferents productes: carbonat sòdic, formiat sòdic, carbonat càlcic i/o òxid de magnesi.
- Repòs: una vegada realitzat l'adobament, s'han de posar les pells sobre un cavallet durant 24-48 hores per que acabin de reaccionar els productes.
- Escórrer: després del repòs, les pells contenen molta aigua i per poder rebaixar correctament s'han d'escórrer per reduir la seva humitat.



Fig. 3.10. Màquina d'escórrer
Font: Elaboració pròpia

- Rebaixar: serveix per igualar el gruix de la pell adobada i deixar-la definitivament a un gruix determinat depenent de l'article al qual va destinada la pell (empenya de calçat, napa de confecció, tapisseria, etc.)

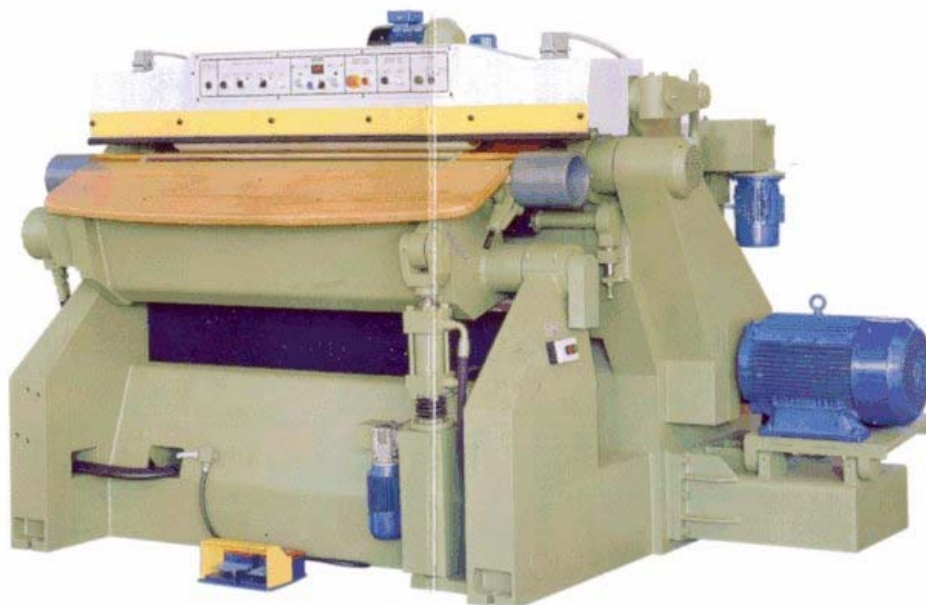


Fig. 3.11. Màquina de rebaixar
Font: Maquinaria de curtidos [52]

- Post-adobament
 - Neutralitzat: aquesta operació serveix per eliminar l'excés d'àcid sulfúric que procedeix del piquelat o bé que s'ha produït durant l'adobament amb l'addició de sals de crom. Aquesta operació eleva el pH de la pell i disminueix la càrrega positiva, i això facilitarà la penetració dels productes aniònics en les operacions de readobament, tintura i greixatge. Els productes que es fan servir en el neutralitzat són el bicarbonat sòdic o amònic, format sòdic o càlcic, carbonat sòdic i productes sintètics neutralitzants que acostumen a ser derivats de l'àcid naftalensulfònic.

- Readobament: és el tractament de la pell amb un o més productes adobants per modificar certes propietats de la pell en funció de l'article que es vol fabricar com poden ser: el tacte, la plenitud, la fermesa, modificar l'aspecte de la flor, millorar la igualació de la tintura, millorar les resistències, etc.
- Tintura: és el procés en el qual es dóna color a la pell.
- Greixatge: es fa per lubricar les fibres de la pell per obtenir una pell que no es trenqui a l'assecar-la i obtenir una pell amb un tacte més suau i flexible.
- Escórrer i repassar: per eliminar aigua de la pell, obtenir una pell plana i sense arrugues i per guanyar superfície.
- Assecat: aquesta operació es realitza per evaporar l'aigua que contenen les pells. Hi ha diversos sistemes per assecar les pells, però un dels més habituals és l'assecador de pinces. Amb el pinçat, a més a més d'assecar les pells permet obtenir pells més planes i augmentar una mica la superfície de cada pell.

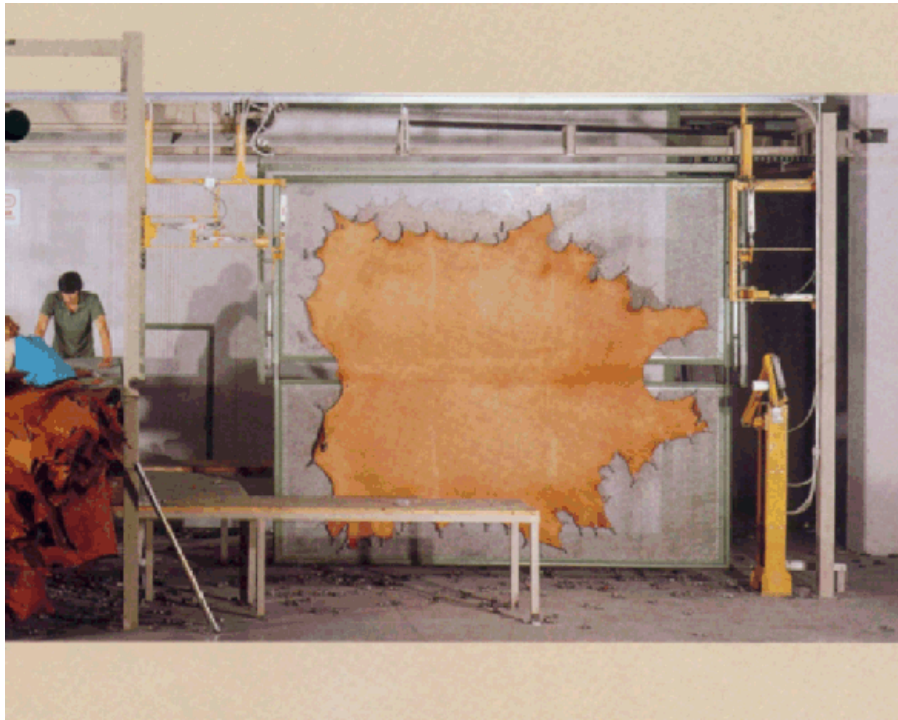


Fig. 3.12. Assecador de pinces

Font: Maquinaria de curtidos [52]

- Operacions mecàniques: una vegada s'han assecat les pells, s'han de condicionar, estovar i que quedin el més planes possible. Les pells es retallen i de vegades s'esmerilen pel costat flor per eliminar els defectes superficials.

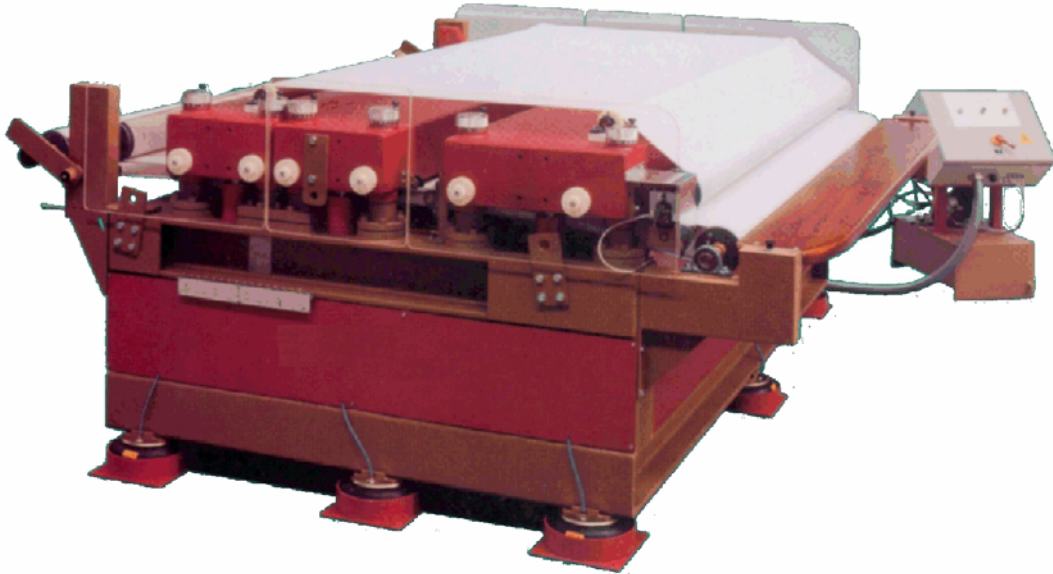


Fig. 3.13. Màquina d'estovar
Font: Maquinaria de curtidos [52]

- Acabats

És un conjunt d'operacions i tractaments de superfície que serveixen per embellir les pells, perquè siguin més resistents i per protegir-les de la brutícia i humitat. El procés es realitza bàsicament, aplicant diferents capes de productes, deixant-les assecar i planxant-les, per tal de formar una pel·lícula sobre la pell.

3.3. Procés de piquelat-adobament de la pell

3.3.1. Piquelat

El piquelat atura definitivament l'acció dels enzims del rendit i prepara la pell per a l'adobament posterior. L'operació es basa en el tractament de les pells amb solucions salines i àcides en el mateix bany.

Al final del piquelat la pell queda amb un pH entre 2 i 3.5. Aquest grau d'acidesa inflaria la pell per òsmosi i obstaculitzaria l'entrada de productes. Això es pot evitar mitjançant l'addició de sal.

Les sals que s'utilitzen són:

- Clorur sòdic que és el més utilitzat pel seu preu. Dóna pells menys plenes però amb bona finura.
- Sulfat sòdic que té un efecte pseudo-adobant. Dóna pells més plenes i armades. A més a més, augmenta l'absorció de sal de crom en l'adobat.
- Clorur i sulfat amònic. Són sals més cares, però són útils si hi ha problemes de penetració. Donen pells poc plenes.
- Formiat sòdic i càlcic. Donen pells menys dures, més fines i amb una bona distribució de l'adobant mineral.
- Polifosfats. Ajuden a aconseguir pells amb bona fermesa de flor, pell plana i tacte armat.

Si en el piquelat es posa massa sal, la pell queda flàccida i prima degut a què la pressió osmòtica de la sal provoca una major deshidratació de la fibra; això porta a què a l'hora d'adobar, s'absorbeixi menys crom i la pell quedi menys plena.

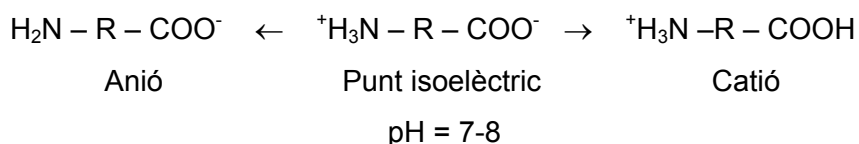
L'àcid afegit al piquelat acidifica la pell i evita que a l'afegir la sal de crom per adobar es basifiqui ràpidament i reaccioni fixant-se i precipitant sobre les capes externes, produint-s'hi un sobreadobament i dificultant la penetració de l'adobant cap a l'interior de la pell.

Segons l'efecte buscat i el tipus de pell que es treballi, es pot variar el tipus d'àcid utilitzat en el piquelat. Els àcids més utilitzats són:

- Àcid sulfúric. Té un cert efecte emmascarant sobre la sal de crom afegida posteriorment. Amb aquest àcid pot haver-hi problemes de penetració si s'utilitza sol, per això normalment es fa servir amb àcid fòrmic.
- Àcid fòrmic. És un àcid més feble, és reductor i penetra molt bé a l'estructura del col·lagen perquè és monovalent i es fixa poc. Emmascara les sals de crom i tendeix a donar pells toves. Si en el piquelat s'afegeix primer l'àcid fòrmic abans de l'àcid sulfúric, millora la penetració i regula millor el pH.
- Àcid clorhídric. No té efecte emmascarant sobre la sal de crom i per tant la pell absorbeix menys crom que quan s'utilitzen altres àcids. Les pells queden més primes.

El gran nombre de grups carregats elèctricament en el col·lagen, fa que aquest es comporti com un polielectrolit, és a dir, com una molècula amb càrregues positives i negatives.

El col·lagen a baixos pH es comporta com un catió, i a pH alts com un anió.



Els principals grups ionitzables són del tipus carboxílic (-COOH), amino (-NH₂), hidroxílic (-OH) i sulfhidril (-SH). Segons quin sigui el pH estaran en una forma o altra, definint la càrrega de la pell.

Aquests grups ionitzables són els responsables de la majoria de reaccions químiques entre la pell i els productes adobants i altres productes que s'afegeixen en el procés.

Partint del punt isoelèctric, si baixem el pH per addició d'àcid (H₃O⁺), hi ha més grups carregats positivament que negativament i la pell és positiva.

En la regió alcalina passa a l'inrevés. Els grups carregats positivament són neutralitzats per l'addició de productes bàsics (OH^-) i llavors hi ha més grups carregats negativament, i la pell és negativa.

Hi ha dos tipus d'inflament: el liotròpic i l'osmòtic.

L'inflament liotròpic el produeixen algunes sals neutres que provoquen la ruptura de ponts d'hidrogen entre cadenes polipeptídiques, afeblint l'estructura interna del col·lagen. Aquest inflament pot arribar a ser irreversible en part i produeix una certa solubilització de la pell.

L'inflament osmòtic es produeix quan la pell se submergeix en banys que contenen àcids o bases minerals a dissolucions compreses entre 0.1 i 1 M, en absència de sals neutres. En aquest cas, si la pell es neutralitza i es renta, la pell es torna a desinflar i es creu que els ponts d'hidrogen trencats es tornen a formar. A més a més no es produeix solubilització de la pell.

L'acció de la pressió osmòtica varia en funció del pH.

Partint del punt isoelèctric, si es disminueix el pH per addició d'àcid, els grups carboxílics perden la seva càrrega, mentre els grups amínics romanen carregats positivament.

D'aquesta manera, al ser neutralitzats els grups carboxílics, es comencen a desenvolupar forces repulsives entre sí, degut a l'excés de càrregues positives dels grups amínics de les cadenes veïnes. Aquestes forces repulsives són la base de l'inflament àcid.

En la regió alcalina, els grups amínics són neutralitzats per l'addició d'àlcali i llavors, romanen els grups carboxílics carregats negativament, creant també forces repulsives, que són la base de l'inflament. [53]

L'inflament àcid és més accentuat que en la zona alcalina, degut a què els grups carboxílics estan descarregats només en un petit marge de pH, en el qual els grups amínics estan carregats, tenint un màxim inflament a $\text{pH} = 3,5$.

A pH molt baix (0,5 – 2,0) la concentració de ions és tan alta, que condueix a un desinflament parcial.

En condicions alcalines els grups amínics estan descarregats només a pH extremadament alts, al voltant de 13.

La capacitat d'una sal per prevenir l'inflament, en dissolucions d'àcids forts, està en relació directa amb la concentració de la sal i la seva dissociació en ions. Concentracions de 4% de clorur sòdic (sobre pes de pell tripa) produeixen una inhibició total de l'inflament; encara que en la pràctica industrial s'acostuma a utilitzar un 6% com a mesura de precaució.

La capacitat d'impedir l'inflament d'una sal a una concentració determinada depèn del tipus d'àcid utilitzat.

El grau d'inflament dels àcids orgànics febles, depèn de la constant de dissociació. En molts casos és possible utilitzar concentracions més baixes de sal per aquests àcids que les que es necessiten per àcids forts.

En el cas de pells piquelades amb àcid sulfúric i/o fòrmic, la corba que es produeix és la que es pot veure en la següent gràfica:

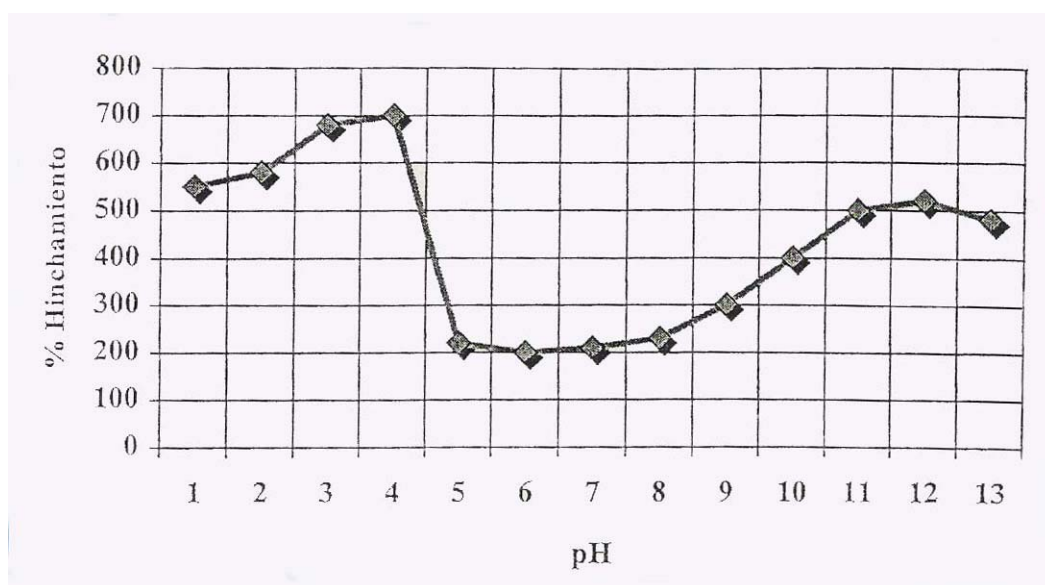


Fig. 3.14. Corba d'inflament a diferents pH

Font: Reducción de la salinidad en el proceso de piquel-curtición [53]

L'addició de clorur sòdic en solució (Na^+Cl^-) fa que per efecte osmòtic el clorur passi de la solució (és a dir, del bany) a la pell neutralitzant les càrregues positives dels grups amínics (NH_3^+), evitant l'inflament.

Per poder fer un bon piquelat s'ha de controlar:

- La concentració de sal: si la densitat del bany és baixa (inferior a 5 °Bé) es produeix l'inflament àcid i si és massa alta s'obtenen pells amb menys tacte, més planes i primes. Per això, normalment es treballa amb densitats entre 6 i 7 °Bé.
- La concentració d'àcid: l'àcid dissol substància pell, depenent entre altres factors de la temperatura i de la concentració de sal. Tal com es pot veure en la gràfica següent, la pèrdua de substància augmenta fins al 3% d'oferta d'àcid sulfúric, punt en el qual es produeix una estabilització. Normalment es treballa amb una oferta d'àcid sulfúric entre el 1-1.5% respecte el pes tripa.

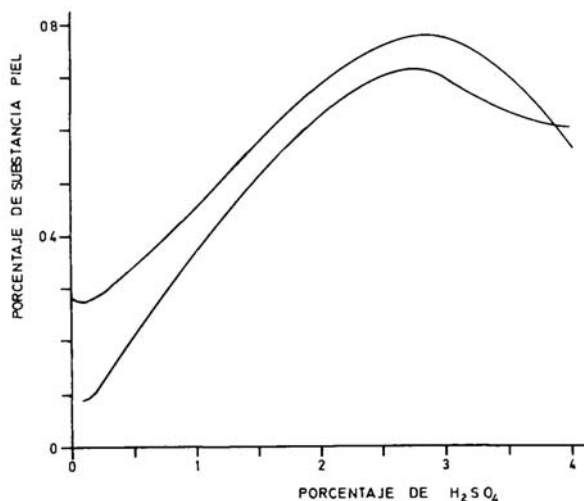


Fig. 3.15. Pèrdua del percentatge de substància pell segons la quantitat d'àcid

Font: Química Técnica de Curtición [50]

- La temperatura: La reacció de neutralització és exotèrmica i provoca la hidròlisi del col·lagen. Per tant, és convenient que la temperatura del bany no superi els 25°C per evitar una excessiva pèrdua de substància pell, tal com es pot veure en la figura següent:

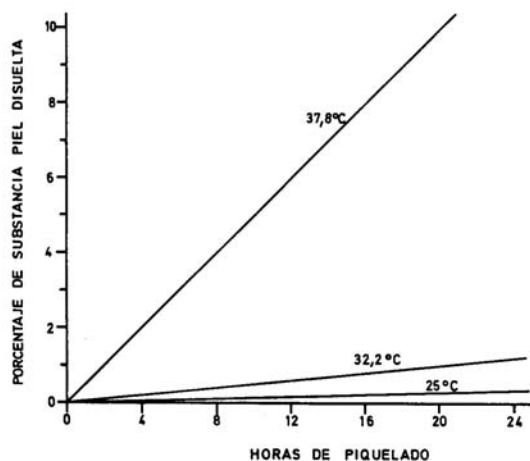


Fig. 3.16. Percentatge de pèrdua de substància pell segons la temperatura del bany
Font: Química Técnica de Curtición [50]

Un dels mètodes clàssics de realitzar el piquelat és el següent:

Piquelat:	
100%	Aigua a 18-22°C
7%	Sal (Ajustant a 6-7°Bé)
	Rodar 15 minuts.
0.5%	Àcid fòrmic
	Rodar 30 minuts.
0.7%	Àcid sulfúric
	Rodar 90 minuts.
	Controlar el pH i la penetració.

Taula 3.1. Un dels mètodes clàssics de realitzar el piquelat [50] [53]

3.3.2. Adobament

3.3.2.1. Generalitats

En aquesta etapa del procés, la pell es tracta amb agents minerals, vegetals o sintètics que actuen sobre les fibres de col·lagen de la pell i generen una estabilització de la matèria. L'acció d'aquests agents també impedeix la putrefacció posterior de la pell, a l'hora que la converteix en un suport base més adequat perquè les operacions següents puguin fer l'efecte que els correspon.

L'objectiu final és assolir una pell apta per a la seva comercialització, més o menys flexible, amb el color que calgui i amb les característiques físiques necessàries.

En funció de l'article final, s'adoba la pell amb l'agent més adient per obtenir les prestacions més adequades. Els adobaments mixtes amb combinació de diferents productes adobants són molt habituals.

L'adobament amb sals de crom és el mètode més àmpliament adoptat, fins a un 80% de la producció mundial, per la seva facilitat i versatilitat d'operació a més del conjunt de propietats que ajuda a obtenir, tals com durabilitat, elevada resistència hidrotèrmica, tacte i plenitud adequats i bones propietats tintorials.

Actualment es troben al mercat diversos tipus de sals de crom de diferent basicitat que es comercialitzen en forma de licors de crom o bé en estat sòlid. Entre les més utilitzades destaquen els sulfats bàsics de crom.

El sulfat bàsic de crom s'obté a partir del dicromat sòdic que es redueix a crom trivalent en medi àcid utilitzant com a reductor productes orgànics com glucosa, midó, glicerina, o productes inorgànics com anhídrid sulfurós, bisulfits, sulfits i tiosulfats. Segons el tipus de reducció, s'obtidran productes amb diferents característiques.

Els sulfats de crom sòlids que utilitzen els adobers són sals bàsiques de crom que contenen sulfat sòdic. Aquestes sals es presenten com a partícules de color verdós, contenen un 22-27% d'òxid de crom i tenen una basicitat entre 33 i 52°Sch. Existeixen també sals de crom autobasificants que porten incorporat el producte basificant i tenen una basicitat de fins a 66°Sch. [50] [54] [55]

3.3.2.2. Química de la sal de crom

El Cr^{3+} té la següent distribució electrònica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$. Té una gran tendència a formar complexos amb un índex de coordinació sis, ja que els dos orbitals buits 3d s'hibriden amb el 4s i amb els tres 4p per formar sis orbitals híbrids idèntics. Les direccions d'enllaç estan dirigides cap als vèrtexs d'un octaedre regular, en el qual l'àtom de crom trivalent està situat al centre.

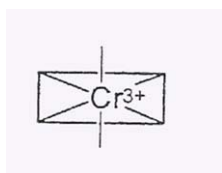


Fig. 3.17. Enllaços del crom
Font: Química Tècnica de Curtició [50]

En solució aquosa el crom trivalent es troba associat a sis molècules d'aigua, formant el ió $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:

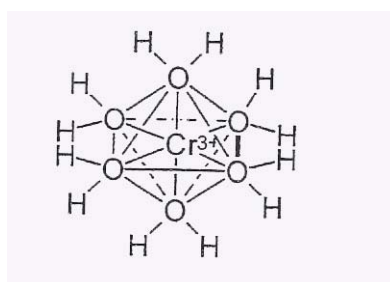
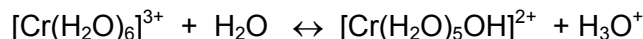


Fig. 3.18. Crom en solució aquosa
Font: Química Tècnica de Curtició [50]

Les solucions aquoses de crom trivalent són àcides degut a la següent reacció:



Enllaçats amb el crom hi pot haver en comptes d'aigua, altres grups que fan variar la càrrega del complex de crom (pot tenir càrrega neutra, aniònica o catiònica).

A continuació es donen algunes definicions per entendre millor el comportament de les sals de crom:

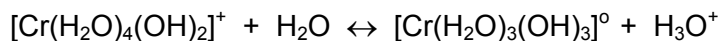
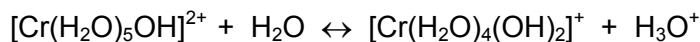
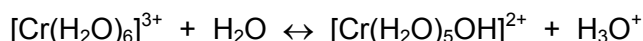
- **Basicitat:** La basicitat d'un complex de crom es defineix com el percentatge del total de valències primàries de l'àtom de crom que estan ocupades per grups hidroxil. La basicitat es pot expressar en graus alemanys, en percentatge o en graus Schorlenmeyer.

Quan l'àtom de crom no té cap grup OH (bàsic) es diu que la seva basicitat és nul·la. La basicitat del 100% serà quan les tres valències estan ocupades per grups hidroxil.

FÓRMULA	° ALEMANYS	% BASICITAT	°SCHORLENMEYER
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0	0	0
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}]^{2+}$	4/12	33.33	33.33
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	8/12	66.66	66.66
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$	12/12	100	100

Taula 3.2. Basicitat d'un complex de crom
Font: Química Tècnica de Tenería [49]

- **Hidròlisi:** Les sals de crom trivalent dissoltes en aigua presenten una hidròlisi àcida. Per determinar-ho es comprova el pH d'una solució d'una sal de crom. Les reaccions que es donen són les següents:

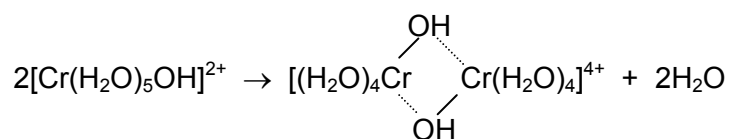


A l'afegir un àlcali, a una solució de sal de crom, es neutralitza l'àcid format per hidròlisi i s'afavoreix la formació de compostos bàsics, desplaçant l'equilibri cap a la dreta.

A l'afegir un àcid, l'equilibri es desplaçarà cap a l'esquerra ja que es neutralitzen els grups hidroxílics de les sals bàsiques.

Els principals factors que influeixen en la hidròlisi són: la concentració de la sal de crom, la temperatura i el temps. Al diluir una solució de sal de crom s'afavoreix la hidròlisi ja que la concentració dels productes disminueix.

- **Olificació:** consisteix en què les molècules bàsiques de crom es condensen entre sí per formar agregats moleculars de major tamany. Poden tenir lloc reaccions com:



En aquestes reaccions varia el nombre d'àtoms de crom de cada molècula, però no la seva basicitat.

Els grups hidroxils units a un sol àtom de crom a l'afegir-hi un àcid es neutralitzen fàcilment, tot i estar a temperatura ambient. En canvi, els grups hidroxil olificats, és a dir, coordinats amb dos àtoms de crom a la vegada, tenen més estabilitat enfront dels àcids. Per tant, no reaccionen amb els àcids a temperatura ambient, tot i que, sí que ho fan portant-los a ebullició.

A l'augmentar la concentració de la sal de crom s'afavoreix el nombre de xocs entre les molècules de crom i d'aquesta manera es facilita l'olificació. A l'augmentar la temperatura s'augmenta la velocitat de reacció i per tant, s'afavoreix l'olificació. D'altra banda també faciliten l'olificació el temps, ja que les reaccions no són instantànies, i la basicitat, ja que com més bàsiques siguin les sals de crom més grups hidroxil tindran i per tant, més probabilitat de reacció.

- **Oxalació:** Les solucions amb sals de crom olificades evolucionen, ja sigui per envelliment o per ebullició i donen solucions més àcides. Aquest fet indica que s'ha produït una nova reacció i que s'han format uns nous compostos. Aquestes reaccions consisteixen en què dels grups hidroxils olificats s'eliminen ions hidrogen i l'àtom d'oxigen queda unit als dos àtoms de crom.
- **Emmascarament:** una característica destacada de l'àtom de crom trivalent és la seva gran tendència a la formació de complexos. L'àtom de crom es coordina amb molècules i ions que donen electrons tals com poden ser les molècules d'aigua, els grups hidroxil, els sulfats, etc. Els emmascarants són aquells grups que es coordinen amb el complex de crom. A l'afegir a una solució de sal de crom un agent emmascarant existeix una competitivitat entre aquest i les altres substàncies presents en la solució, per ocupar els punts de coordinació de l'àtom de crom. Els grups que tenen menor capacitat emmascarant són substituïts per aquells que es coordinen amb més força.

Els complexos de crom emmascarats presenten una major estabilitat enfront dels àlcalis. Per obtenir la precipitació d'una sal de crom emmascarada serà necessari afegir més àlcali que si la sal de crom no estigués emmascarada i per tant la precipitació es donarà a valors de pH més alts. A l'emascarar amb gran quantitat d'anions de fort poder emmascarant pot passar que a l'afegir un àlcali la sal de crom no precipiti. Això és degut a que estan ocupades la majoria de posicions de coordinació de l'àtom de crom i no es puguin formar sals suficientment bàsiques per què tingui lloc la precipitació. [49] [50]

3.3.2.3. Teories sobre la fixació del crom

És necessari aconseguir que el producte adobant reaccioni amb els grups aniònics i/o catiònics lliures en les cadenes laterals de les fibres del col·lagen per tal d'estabilitzar la molècula. A més a més, ha de poder reaccionar amb la cadena de col·lagen, substituint ponts d'hidrogen i altres lligants naturals de la proteïna fibrosa, de manera que en la substitució s'anul·li la possibilitat de què, en el moment de l'assecat de la pell, es tornin a formar les unions naturals.

Els agents adobants han de ser bifuncionals perquè puguin reaccionar en diferents cadenes del col·lagen al mateix moment i donar més estabilitat a la molècula. També han de tenir una mida de molècula adequada per poder arribar als grups funcionals de diferents cadenes de col·lagen. Si la molècula és molt gran no pot introduir-se a la microestructura del col·lagen. És necessari que els enllaços que es formin entre la proteïna col·lagen i els agents adobants siguin covalents perquè siguin irreversibles i resistents a la hidròlisi.

El col·lagen conté diversos grups funcionals. Els principals són els grups hidroxílics (-OH), amino (-NH₂), carboxil (-COOH) i amídic (-CONH₂), que es troben a les cadenes transversals i principals, existint múltiples possibilitats d'unió amb les sals de crom. [56]

Es poden unir per:

- Enllaços iònics o electrostàtics entre ions de càrrega oposada.
- Forces de Van de Waals.
- Enllaços per ponts d'hidrogen.
- Enllaços coordinats relacionats amb grups capaços de cedir parells electrònics.

Es poden trobar diferents teories de la fixació de la sal de crom a la pell, que han anat evolucionant al llarg del temps:

- **Teoria de l'absorció:** Procter i Knapp [57] van dir que l'adobament consisteix en recobrir les fibres de col·lagen amb derivats del producte adobant. Gustavson [58] va treballar amb perclorats de crom molt bàsics i emmascarats i deia que aquests s'uneixen als grups peptídics de les cadenes principals del col·lagen per un tipus de fixació no iònica.

Aquesta teoria no dona una explicació satisfactòria del mecanisme principal de l'adobament al crom, ni explica el fet que la pell adobada al crom, si es neutralitza en excés, perd les seves propietats característiques. Es creu que l'adobament al crom no és només una deposició de les sals de crom sobre les fibres de col·lagen de la pell.

- **Teoria de valències residuals:** Cobb i Hunt [59] van considerar que el crom es fixa a la pell mitjançant forces de valències residuals i que no intervenen els grups iònics. Cockbain [60] va dir que els compostos de crom bàsics es fixen per enllaços tipus pont d'hidrogen als grups carboxílics de les cadenes laterals. En aquests tipus d'enllaços intervenen els grups hidroxílics dels compostos bàsics de crom. Aquesta teoria però, també es pot refusar ja que es troben molts exemples on s'utilitzen diversos extractes vegetals i d'alumini que tenen com a resultat una acció adobant molt reduïda. S'ha comprovat que la seva acció adobant es deu a forces de valència residual i a enllaços de pont d'hidrogen. Aquests adobaments no són rendibles perquè no augmenten l'estabilitat hidrotèrmica de la pell. També es troben diversos autors que han fet proves variant el contingut de sal, la concentració i la basicitat dels licors de crom, i s'ha vist que aquests paràmetres afecten sobre la fixació del crom.
- **Teoria de la formació d'enllaços salins:** Wilson [61] va proposar que les sals de crom formaven enllaços transversals salins amb els grups iònics del col·lagen. Els grups àcids de la proteïna es combinaven amb les sals de crom per formar sals monoàcides, diàcides i triàcides. Més tard, Wilson [61] va refusar aquesta teoria i va recolzar la formació d'enllaços per coordinació. S'ha demostrat que si el col·lagen és tractat amb elevades concentracions de sulfat amònic o carbonat sòdic i es determina la temperatura de contracció

s'arriba a valors que s'aproximen a 100°C. Es creu que aquest fet es deu a la formació d'enllaços transversals pels ions bivalents sulfats i carbonats amb els grups amínics del col·lagen carregats positivament. El mateix tractament amb clorurs i nitrats, dos compostos monovalents que no tenen la possibilitat de formar enllaços transversals, no proporcionen al col·lagen estabilitat tèrmica. Per tant, això vol dir que les sals han de ser bivalents per què puguin reaccionar amb diferents punts alhora i estabilitzar millor la proteïna, i també que, els enllaços transversals amb sals com sulfats o carbonats són un possible mecanisme de la reacció de fixació. També pot ser que es formin enllaços electrostàtics estables amb els anions de la solució, degut a què els cations del col·lagen són solubles en aigua, i la pròpia fibra insoluble.

- **Coordinació amb els àtoms de nitrogen:** en un moment determinat, Wilson [61] va pensar que l'efecte predominant en l'adobament al crom en l'interval de pH=2-4 consistia en la combinació dels grups amino del col·lagen amb els complexes de crom catiónics. Aquesta idea es va veure reforçada quan van demostrar que la pell desaminada fixa menor quantitat de crom. Per contra, Gustavson [58] va dir que en l'adobament amb crom aniònic, els complexes de crom es coordinen amb els grups amino de la proteïna, i que els complexes de crom aniònics poden estar directament units a la proteïna o a altres complexes catiónics del crom a través d'enllaços de pont d'hidrogen.

Per refusar o confirmar aquests arguments, hi ha molts treballs que demostren que en les condicions d'adobament al crom, els grups amino no es coordinen amb els àtoms de crom. Existeix la possibilitat de què en aquests casos els grups amino formin enllaços electrostàtics en solució amb els complexes de crom bàsic que siguin polivalents negatius, però en cap cas serà aquest el mecanisme de la reacció de fixació del crom. Per tant, queden refusades aquestes teories. El que se'n pot extreure, és que és cert que els grups amino intervenen en algun grau en la fixació del crom.

- **Formació de ponts entre grups amino i carboxílics:** Bowes [62] va acceptar la idea que el grup carboxílic es coordinava amb el complex de crom i que aquest posteriorment es coordinava amb el grup amino. Sykes [63] va estudiar la fixació de crom i la temperatura de contracció de les pells que havien estat acetilades i esterificades demostrant que l'estabilitat tèrmica depenia del crom fixat als grups carboxílics lliures, degut a què la fixació del crom no es veia disminuïda. Es pot dir que, la petita quantitat de crom fixada a altres grups no contribueix de forma considerable a l'estabilitat tèrmica del col·lagen ja que són enllaços per pont d'hidrogen o forces de valència residual. Tot i així, existeix la possibilitat que hi hagin enllaços salins en solució que sí contribueixin a l'estabilitat tèrmica. Els grups bàsics del col·lagen, després de l'adobament, queden lliures i absorbeixen àcid, la qual cosa és un indicatiu que aquests grups no estan coordinats a les sals de crom. Es pot dir que durant un adobament normal de crom, els grups amino no es coordinen amb les sals de crom.
- **Coordinació dels grups hidroxílics i peptídics:** Gustavson [58] va creure raonable que els grups hidroxílics i amínics del col·lagen participin com a centres de coordinació de reaccions secundàries amb les sals de crom. Sykes [63] va comprovar que el crom fixat sobre el col·lagen acetilat no augmenta l'estabilitat tèrmica de la pell i va dir que per aquest motiu el crom no pot estar coordinat. Tal com s'ha indicat, certs perclorats de crom bàsics es fixen sobre el col·lagen esterificat, la qual cosa sembla indicar que formen un tipus d'enllaços no iònics, que perfectament poden ser sobre enllaços peptídics.
- **Coordinació amb els grups carboxílics:** Gustavson [58] va dir que els complexos de crom es coordinen amb els grups carboxílics de les cadenes laterals de les molècules de col·lagen. A l'adobar amb sals de crom el col·lagen esterificat, que té grups carboxílics bloquejats, es redueix considerablement la quantitat de crom fixat per la pell tant si les sals de crom són catióniques com aniòniques. En l'adobament al crom amb pell normal els àtoms de crom es coordinen amb els grups carboxílics que es troben carregats negativament però no reaccionen amb els grups carboxílics que

estan sense ionitzar. Com passa amb la majoria de reaccions d'emascament la temperatura afavoreix la coordinació dels àtoms de crom amb els grups carboxílics ionitzats.

- **Formació de ponts entre grups carboxílics:** l'elevada estabilitat tèrmica que presenta la pell adobada al crom sembla indicar que s'han format enllaços transversals entre les cadenes de col·lagen properes enllaçades entre sí per molècules de sals de crom bàsiques, la qual cosa proporciona una major estabilitat a la proteïna. La pell adobada al crom és poc sensible als reactius que inflen o dispersen al col·lagen, la qual cosa recolza el fet que l'estabilització de la seva estructura és per la formació d'enllaços transversals. Les cadenes principals estan entrelaçades en espiral i unides entre elles per ponts d'hidrogen; les seves cadenes laterals es projecten unes cap a les altres arribant a formar unions salines entre els grups àcids i bàsics. [49]
- **Enllaços de crom al col·lagen:** Gustavson va dir que probablement la gran estabilitat tèrmica que proporciona l'adobament al crom a l'estructura del col·lagen es deu a la formació d'enllaços per coordinació dels àtoms de crom amb els grups carboxílics de les cadenes laterals de dues cadenes proteïques properes. Els agregats moleculars de crom poden unir-se per coordinació a un sol grup carboxílic, per tant, contribuint menys a l'estabilitat tèrmica del col·lagen. Com els agregats moleculars del crom són ions que tenen càrrega elèctrica i bastants grups hidroxílics, s'uneixen al col·lagen per enllaços salins, per forces de valència residual i per ponts d'hidrogen al mateix temps. Gustavson va dir que el mecanisme principal de fixació al crom és la coordinació entre el crom i els grups carboxílics de les cadenes laterals del col·lagen, perquè aquestes reaccions són les úniques que fan augmentar notablement la temperatura de contracció de la pell, que és el paràmetre que ens indica l'efectivitat de la reacció de fixació. Per altra banda, totes les altres reaccions que es porten a terme són secundàries perquè es troben unides per ponts d'hidrogen o bé per altres mecanismes de reacció febles que no tenen gaire efecte en l'estabilitat de l'estructura del col·lagen.

Aquestes intervenen en la reacció de fixació del crom però no fan que la temperatura de contracció augmenti gaire. [49]

- **Teoria de A. Covington:** Covington [64] va creure que l'adobament al crom és una de les millors tècniques utilitzades per adobar, ja que és una de les tècniques capaces d'eleva la temperatura de contracció del col·lagen per sobre els 100°C. A partir d'algunes observacions, es veu que, si el col·lagen és adobat amb crom (III), i clorit o hipoclorit de la forma convencional, la temperatura de contracció arriba a uns 80-85°C; d'altra banda, s'observa que adobant amb crom i sulfats la temperatura de contracció arriba a uns 120°C. Covington va confirmar que fent un rentat rigorós de la pell adobada amb crom i sulfats de la forma corrent, es redueix aquesta temperatura fins al límit més baix, i que simplement afegint sulfat sòdic al bany es restaura l'alta temperatura de contracció. Per aquest fet, va concloure que els ions moleculars del crom només tenen un efecte moderat en la temperatura de contracció. Al contrari d'altres agents adobants minerals, la introducció de reaccions febles del ió sulfat produeix un efecte en la temperatura de contracció fent que augmenti l'estabilitat hidrotèrmica.

Covington va creure que l'efecte d'adobament al crom no havia de ser considerat com una reacció única d'adobament, sinó que el considera com la combinació dels efectes dels ions i els contra ions de crom. Així, es pot millorar l'adobament al crom manipulant la classe i quantitat de contra ions.

Covington va estudiar el paper dels sulfats en el mecanisme d'adobament al crom. Va creure que el paper del ió sulfat en el mecanisme d'adobament al crom podia ser:

- Una unió amb un catió del crom.
- Una unió amb els grups amino protonats del col·lagen.
- Un lligant al complex del crom.

L'associació simple d'anions amb els centres catiónics del col·lagen sembla que no afecta a l'estabilitat, perquè és un lligant feble i s'hidrolitza ràpidament fora del complex en solució química.

La presència de sulfat en els complexos de crom lligats al col·lagen va ser estudiada mitjançant una àmplia anàlisi de raigs X d'estructura fina (EXAFS). Aquesta tècnica analítica avançada es basa en l'absorció d'un espectre de raigs X provinents d'una font de sincrotron (accelerador de partícules) amb un blanc, en aquest cas, el crom. Mitjançant un programa informàtic es genera un espectre d'absorció que es compara amb la informació i la coincidència confirma l'estructura següent:

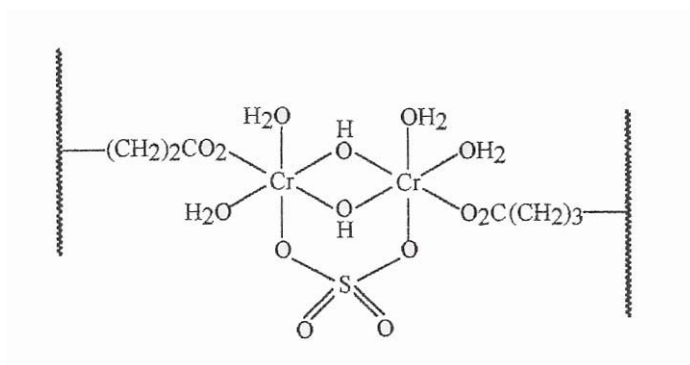


Fig. 3.19. Crom enllaçat al col·lagen
Font: Chrome tanning [64]

En el cas del col·lagen adobat, introduint un àtom de sulfat al complexe es produeix un espectre teòric totalment diferent a la informació experimental, amb la qual cosa es conclou que els sulfats no són detectablement a prop dels àtoms de crom al complexe iònic.

En solució química, els sulfats actuen com estructurants i tenen un efecte positiu en l'estabilitat del col·lagen cru, de tal forma que poden ser considerats com un efecte adobant feble. També s'ha demostrat que un component de l'estabilitat del col·lagen cru, és la presència d'una pantalla protectora d'aigua supramolecular que envolta la triple hèlix.

Covington va donar per vàlid el paper del sulfat com estabilitzant del col·lagen i també en l'adobament al crom, contribuint a l'efecte estabilitzant l'aigua supramolecular. [64]

3.3.2.4. Factors que regulen l'adobament al crom

- Característiques de la pell piquelada:

La penetració depèn de l'espai interfibrilar, ja que des del punt de vista macroscòpic tant les fibres de la pell com les sals de crom són neutres. La fixació depèn del pH. A pH = 1, els grups carboxílics de les cadenes laterals de col·lagen estan molt poc ionitzats i es fixa poc crom. En canvi, al voltant de pH = 3.5, el 50% dels grups estan en forma -COO^- i es fixa més crom. [50]

- Efecte mecànic:

La reacció dels productes químics a través de la secció transversal del substracte depèn de l'acció mecànica; doblegant la matèria primera, el licor entra i surt de la matriu fibrosa, principalment per compressió. La velocitat a la qual això passa depèn de la velocitat d'agitació, que és la velocitat del bombo que al seu torn determina la velocitat perifèrica, i de la relació entre el bany i la càrrega.

Per un bombo de diàmetre D , en metres, existeix una velocitat de rotació crítica N_{crit} , en rev/min, a la qual el contingut es manté adherit a la paret interna del recipient per força centrípeta; sota aquestes condicions el contingut no rep cap acció mecànica. Es pot demostrar que:

$$N_{\text{crit}} * D = 42.7$$

Per obtenir una acció mecànica òptima, la velocitat hauria de ser al voltant dels dos terços de la velocitat crítica, és a dir:

$$N * D = 28$$

Optimitzant l'efecte mecànic, mantenint la qualitat de la pell, no s'incrementarà l'eficàcia del procés d'adobat. Però maximitzant la velocitat de penetració del crom, es maximitza el temps disponible per incrementar la reactivitat del sistema per afectar a la fixació. [47]

- Volum del bany:

Sobre aquest punt s'han de tenir en compte dos fets:

- L'acció que la dilució exerceix sobre la hidròlisi de les sals adobants.
- La reactivitat d'aquestes sals adobants.

Els adobaments realitzats amb un volum de bany elevat no només disminueixen la fixació del crom, sinó que aquesta és irregular. Al diluir, augmenta la hidròlisi de les sals de crom formant-se grups més bàsics. Això fa augmentar la basicitat del complex de crom i per tant la seva astringència i la seva reactivitat cap als grups carboxílics del col·lagen.

L'augment de l'astringència (reactivitat) del licor adobant incideix desfavorablement en la difusió del complex de crom cap a l'interior de la pell, i suposarà una irregular distribució del crom al seu interior. [65]

- Concentració:

Encara que l'efecte mecànic és la principal forma de transport del crom (o qualsevol altre producte químic) al substracte, la difusió també juga el seu paper. La velocitat de difusió depèn bàsicament de la concentració, com més gran sigui la concentració del bany, més gran serà la velocitat de penetració del crom a través de l'estructura fibrosa.

L'eficàcia de l'adobament es veu afectada per la concentració ja que hi ha una influència directa en la cinètica; la velocitat de fixació del crom depèn de la concentració de la solució, és a dir, que a mesura que es redueix la concentració es redueix la velocitat de la reacció.

La cinètica és complicada perquè l'adobament és una reacció heterogènia, però s'ha demostrat que la velocitat és directament proporcional a la concentració de crom. [47]

- Temperatura:

L'augment de la temperatura provoca en les solucions bàsiques de crom un increment de la protòlisi. Es formen hidroxicompostos que s'estabilitzen per ells mateixos ja que dos d'aquests hidroxicompostos s'uneixen entre sí mitjançant un enllaç coordinat doble (efecte d'olificació). L'augment de la temperatura afavoreix la formació de complexos aniònics i no iònics, incrementa la velocitat de difusió dels complexos, i incrementa la velocitat de reacció del crom amb el col·lagen. Però l'augment de temperatura al començament de l'adobament és negatiu ja que es produiria un excés d'astringència. L'augment de temperatura és beneficiós quan part dels complexos de crom es troben difosos a l'interior de la pell. [65]

- Temps:

Com qualsevol altra reacció química, l'adobament és un sistema en equilibri, per tant, períodes de procés llargs comporten una major quantitat de crom fixat al col·lagen. [47]

- Oferta de crom:

Estudis del model de reacció entre els ions carboxilat i crom han demostrat que el pas lent, el pas determinant de la velocitat, és un reordenament del parell complexe-ió; sota condicions on hi és en excés de 50 vegades respecte a la concentració de crom, la velocitat de reacció és de primer ordre en crom i independent de la concentració del lligant. És una informació útil al començar a entendre la cinètica de la reacció d'adobament al crom. El col·lagen sec conté un mol de grups carboxils per kilogram, per tant un kilogram de pell encalcinada conté al voltant de 0.2 mols de grups carboxil, el rendiment dels quals a pH = 4 és de 0.1 mols de grups carboxil. L'oferta típica de crom és d'un 2% Cr₂O₃. Per tant l'oferta per un kilogram de pell encalcinada és de 0.9-1.4 mols de complexos de crom.

L'equació de velocitat real serà en funció de les concentracions de crom i de carboxilats, és a dir, la velocitat dependrà de la concentració de crom i de la disponibilitat de punts de reacció carboxilat.

Si es redueix l'oferta de crom, el nombre de punts de reacció disponibles per unitat de crom ofertat s'incrementa; això significa que la velocitat de reacció referida al crom augmenta. El mateix efecte passa si s'incrementa el nombre de grups carboxil del col·lagen.

Tal com es mostra en la figura següent, l'eficàcia de l'adobament, expressada com la relació entre el contingut de crom de la pell i l'oferta de crom, depèn de l'oferta de crom.

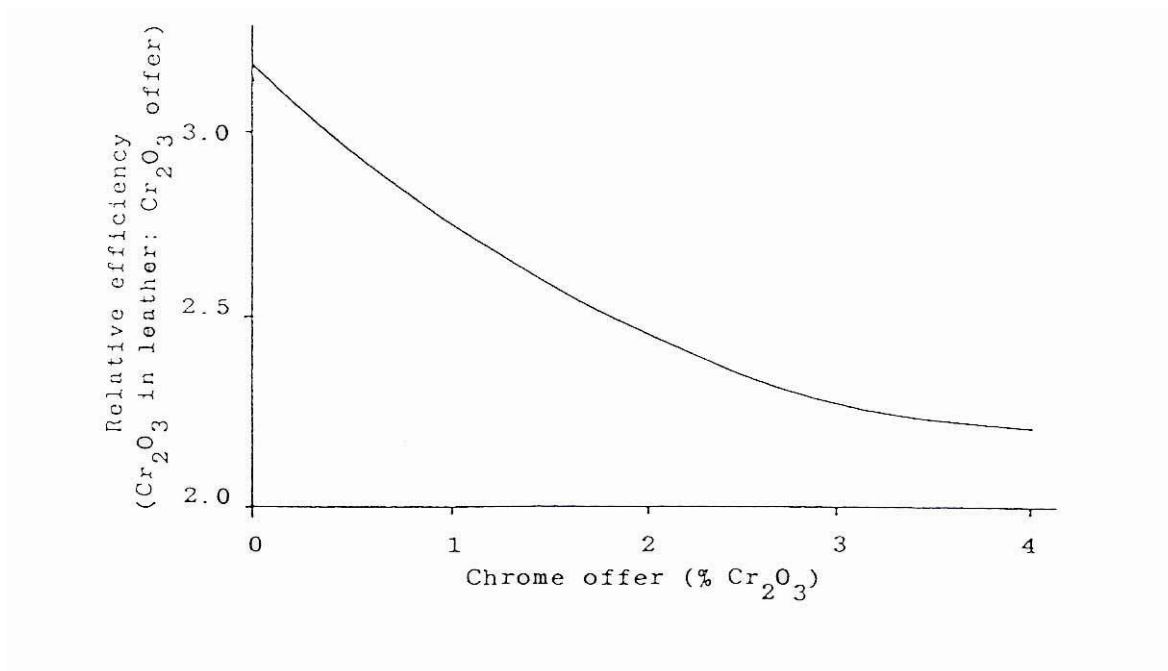


Fig. 3.20. Eficàcia de l'adobament en funció de l'oferta de crom
Font: Gestión del cromo [47]

A l'incrementar l'oferta de crom, la proporció de l'oferta que es fixa al col·lagen disminueix.

Si s'expressa l'efectivitat de l'adobament com l'augment en la temperatura de contracció per unitat de crom enllaçat, es veu que si l'oferta de crom incrementa, la temperatura de contracció també augmentarà, tal com es pot veure en la figura següent:

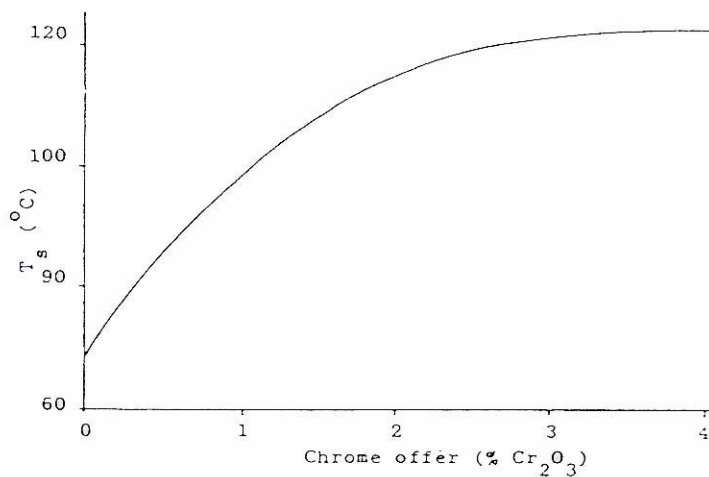


Fig. 3.21. Efecte de l'oferta de crom en la temperatura de contracció
Font: Gestión del cromo [47]

I si l'oferta de crom incrementa, la quantitat de crom fixat també augmenta.

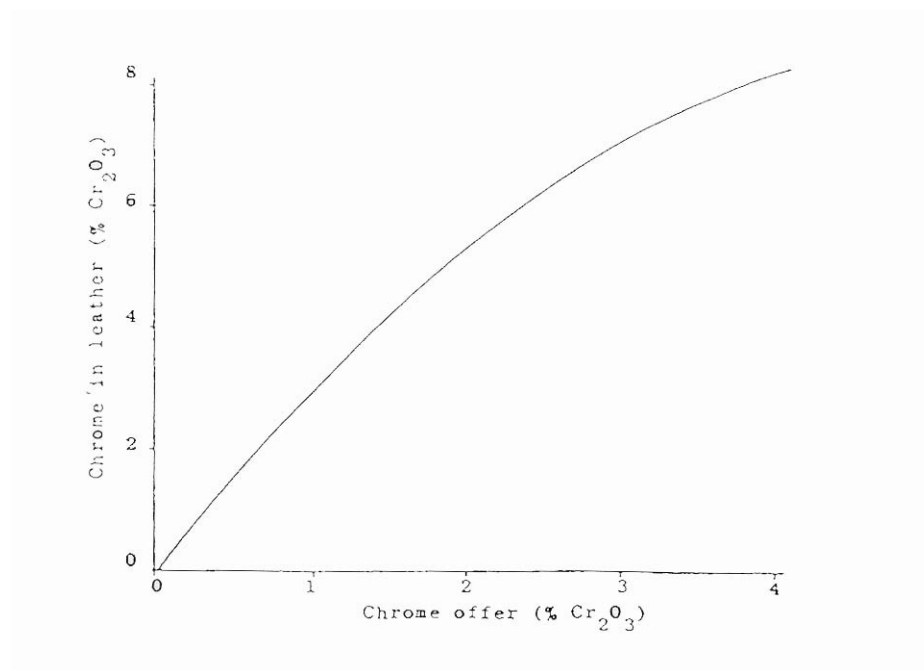


Fig. 3. 22. Efecte de l'oferta de crom en el contingut de crom a la pell
Font: Gestión del cromo [47]

L'increment de la temperatura de contracció que s'obté del crom enllaçat amb el col·lagen depèn de la quantitat de crom enllaçat; l'augment de la temperatura de contracció per percentatge de crom enllaçat depèn d'aquesta quantitat de crom. És major quan el contingut en crom és del 0.7% Cr_2O_3 però a continguts de crom superiors, el crom és menys efectiu per augmentar la temperatura de contracció. [47]

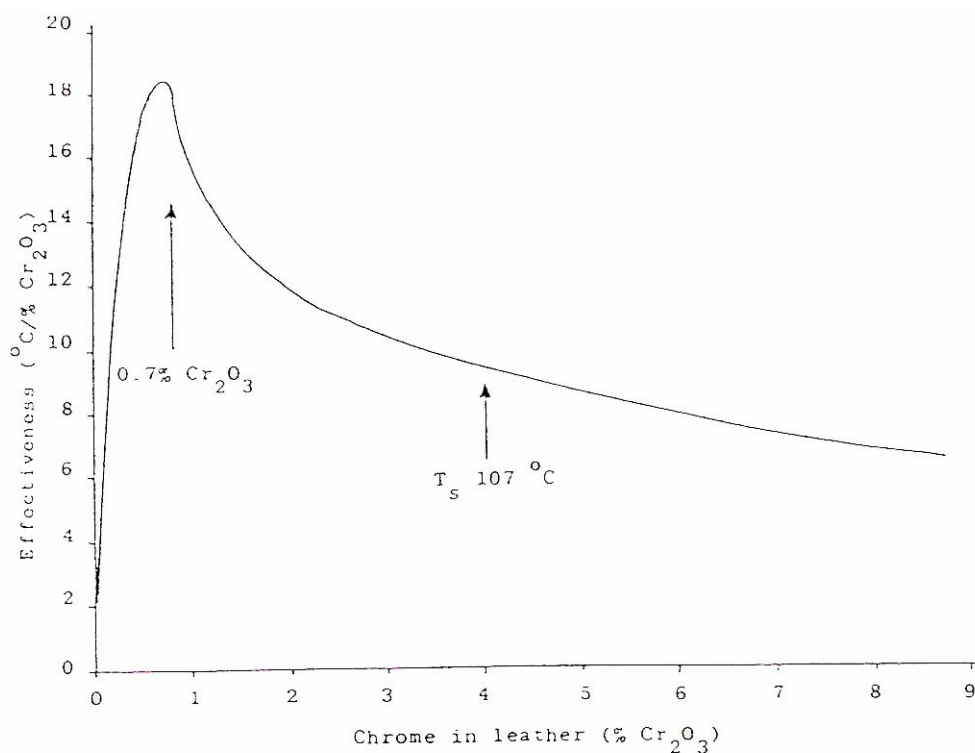


Fig. 3.23. Efectivitat de l'adobament en funció del contingut de crom retingut a la pell
Font: Gestión del cromo [47]

- pH:

La fixació del crom pel col·lagen es produeix i s'accelera a l'augmentar la basicitat del complex de crom. L'elevació del pH ha de ser lenta i amb la major regularitat possible. Sota condicions constants, un pH superior no només dóna una fixació de crom més eficient, sinó també més efectiva; és a dir, que a pH més alt hi ha un augment major de la temperatura de contracció per unitat de crom enllaçat, tal com es mostra en les gràfiques següents:

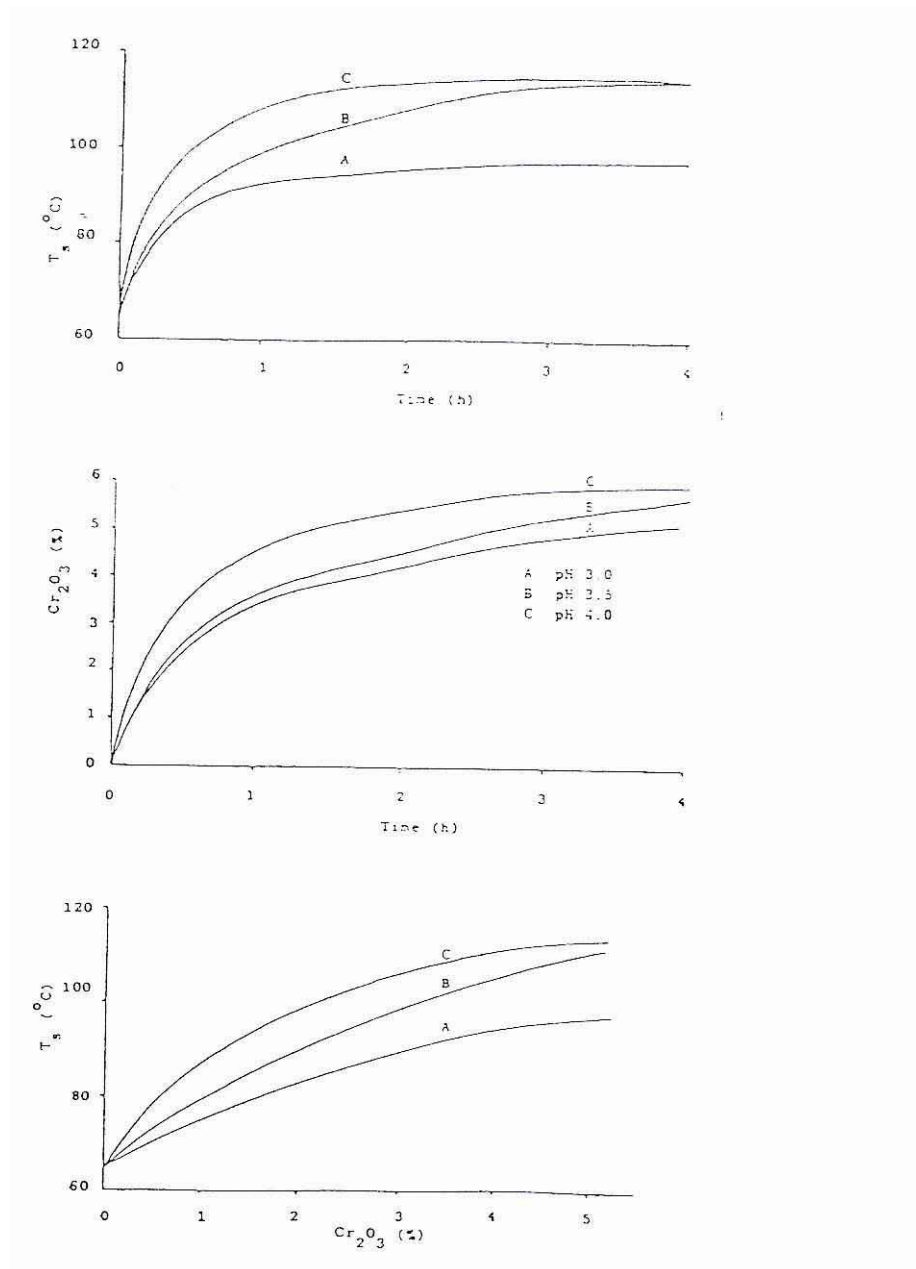


Fig. 3.24. Efecte de l'adobament en la temperatura de contracció i el contingut de crom
 Font: Gestión del cromo [47]

- Emmascarament de les sals de crom:

Se sap que existeix la presència d'agents emmascarants a l'inici dels processos d'adobament al crom, com per exemple l'àcid fòrmic, i que aquest reacciona amb el crom beneficiosament.

L'emascarament redueix la reactivitat de les espècies de crom per què el producte emmascarant bloqueja els punts reactius del crom, abans que es puguin formar els complexos de crom i això comporta una millor penetració. [64]

3.4. Influència del piquelat-adobament en la contaminació de les aigües residuals

3.4.1. Introducció

En totes les operacions que s'han de seguir per a la fabricació de la pell, tant en la fase prèvia, de conservació i neteja, com en els diferents estadis i processos d'adobament, es generen corrents residuals que arriben al medi en forma d'aigües residuals, residus sòlids i líquids, emissions atmosfèriques i olors.

L'adobament de la pell s'aconsegueix amb diverses operacions de treball que s'executen de forma discontinua. El procés a seguir és variable entre les diferents empreses del sector i també dins d'una mateixa empresa, tenint en compte que es pot fer més d'un article final.

D'aquesta manera si no es disposa com a mínim d'un sistema de pretractament amb homogeneïtzació, els abocaments són discontinus qualitativament i quantitativa, segons la dimensió de la fàbrica i del seu procés productiu.

Ateses totes aquestes consideracions, es fa molt difícil donar valors de consums d'aigua així com de la càrrega contaminant abocada. Això no obstant, es considera que el consum total d'aigua coincideix bàsicament amb el cabal abocat.

A títol orientatiu es té que:

-Per a pells bovines, el consum d'aigua oscil·la entre 17-35 m³/t de pell fresca salada segons s'efectuï l'adobament vegetal o l'adobament al crom i l'article final.

-Per a pells ovines, el consum d'aigua oscil·la entre els 100-330 L/pell.

PELLS BOVINES					
Paràmetre	Ribera	Adobament	Resta humit	Acabats	Total
Consum aigua (m ³ /t)	12-20	1-3	4-10	0-2	17-35
DQO (kg/t)	120-160	10-20	15-40	0-10	145-230
MES (kg/t)	70-120	5-10	10-20	0-5	85-155
Cr ³⁺ (kg/t)	-	2-5	1-2	-	3-7
Sulfurs (kg/t)	4-9	-	-	-	4-9
NTK* (kg/t)	9-13	-	1-2	-	10-15
Clorurs (kg/t)	120-200	50-60	5-10	-	175-270
Sulfats (kg/t)	5-20	30-50	10-40	-	45-110

PELLS OVINES					
Consum aigua (L/pell)	65-200	20-70	20-50	0-10	105-330
DQO (g/pell)	250-350	50-250	70-120	0-5	370-725
MES (g/pell)	150-300	15-30	10-20	0-2	175-352
Cr ³⁺ (g/pell)	-	8-12	1-3	-	9-15
Sulfurs (g/pell)	6-10	-	-	-	6-10
NTK* (g/pell)	15-30	4-10	2-4	-	21-44
Clorurs (g/pell)	150-300	40-200	20-40	-	210-540
Sulfats (g/pell)	5-15	30-70	10-40	-	45-125

*NTK: Nitrogen Total Kjeldhal

Taula 3.3. Aigües residuals (Any 1999)

Font: Prevenció de la contaminació en el sector de l'adobament de la pell [54]

PELLS BOVINES						
Paràmetre (%)	Remull	Pelat-calciner	Desencalc.-rendit	Piquelat-adobam.	Resta adob.	Total
DBO ₅	10	70	3	2	15	100
DQO	15	55	3	2	25	100
SS*	5	55	1	2	37	100
Salinitat	60	3	7	22	8	100
Toxicitat	-	75	-	25	-	100
Crom	-	-	-	70	30	100
Sulfur	-	92	8	-	-	100
Nitrogen	5	60	30	-	5	100

*Sòlids en suspensió

Taula 3.4. Càrregues contaminants en % (Any 2001)

Font: Prevenció de la contaminació en el sector de l'adobament de la pell [54]

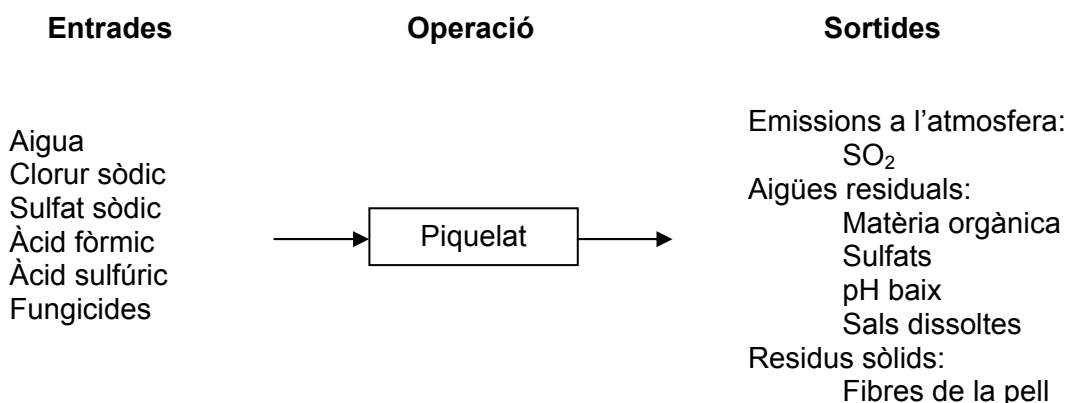
Els valors recollits són senzillament ordres de magnitud i no reflexen els valors de cap adoberia en concret, però són els que les autoritats i estudiosos fan servir com a línies generals representatives d'aquesta activitat.

Es fa evident que la major part del crom residual no fixat és degut a l'adobament amb crom.

Cal parar atenció també que el conjunt d'operacions de piquelat i adobament contribueixen de manera significativa a la salinitat. [54] [66]

3.4.2. Efecte del piquelat en la contaminació

Tal com s'ha dit en punts anteriors, els productes més emprats per fer el piquelat són l'àcid fòrmic, l'àcid sulfúric i el clorur sòdic.



Els clorurs són molt solubles per la qual cosa durant el tractament depurador de les aigües no s'afecten, i fins i tot es poden incrementar pels productes de depuració. Per això els trobarem totalment en l'abocament depurat.

La contribució a la salinitat de l'operació de piquelat és significativa i té el seu origen en:

- Sals neutres per evitar l'inflament àcid (equilibri de membrana de Donan).
- Àcids addicionats per preparar la pell per l'adobament, fonamentalment fòrmic i sulfúric.

Les sals neutres passen pràcticament sense modificació a l'abocament final, sobretot els clorurs, mentre que els àcids poden patir reaccions (el fòrmic passa a formiat i el sulfúric a sulfat).

La salinitat de les aigües genera inconvenients en la seva utilització pel reg, degut a què es va generant una progressiva salinització del sòl. Aquesta

salinització afecta a l'absorció hídrica, ja que disminueix el potencial osmòtic de l'aigua del sòl. El resultat és una disminució del rendiment del cultiu relacionada amb el total de les sals presents.

En quant al seu posterior ús industrial, la progressiva salinització dels pous i de l'aigua superficial obliga a realitzar instal·lacions amb importants inversions i elevats costos de manteniment per eliminar aquesta salinitat.

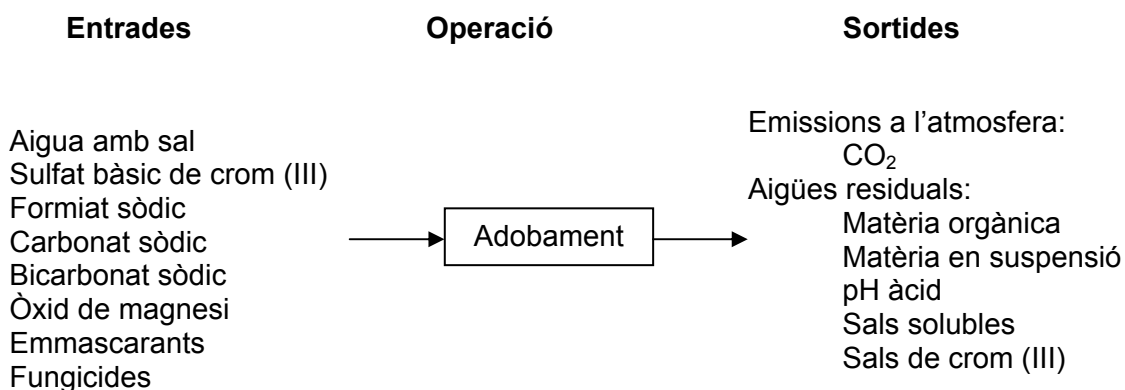
Altres efectes de la salinitat en qualsevol dels processos industrials són que poden causar corrosions, incrustacions, o interferir en l'estabilitat d'altres components.

En referència a l'ús domèstic els elevats nivells de salinitat a part que resulten desagradables al paladar, les altes concentracions registrades en els últims anys se situen fora dels límits sanitaris vigents.

L'efecte de la salinitat a les EDARS produeix una disminució en els rendiments dels processos biològics. En elevades concentracions salines, els microorganismes romanen en estat de plasmòlisi i finalment moren. [54] [66] [67]

3.4.3. Efecte de l'adobament en la contaminació

El balanç d'entrades i sortides en l'operació de l'adobament és el següent:



L'ús de crom a la indústria de l'adobament segueix sent un tema controvertit a causa de la persistència i possible toxicitat que presenten les seves diverses formes químiques. La forma d'ús més freqüent a la indústria de l'adobament és el crom trivalent, amb una toxicitat molt menor que el crom hexavalent. El crom trivalent es troba habitualment precipitat directament en la dissolució i el seu potencial per convertir-se en formes més tòxiques és relativament baix. Els efectes adversos del crom depenen del seu estat químic. S'han observat diversos efectes en els éssers humans, la vida aquàtica i les plantes terrestres. Això és degut a la seva capacitat per passar d'un medi a un altre. [54] [68]

3.4.4. Opcions per prevenir la contaminació

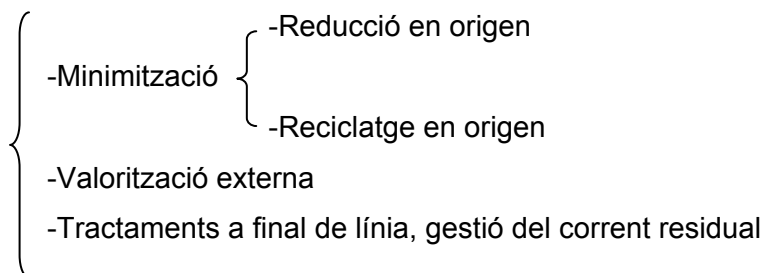
Per tal de millorar el comportament mediambiental de les adoberies s'han d'aconseguir els següents objectius:

- Reduir el consum d'aigua.
- Reduir la salinitat de les aigües residuals.
- Reduir la generació d'aigües residuals.
- Recuperar i/o reciclar els materials refusats.
- Incrementar l'eficiència de l'ús de productes químics.
- Substituir les matèries primeres tòxiques.
- Reduir les emissions tòxiques a l'atmosfera.
- Valoritzar el subproducte.

Sovint, aquests objectius es relacionen entre sí i el fet d'aconseguir-ne un pot suposar, automàticament, la realització de la resta.

A part de les millores ambientals que s'aconsegueixin, la implantació d'una política de prevenció de la contaminació repercuteix en una disminució del cost de la gestió ambiental, el disseny de les instal·lacions de tractament dels corrents residuals amb un correcte dimensionament, la millora de la imatge i l'aportació d'un grau superior de protecció de la salut de les persones.

Les mesures de millora que es proposen es classifiquen en els següents nivells d'actuació:



- Minimització

-La reducció en origen es basa en evitar o disminuir els corrents residuals, o el seu grau de perillositat per a l'entorn, abans que s'hagin generat per mitjà de modificacions en el procés de fabricació, el canvi de materials i l'aplicació de Bones Pràctiques. En molts casos, la reducció en origen comporta un estalvi de matèries primeres i, en conseqüència, també beneficis econòmics.

- a) Reducció en origen mitjançant canvis de procediment. Els canvis de procediment són les modificacions que s'apliquen a les operacions bàsiques de producció d'una adoberia. La idea és reduir les matèries primeres, el consum d'aigua i energia, i la generació de corrents residuals amb l'aplicació de nous processos.
- b) Reducció en origen mitjançant la substitució de materials. Consisteix en utilitzar productes químics menys contaminants en detriment d'aquells que tenen un elevat potencial contaminant o característiques tòxiques.
- c) Reducció en origen mitjançant Bones Pràctiques ambientals. Les Bones Pràctiques ambientals són el conjunt de formes correctes d'actuació del personal, i de gestió i control de les activitats industrials que afavoreixen la minimització dels corrents residuals. Exemples de Bones Pràctiques ambientals són una bona gestió de les compres i de l'estoc, un bon manteniment preventiu i un bon control de les variables de procés. L'avantatge d'adoptar Bones Pràctiques ambientals, és que, en general, poden dur-se a terme amb molt poc cost i amb un retorn ràpid de la inversió. A més, es considera que és una de les formes de minimització de residus, aigües residuals i emissions més efectives.

Normalment, el cost que suposa el canvi de productes químics és inferior al d'abocar els tòxics contaminants des d'unes instal·lacions de descàrrega a un tractament a final de línia. Tot i així, és necessari avaluar els productes químics per assegurar que no se substitueixi un problema de contaminació per un altre. A més, els adobers han de tenir en compte que qualsevol substitució química pot influir en la qualitat final del producte, positivament o negativament.

-Reciclatge en origen. Una vegada s'han esgotat les mesures viables de reducció en origen es considera, com a segona opció, el reciclatge en origen. Això vol dir, la reutilització del corrent residual que inevitablement s'hagi produït, dins del mateix procés o establiment que l'hagi generat. La recuperació de materials ajuda a reduir tant els nivells de contaminació com els costos de producció. En funció del procediment, es recuperaran diferents productes químics per tornar-los a fer servir durant el procés, com passa amb el reciclatge de crom o de licors del piquelat.

- Valorització externa. Una altra possibilitat per disminuir la contaminació és la reutilització dels corrents residuals d'adobament en altres cadenes industrials complementàries. Aquesta opció es basa en recollir els residus generats per les adoberies i reciclar-los com a matèria primera per fabricar nous productes en una altra indústria.
- Tractaments a final de línia. Gestió del corrent residual. Consisteix en el tractament dels corrents residuals, aigües avall del procés productiu que els ha generat, generalment dins del mateix establiment industrial on té lloc el procés, amb l'objectiu de condicionar-los per al seu abocament.

El quadre següent esquematitza les mesures de prevenció ambiental explicades:

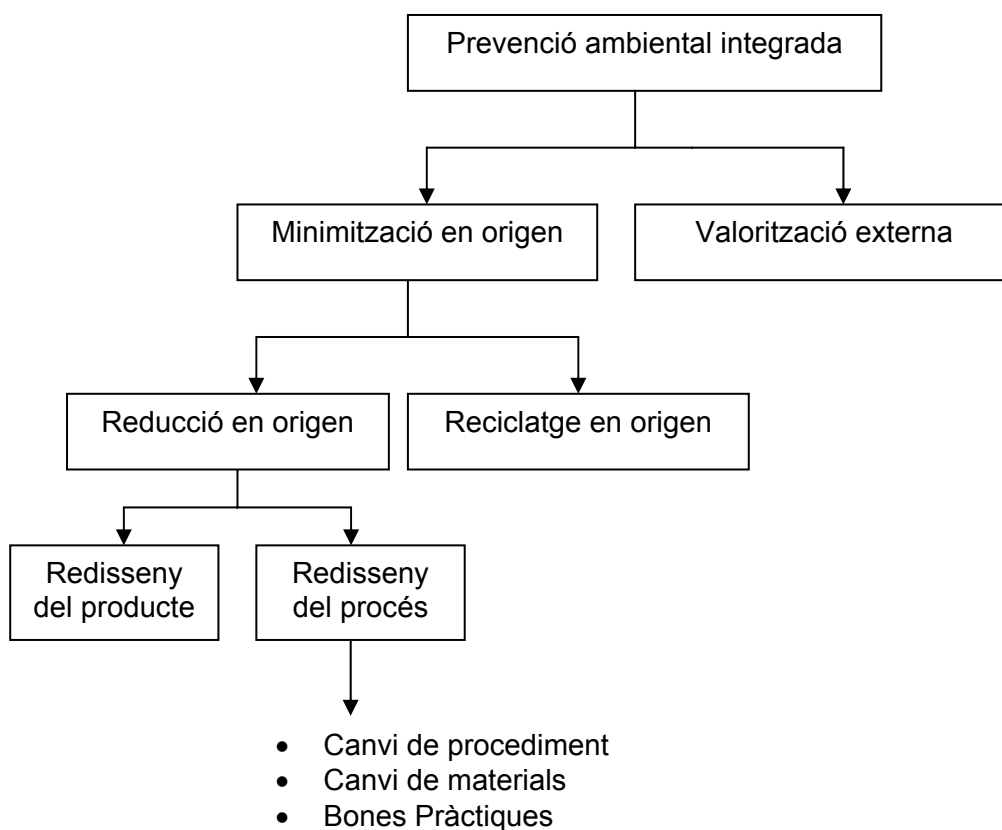


Fig. 3.25. Mesures de prevenció ambiental integrada
 Font: Prevenció de la contaminació en el sector de l'adobament de la pell [54]

En el cas de l'operació de piquelat i adobament es pot incidir en els següents punts:

- **Piquelat:**

Tal com s'ha anat explicant, els principals impactes del procés del piquelat són les aigües residuals molt àcides i amb clorurs. Les opcions de millora són:

- No realitzar piquelat.
- Reciclatge dels licors de piquelat.
- Piquelat sense sal o amb reducció de sal o bé substituir les sals per productes químics desenvolupats recentment, com és el cas dels polímers d'àcid sulfònic.

a) Sense piquelat

Aquesta solució és bastant factible per pells de reduït gruix, però és bastant problemàtica per pells més gruixudes.

Encara que s'anomena sense piquelat, en realitat és sense sal, doncs és necessari addicionar certa quantitat d'àcid que sumat al que té el producte mineral adobant, equilibren l'alcalinitat present en la pell.

El fonament d'aquesta operació és efectuar una lleugera acidulació, gairebé simultània a l'addició de l'adobant, i aprofitar que l'àcid penetra més ràpidament que l'adobant, per què poc a poc avanci l'adobament a l'interior de la pell, que lentament va sent acidulada però sense arribar a produir-se un inflament.

Realitzar aquest sistema requereix bastants assajos previs, i treballar en condicions molt constants, ja que es corre el risc de patir un sobreadobament, sobre tot al costat flor, o arribar a un adobament mort³ a la zona central de la pell. [69]

b) Reciclatge dels licors de piquelat

El reciclat dels banys del piquelat permet reduir la quantitat de sal a l'efluent, a la vegada que es pot disminuir el seu consum en un 80% i el consum d'àcids en un 10-25%.

La tècnica parteix de la recuperació del licor de piquelat per tornar-lo a introduir en el procés després d'haver-lo filtrat i reajustat al seu pH. S'ha d'instalar en el fons del bombo un filtre que el separi de les impureses, com els residus de les pells en tripa o brutícia.

³ L'adobament mort es produeix quan s'utilitzen solucions d'adobants massa concentrades, a la fase inicial d'adobament. L'absorció d'adobants es para i les zones internes de la pell es queden sense adobar.

Un cop filtrat, el licor s'emmagatzema en un tanc. Després d'haver eliminat les impureses que quedaven, per exemple olis i greixos, se'l reajusta. Del licor recuperat es pot aprofitar fins a un 50%, o més, per a etapes posteriors. Per facilitar el reajustament dels banys de piquelat s'han d'unificar els tipus d'àcids utilitzats. Així l'àcid sulfúric se substituirà totalment per àcid fòrmic.

El licor s'ha de renovar després d'un determinat nombre d'usos, per excés de contaminants, per evitar la disminució de la qualitat final del producte.

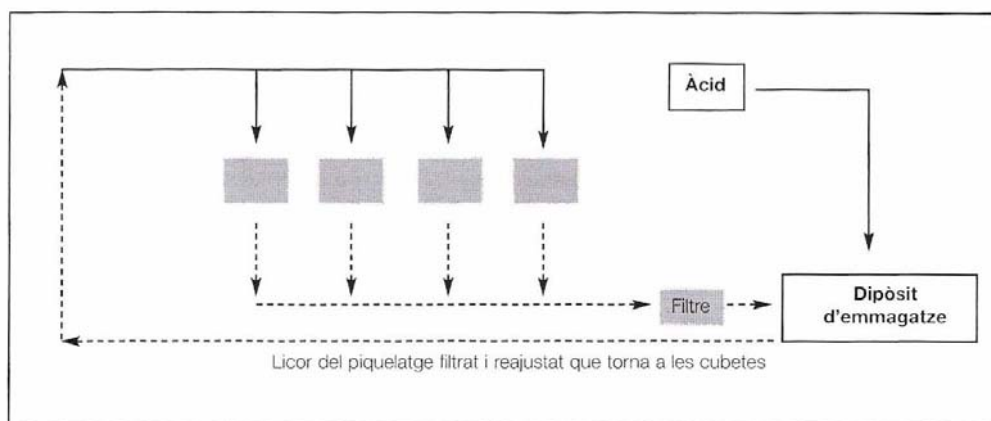


Fig. 3.26. Instal·lació per al reciclatge dels banys de piquelat
 Font: Prevenció de la contaminació en el sector de l'adobament de la pell [54]

Els beneficis que comporta el reciclatge dels banys del piquelat són:

- Reducció del consum d'aigua de fins al 90%
- Reducció de la generació d'aigües residuals
- Reducció dels productes químics utilitzats en un mínim d'un 20%
- Reducció del nivell de productes químics en els efluent

Els punts que cal tenir en compte són:

- Abans de reutilitzar els banys s'han de controlar i ajustar-los per obtenir un bon control del procés. En cas de realitzar-se de forma inadequada podria repercutir en la qualitat final del producte.
- S'ha de tenir present el problema de l'acumulació salina.
- També s'haurà de reciclar, després, el bany d'adobament. [70] [54]

c) Piquelat sense sal o amb reducció de sal

En aquest treball, s'ha optat per aquesta solució, ja que es produeix una disminució del volum d'aigües residuals, ja que es treballa sense addició de bany, de la quantitat de sal i d'àcids. Es tracta d'un redisseny del procés, realitzant una reducció en origen, que sempre és millor opció que realitzar un reciclatge en origen. [54] [69]

• **Adobament:**

Tal com s'ha anat explicant, els principals impactes del procés d'adobament són efluents àcids amb contingut apreciable de crom (III) i de diversos auxiliars, i una DQO bastant elevada. Les opcions de millora són:

- Reciclatge i reutilització dels banys de crom.
- Preadobament amb agents lliures de crom.
- Recuperació del crom per precipitació.
- Processos d'alt esgotament.

a) Reciclatge i reutilització dels banys de crom

La reutilització dels banys que es generen tant amb l'adobament al crom com amb l'escorregut posterior, permet disminuir molt significativament la quantitat de crom que arriba als efluents.

L'eficàcia del reciclatge dels banys de crom depèn de l'eficàcia dels processos d'adobament realitzats. Pot ser reciclat el voltant d'un 50% del bany d'adobament. Els resultats ambientals són la reducció del consum d'aigua, de productes químics, d'aigües residuals generades i de la seva càrrega contaminant.

Hi ha dues alternatives possibles:

-Reciclatge dels banys d'adobament pels banys de piquelat. Si l'adobament es realitza en el mateix bany que el piquelat, el bany final només pot reciclar-se parcialment cap al nou bany de piquelat. Per aquest aprofitament, s'ha de passar el bany per un filtre de niló, deixar-lo reposar durant 24 hores i barrejar-lo amb el piquelat àcid. D'altra banda, les pells es posen en una solució de sal i després s'hi afegeix la barreja de banys de piquelat/adobament. Passat un temps de piquelat estàndard, s'hi afegeix el crom fresc.

-Reciclatge dels banys d'adobament per al procés d'adobament. Amb aquesta altra alternativa es pot arribar a aconseguir un 60% de recuperació del bany final d'adobament. S'afegeix la sal de crom fresca a les pells piquelades i escorregudes, les quals retenen prop del 20% del bany residual de piquelat, i després s'afegeix el bany de crom a reciclar. Caldrà un tanc receptor dels banys que permeti reciclar fins a 10 vegades o més de mitjana, abans d'abocar els efluents a la depuradora.

En ambdós sistemes, la reutilització dels banys de crom potser farà necessaris alguns canvis de procés, com ara la reducció d'agents emmascarants i l'addició de sal.

Els licors reciclats no es poden utilitzar indefinidament sinó que s'han de canviar cada cert temps perquè no malmetin la qualitat final del producte.

Els beneficis mediambientals que s'obtenen de la reutilització dels banys de crom són:

- Reducció del consum d'aigua aproximadament en un 50%.
- Reducció d'aigües residuals aproximadament en un 50%.
- Reducció de productes químics.
- Reducció del nivell de productes químics als efluents.

b) Preadobament amb agents lliures de crom

Una altra forma de minimitzar l'impacte ambiental en el procés d'adobament al crom és substituir aquest element per altres productes químics, com poden ser el titani, el zirconi, l'alumini, poliacrilats, derivats d'aldehids, sintans o silicats.

Cal valorar molt acuradament l'impacte dels productes preadobants substituïts, ja que en alguns casos, com pot ser l'alumini, porten riscos més elevats que els del crom a causa bàsicament de la seva solubilitat.

Aquesta tècnica pot no ser aplicable quan la pell necessita mantenir les seves característiques fins al final del producte acabat.

Quan es realitza el preadobament amb altres productes, no s'obté l'elevada resistència a la calor que s'obté amb el crom i per tant, la pell obtinguda pot no ser apta per calçat amb sola enganxada per vulcanitzat o per la realització de determinats processos posteriors a l'adobament. [70] [54]

c) Recuperació del crom per precipitació

En cas que per motius de qualitat del producte final no es pugui realitzar l'adobament sense crom, existeix una opció per recuperar-lo. Amb aquesta alternativa el crom es decanta en els licors per un tractament amb àlcali, que es precipita com a hidròxid i amb la dissolució posterior en àcid.

Només hi ha dues maneres possibles de recuperar el crom:

-S'afegeix àlcali, NaOH o MgO, al licor de crom fins a un pH de 8.5-9. Un cop s'hagi precipitat l'hidròxid de crom, es passa per un filtre premsa. El tortell premsat s'ha de tornar a dissoldre en àcid sulfúric perquè es pugui reciclar. El líquid filtrat, pràcticament sense crom, pot reciclar-se a l'operació de piquelat afegint una mica d'àcid.

-S'afegeix NaOH al bany de crom residual. Es deixa reposar el licor durant tota una nit. El líquid que resta en suspensió, pràcticament sense crom, es pot reutilitzar en la següent operació d'adobament, si s'escau. Seguidament, l'hidròxid precipitat que queda es torna a dissoldre amb àcid allà mateix i es reutilitza.

Amb el sistema de precipitació es pot recuperar fins a un 90% del crom utilitzat i, com a conseqüència, reduir les emissions d'aquest element a les aigües residuals i als llots residuals.

Els punts que cal tenir en compte són:

-La recuperació del crom, des del punt de vista químic, és un procés simple i amb molt bons resultats ambientals, però necessita un control analític i un equipament especial que inclou:

- Un dipòsit separat per a la recollida dels licors de crom.
- Un dipòsit amb agitació i control de pH per a la correcta addició de l'àlcali per a la precipitació.
- Un dipòsit de decantació per a l'hidròxid de crom precipitat.
- Un filtre premsa per recollir els llots de l'hidròxid de crom.
- Un dipòsit amb agitació i escalfament per a la redissolució de l'hidròxid de crom amb àcid sulfúric concentrat.

-El primer mètode és molt car i requereix molt espai. La segona opció és més barata, però s'ha de dur a terme amb un control molt estricte per deixar el producte segons els requeriments com a matèria primera. [54]

-Amb aquests sistemes no s'evita el problema de l'acumulació salina, ja que tal com es pot veure en la següent figura, del reactor de precipitació en surt un efluent salí.

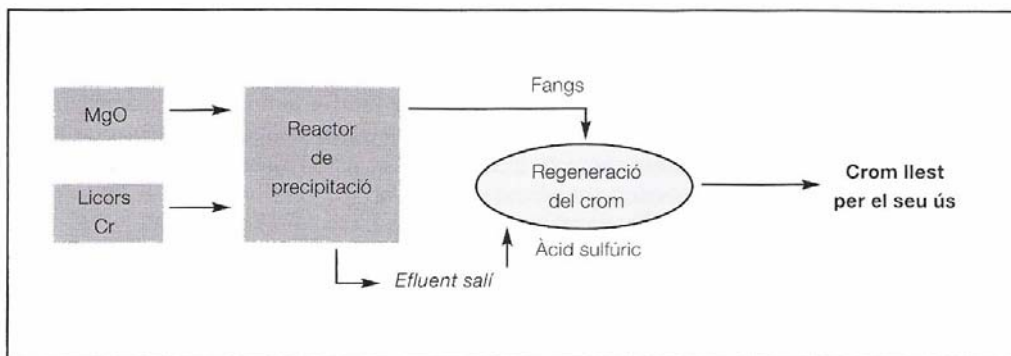


Fig. 3.27. Precipitació i recuperació del crom

Font: Prevenció de la contaminació en el sector de l'adobament de la pell [54]

d) Processos d'alt esgotament

En el procés d'adobament al crom es pot disminuir la càrrega que aquest element comporta per a les aigües residuals amb un increment de la seva fixació a la pell. Per aconseguir-ho s'han de combinar una sèrie de pràctiques: utilització de banys més curts, augment de la temperatura final i increment del temps d'adobament. Aquestes condicions no suposen, generalment, grans canvis en el procés de fabricació, però sí que reporten estalvis importants de crom i una forta disminució de la seva presència a les aigües que s'han de depurar.

En qualsevol cas, millorar el control dels paràmetres de procés i regular automàticament els equips permet una reducció en el consum de productes d'adobament, en aigües residuals i en costos de tractament de residus i efluentes.

En aquest treball s'ha optat per aquesta solució, es tracta de realitzar una reducció en origen, que sempre és millor opció que realitzar un reciclatge en origen. [54] [69]

3.5. Assajos físics per avaluar la resistència de la pell

3.5.1. Introducció

Per tal de realitzar el control de la qualitat en la fabricació de pells és necessari disposar de mètodes d'anàlisi i assaig adequats per examinar les primeres matèries, verificar els processos de producció, vigilar les emissions i els seus tractaments, i per controlar la qualitat del producte final.

Perquè els resultats de l'assaig de la pell siguin reproduïbles a diferents laboratoris és necessari unificar i normalitzar estrictament els assajos de forma que en tots ells es mesurin els mateixos paràmetres mitjançant els mateixos procediments i instruments.

La necessitat de la normalització és especialment important en el cas dels assajos físics degut a la irregular distribució de les propietats físiques en tota la superfície de la pell i també degut a la dependència dels resultats respecte a les característiques del mètode utilitzat.

Hi ha dos tipus de normes:

- Procediments d'assaig que descriuen amb quins mitjans i en quines condicions s'ha de mesurar un paràmetre sobre una mostra donada. Seguint estrictament el mètode descrit s'obtidran mesures objectives i reproduïbles. Però aquestes normes no indiquen quin és el resultat que s'hauria d'aconseguir perquè el material assajat sigui considerat adequat pel seu ús.
- Especificacions de qualitat que són normes que indiquen els paràmetres que s'han de mesurar, els procediments d'assaig que s'han d'aplicar, i els resultats que s'haurien d'obtenir per comprovar que el material assajat sigui adequat pel seu ús.

Els assajos físics serveixen per avaluar la capacitat de la pell acabada per resistir amb èxit els esforços i accions a què estarà sotmesa la pell en el seu ús per part del consumidor.

Els resultats de la mesura dels paràmetres físics depenen molt de factors com la localització i les dimensions de les provetes, les característiques tècniques dels instruments, les condicions ambientals, i en general de les particularitats dels procediments utilitzats. Per això, es fan servir els mètodes normalitzats IUP.

La temperatura i la humitat relativa de l'aire en equilibri amb la pell influeixen en la majoria de les seves propietats físiques, per això abans de realitzar l'assaig s'ha de condicionar les provetes com a mínim durant 24 hores a condicions ambientals de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ de temperatura i $50 \pm 5 \%$ d'humitat relativa. [71]

3.5.2. Mesura de la resistència a la tracció i del percentatge d'elongació (IUP-6)

Per determinar la resistència a la tracció es fixa una proveta de pell de forma allargada entre les pinces d'un dinamòmetre i es procedeix a separar les pinces a una velocitat constant mentre la força exercida sobre la proveta es mesura amb la cèl·lula de càrrega de l'instrument.

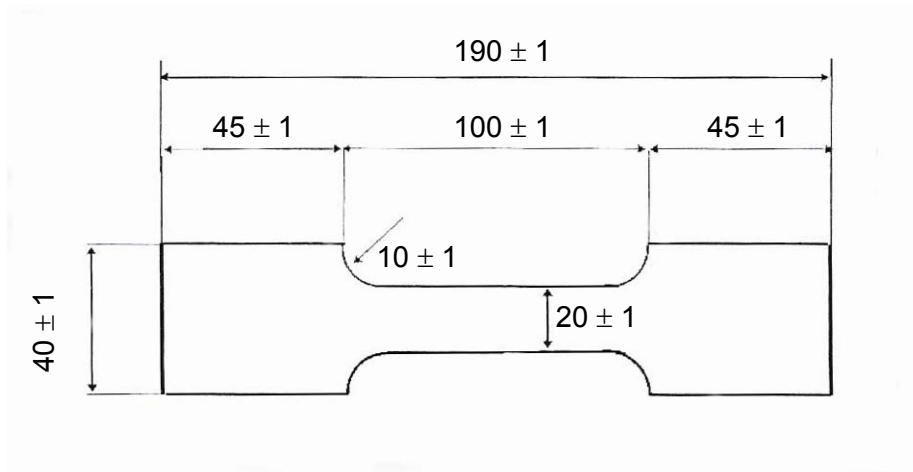


Fig. 3.28. Forma de la proveta de la norma IUP-6

Font: Análisis y ensayos en la industria del curtido [71]

La tensió aplicada té com a conseqüència la deformació de la proveta, la qual s'allarga contínuament en la direcció en la qual s'exerceix la força fins que es produeix la seva ruptura.

Normalment, hi ha dos sistemes per expressar la resistència a la tracció:

-Com el quocient entre la força de ruptura i la secció transversal de la proveta. El resultat s'expressa en N/mm^2 .

-Com a valor absolut de la resistència a la tracció. El resultat s'expressa en N.

L'allargament o elongació es calcula com la diferència entre la separació final i la separació inicial de la proveta. Aquesta diferència s'expressa com a percentatge de la separació inicial. [71]

3.5.3. Mesura de la resistència a l'esquinçament (IUP-8)

L'assaig de la resistència a l'esquinçament s'utilitza per avaluar la capacitat de la pell per aguantar les tensions multidireccionals.

Per realitzar l'assaig es talla una ranura a la proveta amb la forma indicada a la següent figura:

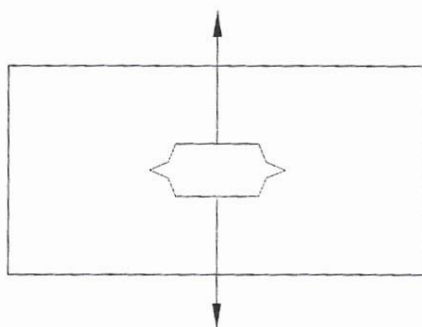


Fig. 3.29. Forma de la proveta de l'assaig IUP-8

Font: Análisis y ensayos en la industria del curtido [71]

Els extrems corbats de dues peces en forma de "L" s'introdueixen a la ranura de la proveta. Aquestes peces estan fixades per l'altre extrem a les mordasses del

dinamòmetre que s'ha fet servir per mesurar la resistència a la tracció. Al posar en marxa l'instrument, les peces en forma de "L" introduïdes a la proveta se separen a velocitat constant en direcció perpendicular al costat major de la ranura causant l'esquinçament de la pell fins a la seva ruptura total.

Es pren com a mesura la força màxima aconseguida a l'assaig i també es pot expressar en termes relatius com el quocient entre la força màxima i el gruix de la proveta donant el resultat en N/mm, o bé com a força en termes absoluts donant el resultat en N. [71]

3.5.4. Mesura de la distensió i resistència de la flor a l'assaig de l'esclat (IUP-9)

Per assajar l'aptitud al muntat de la pell que ha de suportar una deformació de la seva superfície s'utilitza el mètode IUP-9 basat en el lastòmetre. Aquest instrument, desenvolupat per SATRA, conté una abraçadora per subjectar fermament una proveta circular de pell amb el costat flor cap enfora, i un mecanisme per impulsar a velocitat constant l'abraçadora cap a una bola d'acer immòbil situada al centre del costat carn de la proveta, tal com es pot veure en la següent figura:

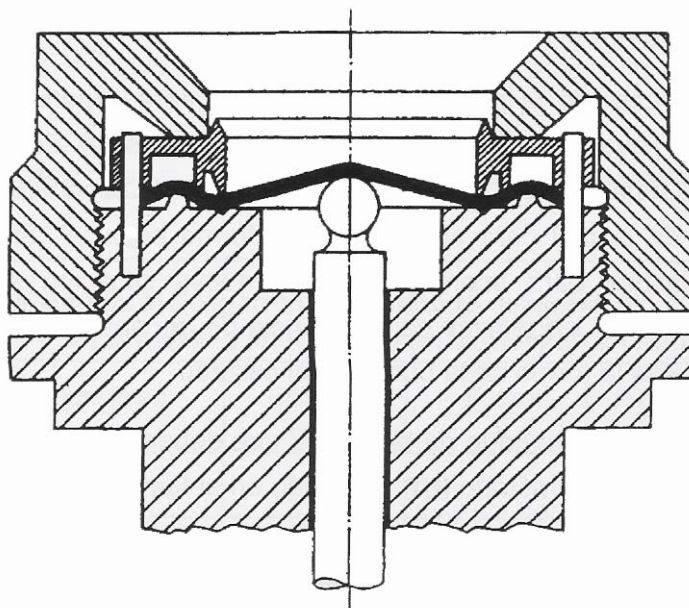


Fig. 3.30. Esquema d'un lastòmetre

Font: Análisis y ensayos en la industria del curtido [71]

L'acció descendent de l'abraçadora deforma progressivament la pell, que adquireix una forma semblant a un con, amb la flor en creixent tensió fins que es produeix la primera fissura. En aquest moment s'ha d'anotar la força exercida per la bola i la distància en mil·límetres entre la posició inicial de l'abraçadora i la que ocupa en el moment de la primera fissura de la flor. Aquesta distància s'anomena distensió.

L'acció no s'atura fins el moment en què es produeix la ruptura total de la pell, en el qual s'anota novament la distensió i la càrrega. [71]

3.5.5. Mesura de la temperatura de contracció (IUP-16)

La temperatura de contracció és una dada de gran importància com a mesura del grau d'estabilització del col·lagen. Es determina submergint una tira de pell en un fluid (mescla d'aigua i glicerina) sotmès a un lent increment de temperatura (2°C/minut).

La temperatura de contracció és aquella a la qual es produeix un encongiment definit de la proveta de pell⁴. [71]

⁴ A l'Annex 1 es poden consultar les normatives corresponents a tots els assajos explicats.

3.6. Anàlisis químiques per avaluar les aigües residuals i la fixació de crom a la pell.

3.6.1. Introducció

L'anàlisi química de la pell té bàsicament tres objectius: control de propietats d'ús, investigació i desenvolupament i control de la qualitat ecològica.

L'anàlisi química, a més a més de l'anàlisi de la pell, té altres funcions en el control de matèries primes, en el control dels processos de producció i en l'anàlisi d'efluents.

Per tal de realitzar l'anàlisi química de la pell s'utilitzen els mètodes oficials IUC. Els mètodes IUC utilitzen procediments analítics clàssics. [71]

3.6.2. Determinació del contingut de crom de la pell (IUC-8)

Hi ha diverses possibilitats per la determinació del contingut de crom a la pell. Les més eficaces són la volumetria redox i l'espectrofotometria d'absorció atòmica.

El criteri bàsic per l'elecció del mètode analític és la sensibilitat que es requereix. Per l'anàlisi de mostres amb continguts inferiors al 0,1% en crom s'haurà de recórrer a l'espectrofotometria d'absorció atòmica. Per concentracions més altes, el mètode volumètric dona molt bons resultats.

En el cas de la determinació del contingut de crom de la pell utilitzarem el mètode volumètric.

El crom es determina volumètricament després de destruir la matèria orgànica i oxidar-lo a dicromat. L'oxidació de la matèria orgànica i del crom s'efectua per digestió àcida amb una mescla d'àcids nítric, perclòric i sulfúric.

Per valorar el dicromat es fa una reducció amb excés de iodur potàssic i llavors es valora el iode format amb tiosulfat sòdic utilitzant midó com a indicador. [71]

3.6.3. Determinació del contingut de crom dels efluent

Per tal de determinar el contingut de crom dels efluent utilitzarem l'espectrofotometria d'absorció atòmica (AAS).

Els mètodes basats en l'AAS són molt específics degut a què els espectres dels elements en estat de vapor atòmic tenen unes bandes molt estretes, que són poc solapables amb la dels altres elements. Cada àtom té en el seu espectre diverses línies a longituds d'ona "pròpies" i exclusives, sense interferències amb les línies d'absorció de cap altre element. A més a més, la font de radiació utilitzada, "làmpada de càtode buit" emet només la radiació específica de l'espectre atòmic de l'element a analitzar, de manera que només aquest és capaç de reconèixer l'energia de la llum incident i d'absorbir-la. La quantificació es realitza mitjançant un calibrat amb patrons coneguts.

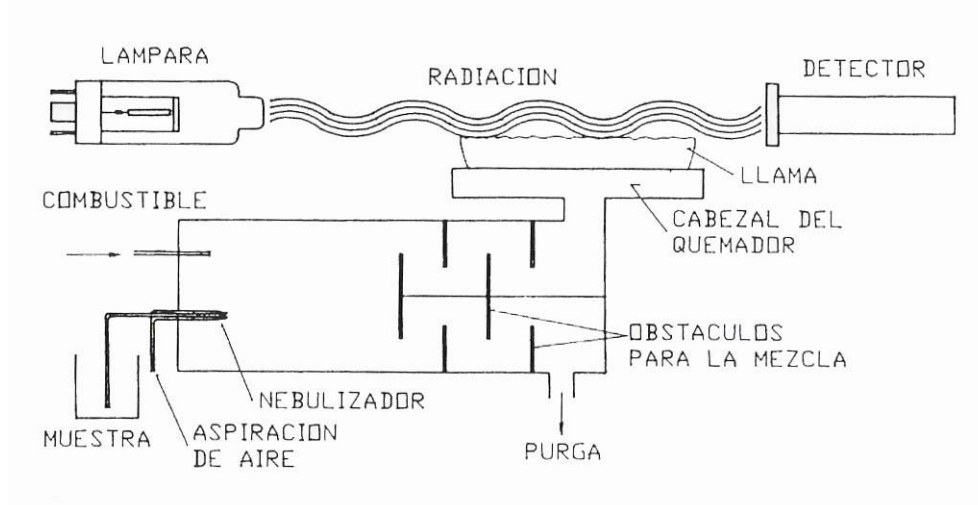


Fig. 3.31. Formació de vapor atòmic en un cremador per absorció atòmica

Font: Análisis y ensayos en la industria del curtido [71]

La mostra és aspirada automàticament per efecte Venturi. Entrant per un nuvolitzador arriba a l'interior d'una cambra allargada construïda amb teflon (PTFE: politetrafluoretilè), pulveritzant-se i barrejant-se amb els gasos oxidant i combustible. L'aerosol resultant, en el seu recorregut cap al capçal del cremador, passa a través d'uns obstacles per què se separin les gotetes segons la seva mesura. Les més grosses són eliminades per purga, i només les més fines, perfectament dispersades en els gasos, aconseguen el capçal del cremador on per efecte de les altes temperatures de la flama es transformen en vapor atòmic. En aquest mateix moment, aquests àtoms reben la irradiació procedent de la làmpada.

Per tal de preparar la mostra per analitzar-la en l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica, s'agafa un volum de mostra determinat i es fa una digestió àcida amb àcid nítric i sulfúric. A continuació es fa una dilució de la mostra per tal de passar per l'espectrofotòmetre. [71]

3.6.4. Determinació del contingut de clorurs dels efluents

Per determinar el contingut de clorurs de les aigües residuals utilitzarem el mètode de Mohr.

Mitjançant una sal de plata (AgNO_3) es pot determinar la concentració de clorur d'una solució, utilitzant cromat potàssic com a indicador del punt d'equivalència.

Quan ha precipitat tot el clorur, comença a precipitar el ió cromat amb la plata. La valoració s'ha de fer en medi neutre o feblement alcalí (pH 7,5-10) ja que, en medi àcid, disminueix la solubilitat de l'indicador i, en medi excessivament alcalí, precipita l'hidròxid de plata abans que el cromat de plata⁵.

⁵ A l'Annex 2 es poden consultar tots els procediments i normatives aplicades per realitzar les anàlisis químiques a la pell i a les aigües residuals.

3.6.5. Recomanacions de qualitat per a les pells

Tal com s'ha explicat en el punt 3.5.1., hi ha dos tipus de normes: els procediments d'assaig i les especificacions de qualitat. Però no es disposa de gaires normes de qualitat degut a la gran varietat d'articles que es poden fabricar a partir d'una pell i els diferents usos que se li poden donar.

Degut a l'escassa implantació de normes de qualitat oficials, per l'avaluació de les pells s'utilitzen les directrius i recomanacions de qualitat elaborades per diferents institucions.

Entre les institucions i entitats que han redactat directrius de qualitat per pells hi ha la Comissió d'Especificacions del Grup Europeu d'Instituts d'Investigació del Cuir (GERIC). Són valors de mínims de qualitat que s'utilitzen al mercat com a argument per fonamentar les possibles reclamacions dels usuaris.

En aquest treball, per avaluar si els processos estudiats donen pells acceptables o no, s'utilitzen les recomanacions de qualitat de la GERIC per empenya de calçat, algunes de les quals es poden veure a la taula següent⁶:

⁶La totalitat de recomanacions de la GERIC per la qualitat de la pell per empenya de calçat es pot veure a l'Annex 3.

ASSAJOS ESSENCIALS (PELLS SENSE ACABAT)	GERIC
Resistència a l'esquinçament -Calçat sense folre -Calçat amb folre	35 N 45 N
Allargament a la ruptura -Flor -Cuir	35% 45%
Resistència a la tracció	150 N
Distensió de la capa de flor	Mínim 7 mm.

Taula 3.5. Algunes de les recomanacions de la GERIC per la qualitat de la pell per empenya de calçat

Font: Análisis y ensayos en la industria del curtido [71]

3.7. Dissenys experimentals i anàlisi matemàtica de resultats

El disseny experimental és una eina important en el món de l'enginyeria per millorar els processos industrials i per desenvolupar nous processos.

Un disseny experimental conté un grup d'experiments per tal d'estimar l'efecte de varies variables simultàniament.

3.7.1. Definicions aplicables als dissenys experimentals

- Factors: són les variables controlades del procés que poden ser modificades a voluntat d'un assaig o un altre.
- Nivells d'un factor: són els diferents valors d'un factor analitzat en una experiència.
- Resposta: és el resultat numèric d'un assaig.
- Interaccions: són les causes que provoquen que la variació en el valor d'un factor afecti altres factors.
- Ortogonalitat: és la propietat d'efectuar l'experimentació de manera simètrica per tots els factors en joc, assajant totes les possibles combinatòries del tractament el mateix nombre de vegades. La presència de l'ortogonalitat en el pla experimental garanteix que tots els efectes principals i les interaccions poden estimar-se independentment sense interferències.
- Rotacionalitat: és la propietat per la qual, la varianza dels factors estimats és constant en punts equidistants del centre del disseny amb coordenades codificades (0, 0, ..., 0). Afegint aquesta propietat al disseny experimental, la superfície estimada no depèn de l'orientació del disseny respecte a la superfície de resposta real o a la direcció de la recerca de les condicions òptimes. [72] [73] [74]

3.7.2. Disseny estadístic d'experiments

En qualsevol procés existeixen una sèrie de variables que poden ser controlades per l'investigador (com poden ser la pressió, la temperatura, les concentracions de reactius, etc.) i altres que depenen d'aquestes, anomenades resposta (com la qualitat, les concentracions de productes de la reacció, etc.). Per conèixer bé un procés i poder trobar el valor de les variables controlables que donin una resposta òptima, és necessari conèixer la relació entre les variables i les respostes. La relació és una funció f desconeguda que es pot expressar com:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$$

on:

y : representa el valor de la resposta.

$x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$: són les variables controlades.

$f(\dots)$: és la funció de les variables que estan entre parèntesi.

Generalment, els experimentadors estan interessats a estudiar relacions entre el valor mitjà d'una resposta com: quantitat, qualitat o eficàcia i els nivells o versions d'un nombre de variables ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$) tal com temps, concentració, pressió, etc. Per abreujar es pot escriure:

$$y = f(x)$$

on x és el conjunt de variables.

Ara bé, si la relació entre variables i resposta és contínua i es vol estudiar dins d'un interval acotat de les variables, aquesta es pot aproximar amb un error acceptable a un polinomi de grau d . Així, s'estudia l'efecte d'una sola variable x_1 sobre la resposta y , tenim l'expressió:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_{11}x_1^2 + b_{111}x_1^3 + \dots$$

En el cas de dues variables l'equació és:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{111}x_1^3 + b_{222}x_2^3 + b_{112}x_1^2x_2 + b_{112}x_1x_2^2 + \dots$$

En aquesta equació apareixen termes d'intersecció entre variables.

Aquestes expressions es poden estendre a més variables, i per obtenir l'expressió representativa de la resposta és necessari determinar totes les constants, i això significa que s'haurien de realitzar tants experiments com constants hi ha en l'equació.

La zona corpòria de la resposta que s'obté en funció dels diferents valors de les variables controlables es denomina superfície de resposta, i la seva anàlisi permet esbrinar si al seu interior es troben les condicions òptimes del procés.

Un bon mètode d'optimització serà aquell que pel menor nombre possible d'experiments doni una superfície de resposta entorn del punt òptim tan ajustada com sigui possible a la realitat. [72] [73]

3.7.3. Dissenys teòrics i empírics

A vegades el fenomen estudiat és ben conegut, i és possible escriure una forma funcional a partir de consideracions teòriques. Si es fa servir una equació per caracteritzar un model, aquesta equació s'anomena model mecanicista o teòric, atès que està basat en una experimentació de la teoria física o mecanicista que governa el procés.

Molt sovint el mecanicisme que governa el procés no és prou conegut, o és massa complex per permetre que un model exacte sigui postulat a partir de consideracions teòriques.

En aquestes circumstàncies un model empíric pot ser útil, particularment si només es desitja una resposta aproximada en una zona d'interès en què les variables tenen camps de valors limitats. [72] [73]

3.7.4. Dissenys factorials a dos nivells

Per realitzar un nivell factorial general, l'investigador selecciona un nombre fix de "nivells" (o "versions") per a cada conjunt de variables (factors) i després fa els experiments amb totes les combinacions possibles. Si hi ha l_1 nivells per a la primera variable, l_2 per a la segona, ..., i l_k per a la k-èsima, el conjunt de totes les $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$ condicions experimentals es diu disseny factorial $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$.

Els dissenys en els quals la variable té només dos nivells són importants per diverses raons:

-Requereixen relativament pocs experiments elementals per a cada factor, i tot i que no permeten explorar acuradament un àmplia regió de l'espai dels factors, poden indicar tendències i així determinar una direcció correcta per a futurs experiments.

-Quan es necessita una exploració més completa es poden augmentar de manera apropiada i senzilla per formar dissenys compostos.

-La interpretació de les observacions produïdes per aquests dissenys es pot realitzar en gran part a còpia de sentit comú i aritmètica elemental. [72] [73]

3.7.5. Mètodes de superfície de resposta

Els mètodes de superfície de resposta són un grup de tècniques utilitzades en els estudis empírics de les relacions entre una o diverses respostes, com producció, índex de color o viscositat, d'una banda, i una sèrie de variables de control com temps, temperatura, pressió, concentració, de l'altra.

Aquests mètodes s'utilitzen amb èxit des d'aproximadament el 1950 en una gran varietat de problemes, per exemple d'enginyeria química, agricultura, química i enginyeria mecànica.

Un sistema k-factorial d'ordre d és una sèrie de nombres de punts en l'espai k-dimensional de les variables escollides, de manera que utilitzant la informació generada per aquests punts, puguin estimar-se tots els coeficients del polinomi de grau d.

En molts problemes es desconeix el tipus de relació entre la resposta i les variables independents, i per tant, el primer pas consisteix a trobar una aproximació adequada al tipus de relació entre "y" i la col·lecció de variables independents. Normalment es fa servir un polinomi d'ordre baix en algun interval de les variables independents. Si la resposta queda ben representada per una funció lineal de les variables independents, aleshores la funció d'aproximació és el model de primer ordre. Si hi ha corbatura en el sistema, s'ha d'utilitzar una funció polinòmica d'ordre més elevat, cosa que dóna lloc al model de segon ordre.

Per estimar els paràmetres de la funció polinòmica es fa servir el mètode dels mínims quadrats. L'anàlisi de la superfície de resposta es fa en termes de la superfície escollida. Si la superfície escollida és una aproximació adequada a la verdadera resposta de la funció, aleshores l'anàlisi de la superfície escollida serà aproximadament equivalent a la del sistema real.

Els paràmetres del model poden ser estimats millor si s'utilitzen uns dissenys experimentals característics per obtenir les dades.

És desitjable que aquests dissenys tinguin, entre d'altres, les següents característiques:

- Una distribució raonable dels punts investigats dintre la regió d'interès.
- Permetre investigar si el model és adequat.
- Permetre que els experiments siguin executats en blocs.
- Permetre que es puguin desenvolupar seqüencialment dissenys d'ordre superior.
- Proporcionar una estimació interna de l'error.
- No tenir necessitat de fer un nombre molt gran d'experiments.
- No necessitar gaires nivells de les variables independents.
- Assegurar la simplicitat de càlcul dels paràmetres del model. [72] [73]

En aquest projecte s'ha escollit un disseny ortogonal, rotacional i centralitzat de segon ordre per portar a terme l'experimentació.

Quan els experiments investiguen l'efecte de dos factors quantitius, l'equació de resposta es pot mostrar com una superfície.

L'equació de resposta quadràtica (o de segon ordre) es representa com una superfície sòlida en tres dimensions, o bé com a corbes de nivell on les línies amb valors de resposta iguals són semblants a les elevacions mostrades als mapes topogràfics.

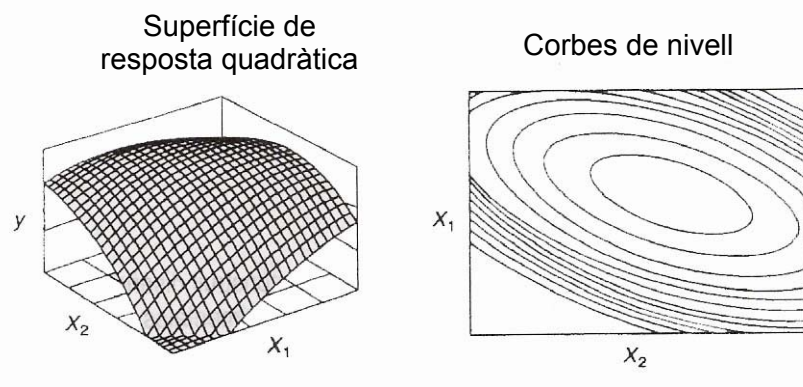


Fig. 3.32. Equació de resposta per dos factors, graficada com a superfície de resposta i com a corbes de nivell de resposta
Font: Diseño de experimentos [74]

La superfície de resposta permet que l'investigador inspeccioni de forma visual la resposta per certa zona dels nivells dels factors d'interès i avaluar la seva sensibilitat als factors de tractament.

En certes aplicacions industrials, les superfícies de resposta s'exploren per determinar la combinació de nivells dels factors que proporcionen una condició operativa òptima, com pot ser la combinació de temperatura i temps que maximitza la producció química.

Els dissenys experimentals per l'estimació de superfícies de resposta han de poder estimar l'error experimental i tenir en compte una prova de la falta d'ajust del model.

Els dissenys han de proporcionar també estimacions eficients dels coeficients del model i predir les respostes.

Hi ha diversos tipus de dissenys desenvolupats per a l'aproximació de la superfície de resposta de segon ordre: un d'ells són els factorials 3^n , però el nombre de combinacions de tractaments que requereixen produeix un experiment poc pràctic de gran tamany, ja que mentre els dissenys 3^n amb dos factors requereixen només 9 combinacions de tractaments, un disseny amb tres factors en necessita 27 i un de quatre en necessita 81.

Box i Wilson (1951) van proposar dissenys centralitzats que requereixen menys combinacions de tractaments que els factorials 3^n , per estimar les equacions de la superfície de resposta quadràtica.

Els dissenys centralitzats són dissenys de tractaments factorials 2^n amb $2n$ combinacions addicionals, anomenades punts axials, al llarg dels eixos coordinats dels nivells de factors codificats.

Les coordenades dels punts axials dels eixos del factor codificat són:

$$(\pm \alpha, 0, 0, \dots, 0), (0, \pm \alpha, 0, \dots, 0), \dots, (0, 0, 0, \dots, \pm \alpha)$$

En general, s'hi afegixen m rèpliques al centre del disseny a les coordenades $(0, 0, 0, \dots, 0)$.

Les coordenades als eixos codificats x_1 i x_2 pel disseny centralitzat amb dos factors es mostra a la figura següent:

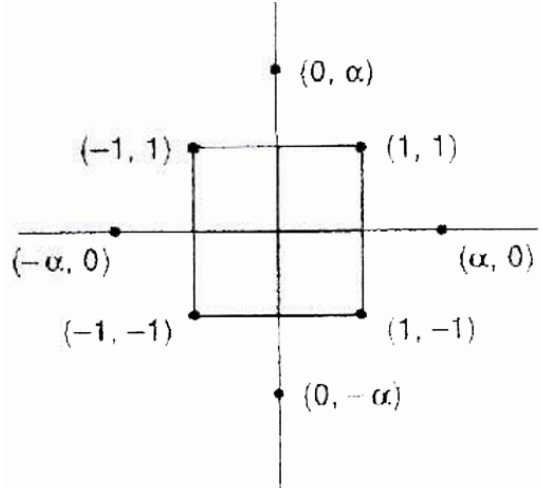


Fig. 3.33. Disseny centralitzat compost per dos factors
Font: Diseño de experimentos [74]

Per tal que qualsevol disseny tingui la mateixa precisió per totes les estimacions de les mitjes, és necessari que el disseny sigui rotacional. En aquest cas, la precisió de la superfície estimada no depèn de l'orientació del disseny respecte a la superfície de la resposta real. [74]

Un disseny centralitzat es pot fer rotacional establint els valors dels punts axials com $\alpha = (2^n)^{1/4}$.

El valor de α per un disseny de 2 factors és:

$$\alpha = (4)^{1/4} = \sqrt{2} = 1.414$$

Per tant, la superfície estudiada per un disseny centralitzat, ortogonal i rotacional de segon ordre, es pot representar com:

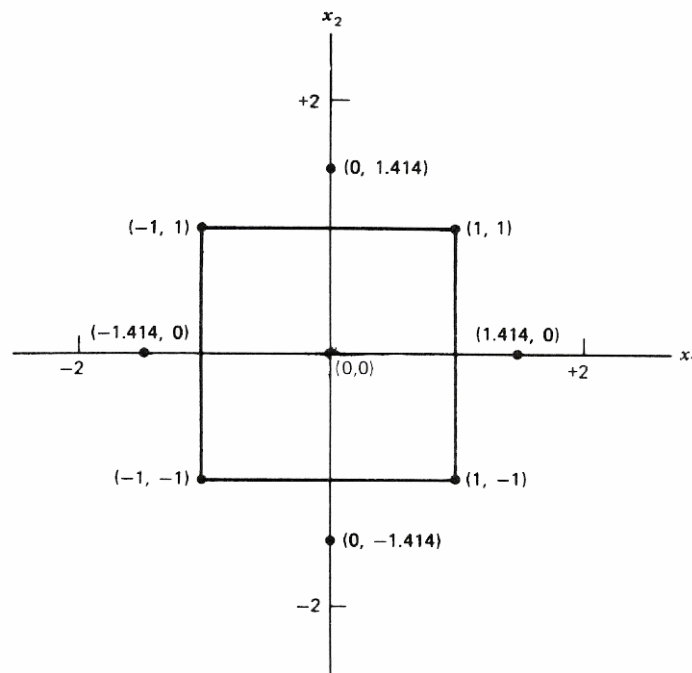


Fig. 3.34. Disseny ortogonal, centralitzat i rotacional de segon ordre
Font: Design and analysis of experiments [73]