



Depilat oxidant en medi bàsic i amb recirculació de banys

Esther Bartolí Soler

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE BARCELONA

U

B

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA

**DEPILAT OXIDANT EN MEDI
BÀSIC I AMB RECIRCULACIÓ
DE BANYS**

Esther Bartolí Soler

Programa de doctorat: Enginyeria Química

Bienni: 1993-1995

Memòria presentada per optar al grau de Doctora en Ciències Químiques per la

Llicenciada Esther Bartolí i Soler

Director: Dr. Agustí Marsal i Monge

Tutor de la tesi: Dr. José Costa i López

CERTIFIQUEN: Que la present memòria que duu per títol: “**DEPILAT OXIDANT EN MEDI BÀSIC I AMB RECIRCULACIÓ DE BANYS**”, ha estat realitzada per Esther Bartoli Soler sota la seva direcció als laboratoris de l’Escola Superior d’Adoberia d’Igualada i que tots els resultats presentats són fruit de les experiències realitzades per l’esmentat doctorant.

Barcelona, març de 2000

Dr. Agustí Marsal i Monge

Dr. José Costa i López

Agraïments

L'ajut i suport de diverses persones i entitats han fet possible la realització d'aquesta tesi.

Així agraeixo de tot cor l'ajut, la comprensió, la confiança i els bons consells del Dr. José Costa López i del Dr. Agustí Marsal, Tutor i Director de la tesi respectivament, i dels professors de l'EUETII Dr. Josep M. Morera, Òscar Beltran, Lluís Ollé i M. Dolors Borràs.

L'ajut financer atorgat pels Programes Sectorials de Promoción General del Conocimiento de la DGI-CYT: "Tecnologías limpias de Tenerife: Procedimiento de depilado no contaminante y adaptación de los procesos posteriores a curtición mixta" Ref. AMB95-1555 i AMB98-0868.

Finalment agraeixo les facilitats proporcionades per l'Escola d'Adoberia d'Igualada que també han estat elements decisius per a poder dur a terme aquesta tesi.

A tots ells, moltes gràcies.

Al Joan Carles, a la Judit i a la Cristina
Als meus pares

ÍNDEX

I. OBJECTIU	1
II. ANTECEDENTS	5
III. PART TEÒRICA	9
1. INTRODUCCIÓ	11
2. ESTRUCTURA DE LA PELL	11
3. COMPOSICIÓ DE LA PELL	13
3.1. Proteïnes	13
3.2. Composició del pèl	16
3.2.1. L'arrel del pèl	17
3.2.2. El tall del pèl	17
4. ALTRES PROTEÏNES FIBROSES DE LA PELL	18
4.1. El col·lagen	18
4.2. L'elastina	19
5. DESCRIPCIÓ DELS PROCESSOS DE TRACTAMENT DE LA PELL	20
5.1. Introducció	20
5.2. Generalitats	20
5.3. Descripció de les operacions més utilitzades en la ribera	20
5.3.1. Introducció	20
5.3.2. Variables que cal tenir en compte	21
5.3.3. El remull	21
5.3.4. El depilat i calciner	21
5.3.5. El descarnat	22
5.3.6. El dividit	22
5.3.7. El desencalcinat	22
5.3.8. El rendit	22
5.3.9. El píquel	23
5.3.10. El desgreixatge	23
5.3.11. L'adobament	23
5.3.12. L'escorregut i rebaixat del cuir	24
5.3.13. El neutralitzat	25
5.3.14. El readobatge	25

5.3.15. La tintura	25
5.3.16. El greixatge	26
5.3.17. L'escorregut	26
5.3.18. El repassat o estirat	26
5.3.19. L'assecatge	26
5.3.20. Operacions mecàniques	26
5.3.21. L'acabat	27
6. MECANISME DEL DEPILAT	28
6.1. Introducció	28
6.2. Química de la ceratina	28
6.3. Efecte dels àlcalis sobre el pèl	29
6.4. Immunització del pèl	30
6.5. Acció dels sulfurs sobre el pèl	30
7. MÈTODES DE DEPILAT	33
7.1. Introducció	33
7.2. Afluixament del pèl hidrolític i hidrotròpic	33
7.2.1. Afluixament del pèl hidrotèrmic	34
7.2.2. Afluixament del pèl amb hidròxids alcalinoterris	34
7.2.3. Afluixament del pèl amb àlcalis	35
7.2.4. Afluixament del pèl amb amoníac i amines	35
7.3. Mètodes reductors per a l'afluixament del pèl	38
7.3.1. Introducció	38
7.3.2. Sulfurs inorgànics	39
7.3.3. Compostos orgànics amb sulfhidrat	41
7.3.3.1. Àcid tioglicòlic	41
7.3.3.2. Els mercaptans	42
7.3.4. Altres productes reductors	42
7.4. Depilat amb enzims	43
7.5. Mètodes de depilat oxidatius	43
7.5.1. El diòxid de clor com a producte depilant	43
7.5.2. Depilat amb peròxids	45

8. INFLUÈNCIA DEL DEPILAT EN EL PROBLEMA DE LES AIGÜES	
RESIDUALS	51
8.1. Introducció	51
8.2. Paràmetres de caracterització de les aigües residuals que influeixen en el canon de sanejament	51
8.2.1. Matèries en suspensió (MES)	51
8.2.2. Demanda química d'oxigen (DQO)	52
8.2.3. Sals solubles (SOL)	52
8.2.4. Matèries inhibidores (MI)	52
8.2.5. Increment de la temperatura (IT)	52
8.3. Característiques de l'aigua residual d'adoberia	53
8.3.1. Introducció	53
8.3.2. Remull	53
8.3.3. Depilat-Calciner	53
8.3.4. Desencalat-Rendit	54
8.3.5. Píquel	54
8.3.6. Adobat	54
8.3.7. Neutralitzat	54
8.3.8. Readobament, tintura i greixatge	55
8.3.9. Acabats	55
8.3.10. Taula resum de la caracterització de les aigües residuals d'adoberia	55
8.4. El problema dels sulfurs	56
8.4.1. Introducció	56
8.4.2. Eliminació per oxidació	57
8.4.3. Precipitació com a sulfur de ferro (II)	58
8.4.4. Tractament amb fums	58
8.4.5. Recollida de l'àcid sulfhídric sobre hidròxid sòdic	58
8.5. Mètodes per reduir la càrrega contaminant dels efluents de la part humida	59
8.5.1. Introducció	59
8.5.2. Separació mecànica de la sal	59
8.5.3. Supressió dels tensioactius fenòlics no iònics	60
8.5.4. Evitar els depilats a pèl perdut	60
8.5.5. Eliminació de la calç dels depilats	61

8.5.6. Dessulfuració de les aigües residuals de depilat	62
8.5.7. Reducció del sulfat amònic desencalant	62
8.5.8. Incrementar els esgotaments dels banys d'adobament	62
8.6. Mesures per reduir el volum de les aigües residuals	63
9. ASSAIGS FÍSICS SOBRE LA PELL REALITZATS EN LA PART PRÀCTICA	66
9.1. Introducció	66
9.2. Tallament de les mostres (IUP 1)	66
9.3. Presa de mostres (IUP 2)	66
9.4. Condicionament (IUP 3)	67
9.5. Mesura del gruix (IUP 4)	67
9.6. Mesura de la resistència a la tracció i del percentatge d'allargament a la tracció (IUP 6)	67
9.7. Mesura de la resistència a l'esquinçament (IUP 8)	68
9.8. Mesura de la distensió i resistència de la capa de flor en l'assaig de l'esclat (IUP 9)	68
9.9. Temperatura de contracció	68
10. ANÀLISIS QUÍMIQUES SOBRE LA PELL REALITZADES EN LA PART PRÀCTICA	69
10.1. Determinació de l'òxid de crom (III) (Cr_2O_3) en cuir (IUC 8)	69
11. ANÀLISIS QUÍMIQUES SOBRE L'AIGUA RESIDUAL REALITZADES EN LA PART PRÀCTICA	69
11.1. Determinació del nitrogen total pel sistema del destil·lador Kjeldahl	69
11.2. Determinació del contingut en nitrogen alfa-amínic	70
11.3. Determinació Química d'oxigen (DQO)	71
12. DISSENY EXPERIMENTALS	72
12.1. Introducció	72
12.2. Definicions aplicables als dissenys experimentals	72
12.3. Disseny estadístic d'experiments	72
12.4. Dissenys teòrics i empírics	73
12.5. Dissenys factorials a dos nivells	74
12.6. Mètodes de superfície de resposta	75

IV. PART PRÀCTICA	77
1. INTRODUCCIÓ	79
2. MATÈRIES I PRODUCTES EMPRATS	80
2.1. Matèries primeres	80
2.2. Utilatge	80
2.3. Productes	80
3. PROVES PER ESTABLIR LA POSSIBILITAT D'UN DEPILAT OXIDANT AMB PERÒXID D'HIDROGEN I HIDRÒXID SÒDIC	82
3.1. Comprovació d'un depilat oxidant absent de sulfur	82
3.1.1. Observacions	83
3.1.2. Resultats dels assaigs físics i conclusions	83
3.2. Comparació entre el depilat oxidant i el depilat clàssic reductor	84
3.2.1. Resultats dels assaigs físics i conclusions	85
3.3. Estudi dels factors que influeixen en el depilat oxidant	86
3.3.1. Determinació del límit de peròxid d'hidrogen	87
3.3.2. Determinació del pH mínim de depilat	89
3.3.3. Determinació dels límits de l'efecte mecànic del bombo	90
4. DEPILAT OXIDANT SOBRE PELL DE BOVÍ	91
4.1. Introducció	91
4.2. Primer disseny experimental per estudiar l'efecte mecànic de la concentració del peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic i l'efecte mecànic del bombo	91
4.2.1. Objectiu	91
4.2.2. Desenvolupament de l'experiment	91
4.2.3. Observacions i resultats dels assaigs físics i químics	94
4.2.4. Conclusions del primer disseny experimental	101
4.3. Segon disseny experimental per estudiar l'efecte de la concentració del peròxid d'hidrogen i l'efecte mecànic del bombo	101
4.3.1. Objectiu	101
4.3.2. Desenvolupament de l'experiment	101
4.3.3. Observacions i resultats dels assaigs físics i químics	102
4.3.4. Conclusions del segon disseny	109

4.4. Influència dels productes auxiliars sobre el depilat oxidant	109
4.4.1. Objectiu	109
4.4.2. Proves prèvies	109
4.4.2.1. Resultats i conclusions	115
4.4.3. Tercer disseny experimental per estudiar l'efecte de la concentració del peròxid d'hidrogen i del derivat amínic	116
4.4.3.1. Variables i nivells escollits	117
4.4.3.2. Resultats i observacions	118
4.4.3.3. Conclusions del tercer disseny experimental	128
5. QUANTIFICACIÓ I RECICLAT D'AIGUA PER AL DEPILAT OXIDANT. ANÀLISIS DE PROTEÏNES	129
5.1. Introducció	129
5.2. Estudi dels diferents banys de depilació fet amb peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic	129
5.2.1. Desenvolupament de l'experiment	129
5.2.2. Estudi del pH de precipitació de les proteïnes dels banys provinents de la depilació	131
5.2.2.1. Primera prova: Precipitació de les proteïnes amb àcid sulfúric	131
5.2.2.2. Segona prova: precipitació de les proteïnes amb àcid fòrmic i àcid clorhídric	132
5.2.3. Estudi de la DQO del bany residual de depilació	132
5.2.4. Conclusions	133
5.3. Recirculació d'aigua	133
5.3.1. Desenvolupament de la prova	133
5.3.2. Conclusions	136
5.4. Estudi de la DQO del bany residual del depilat amb auxiliars	137
6. ADOBAMENT AL CROM PER A LES PELLS DEPILADES AMB EL MÈTODE OXIDANT	140
6.1. Introducció	140
6.2. Primera prova	140
6.2.1. Observacions i resultats dels assaigs físics i químics	143

6.3. Segona prova	145
6.3.1. Observacions i resultats dels assaigs físics i químics	145
6.4. Tercera prova	149
6.4.1. Observacions i resultats dels assaigs físics i químics	149
6.5. Conclusions	151
V. RESUM I CONCLUSIONS FINALS	153
VI. RECOMANACIONS	157
VII. ANNEXOS	161
ANNEX 1	163
ANNEX 2	166
ANNEX 3	169
VIII. BIBLIOGRAFIA	171

I. OBJECTIU

L'objectiu principal d'aquest treball és estudiar les alternatives possibles a un depilat clàssic reductor (sulfur i calç), per tal de reduir la quantitat d'aigua i de càrrega contaminant del procés. Una d'aquestes alternatives és la utilització d'un depilat oxidant (peròxid d'hidrogen en medi bàsic). Aquest depilat hidrolitza el pèl de la pell, que queda dissolt en el bany residual, de manera que posteriorment pot ser separat per precipitació i es pot fer recircular l'aigua per tal d'utilitzar-la en altres operacions del procés.

Per aconseguir aquest objectiu caldrà primerament estudiar la influència sobre la pell de l'efecte mecànic i de l'addició de peròxid. Posteriorment, i fixat ja l'efecte mecànic, s'estudiarà de nou l'addició de peròxid però acompanyat d'un derivat amínic, per evitar l'aparició de greix a la superfície de la pell.

Aquest estudi es realitzarà mitjançant diferents dissenys experimentals centralitzats de segon ordre, observant la variació d'algunes de les propietats físiques del cuir adobat al crom, sotmès a aquest tipus de depilat, en funció primer de les ofertes de peròxid d'hidrogen i de l'efecte mecànic del bombo durant el depilat, i després en funció de l'oferta d'un derivat amínic, comparant-lo sempre amb un altre cuir també adobat al crom, però sotmès a un depilat reductor clàssic, utilitzant sulfur sòdic i hidròxid sòdic.

Posteriorment i per als apartats anteriors, s'estudiarà la possibilitat de reduir el consum d'aigua i de càrrega contaminant fent diverses recirculacions dels banys i tractant l'aigua de depilat, per tal de separar per precipitació les proteïnes i ceratines de la pell. D'aquesta manera l'aigua podrà ser reutilitzada i les proteïnes i ceratines, segons la seva composició, reutilitzades en altres camps de la indústria.

Finalment s'estudiarà la possibilitat d'aconseguir les mateixes propietats físiques en la pell final, tant si es depilen les pells amb peròxid d'hidrogen i amines, com si es depilen amb sulfur i calç, seguint un depilat reductor clàssic. L'estudi es fonamenta en una optimització de l'oferta de crom utilitzada en l'adobament.

II. ANTECEDENTS

Actualment, la indústria adobera, com moltes altres, s'enfronta al repte de disminuir l'impacte mediambiental dels seus efluents i residus. En aquesta indústria, una de les parts més contaminants de la producció és la ribera, que inclou els processos de neteja de la pell en brut i preparació per l'adobat.

La base química de les operacions de ribera que se segueixen majoritàriament avui en dia és la mateixa des de fa molts anys, ja que és un procés relativament barat i fàcil de controlar. Els seus inconvenients principals són la gran contaminació i la gran despesa d'aigua.

Des de fa molt de temps s'han utilitzat diferents mètodes per treure el pèl de la pell (depilat). Bàsicament, es pot depilar amb tres tipus de productes:

- Productes reductors
- Productes oxidants
- Productes enzimàtics

Dins dels productes reductors els més utilitzats per la seva eficàcia són els sulfurs. Els més econòmics i fàcils d'obtenir són el sulfur sòdic i sulfur càlcic, el més utilitzat dels quals és el sulfur sòdic, ja que el sodi dona sals solubles.

També hi ha altres compostos de sofre que s'ha observat que són més favorables per a la depilació, però són molt més cars.

Tots els sulfurs, però, cal aplicar-los en medis fortament bàsics, i aquest el donarà bàsicament l'hidròxid càlcic. Aquest procés reductor és el més aplicat des de fa molts anys i és encara el que es continua aplicant actualment, però amb alguna variació, per evitar bàsicament la contaminació despesa. Bàsicament, s'ha passat d'un depilat amb sulfur i calç sense recuperació del pèl a un mateix tipus de depilat però amb recuperació del pèl. Això ha suposat una inversió en quant a la instal·lació de maquinària adequada per a la recuperació del pèl, i a una reducció de càrrega contaminant.

Dins dels productes oxidants destaquen el clorit sòdic, que necessita molts auxiliars, i per tant, comporta despesa de productes químics tot i que produeixen pocs efluents residuals i amb poca càrrega.

Altres productes oxidants són els peròxids, entre els quals hi ha el peròxid d'hidrogen, combinat amb l'hidròxid sòdic a pH elevats (fortament bàsics). Aquesta

combinació de productes permet destruir el pèl i a més en poc temps. Aquest procés necessita pocs productes químics i, a més, sembla que permeti treballar amb menys consum d'aigua i dóna menys contaminants.

També permet tractar el bany residual precipitant-lo i separant-ne la ceratina i així es pot aprofitar l'aigua resultant en altres operacions del procés, amb el consegüent estalvi en el seu consum. Aquest és un dels mètodes alternatius que es presenta en aquest treball.

En quant als productes enzimàtics, s'han utilitzat durant molt de temps. En el depilat enzimàtic els pèls queden completament intactes. S'eliminen de la pell per efecte mecànic del bombo o amb una màquina de depilar. Les avantatges del depilat enzimàtic són la reducció de sulfurs en els efluent, la recuperació del pèl de bona qualitat i la reducció de la quantitat d'aigua que es fa servir, però per contra els productes enzimàtics són cars, i necessiten uns controls molt acurats.

III. PART TEÒRICA

1. INTRODUCCIÓ

S'intenta proporcionar una informació de caràcter bàsicament químic sobre què és la pell i el pèl de l'animal en general, tot i que el procés estudiat de depilat oxidatiu s'ha aplicat bàsicament a pell de boví.

També es descriuen els diferents tipus de depilat que hi ha, en especial el del treball, o sigui el depilat oxidatiu amb peròxid d'hidrogen en medi bàsic.

Es donarà, a més, una idea sobre tots els processos (físics, químics i mecànics) que es realitzen sobre la pell per tal de transformar-la en un producte estable.

Finalment s'han inclòs diversos capítols que tracten de les normes oficials dels assaigs físics sobre la pell, del bloqueig dels grups reactius de la pell i dels dissenys experimentals i el seu tractament matemàtic, temes tots aquests relacionats amb el treball desenvolupat en la part pràctica.

2. ESTRUCTURA DE LA PELL

De manera general la pell està formada per tres capes ben diferenciades: l'epidermis, la dermis i el teixit subcutani. [TRA50, pàg. 378] [WIL86, pàg. 1332] La part que interessa l'adober és la dermis, i durant el procés de depilat s'eliminen les altres dues.

- Epidermis: És la part que s'elimina en el procés del depilat. És la que bàsicament és vol eliminar per mètodes alternatius, però de manera que els resultats finals no s'alterin respecte dels mètodes utilitzats fins ara. Aquesta capa representa aproximadament l'1% del gruix de la pell en brut. L'epidermis està formada bàsicament per dues capes: la profunda o de Malpighi i la superficial o estrat corni. Cadascuna d'aquestes capes es divideix en substrats: en dos la primera i en tres la segona. A vegades s'observa que l'epidermis dels animals domèstics presenta una pigmentació difusa o en forma de taques. La majoria dels grànuls de pigment (melanina) es troben en i entre les cèl·lules de les capes profundes de l'epidermis, més pigmentades com més profundes. En les capes superiors disminueixen els grànuls de pigment, però sovint s'hi observa una coloració difusa del cos cel·lular, que pot arribar fins a l'estrat corni. Tot i això, aquest últim estrat es troba la major part de les vegades privat de pigment [TRA50, pàg. 380].

- El teixit subcutani: constitueix aproximadament el 15% del gruix total de la pell en brut. És la part de la pell que està unida al cos de l'animal. En aquest teixit es troben fibres llargues i entre aquestes es troben cèl·lules grasses en major o menor quantitat, segons l'animal. També es troben en aquesta capa vasos sanguinis i nervis [ADZ85, pàg. 15].

- Dermis: Aquesta capa està situada entremig del teixit subcutani i l'epidermis. És el que constitueix la "flor" del cuir acabat. El seu gruix representa aproximadament el 84% del gruix de la pell en brut. L'estructura fibrosa del derma és bàsicament col·lagen [ADZ85, pàg, 4].

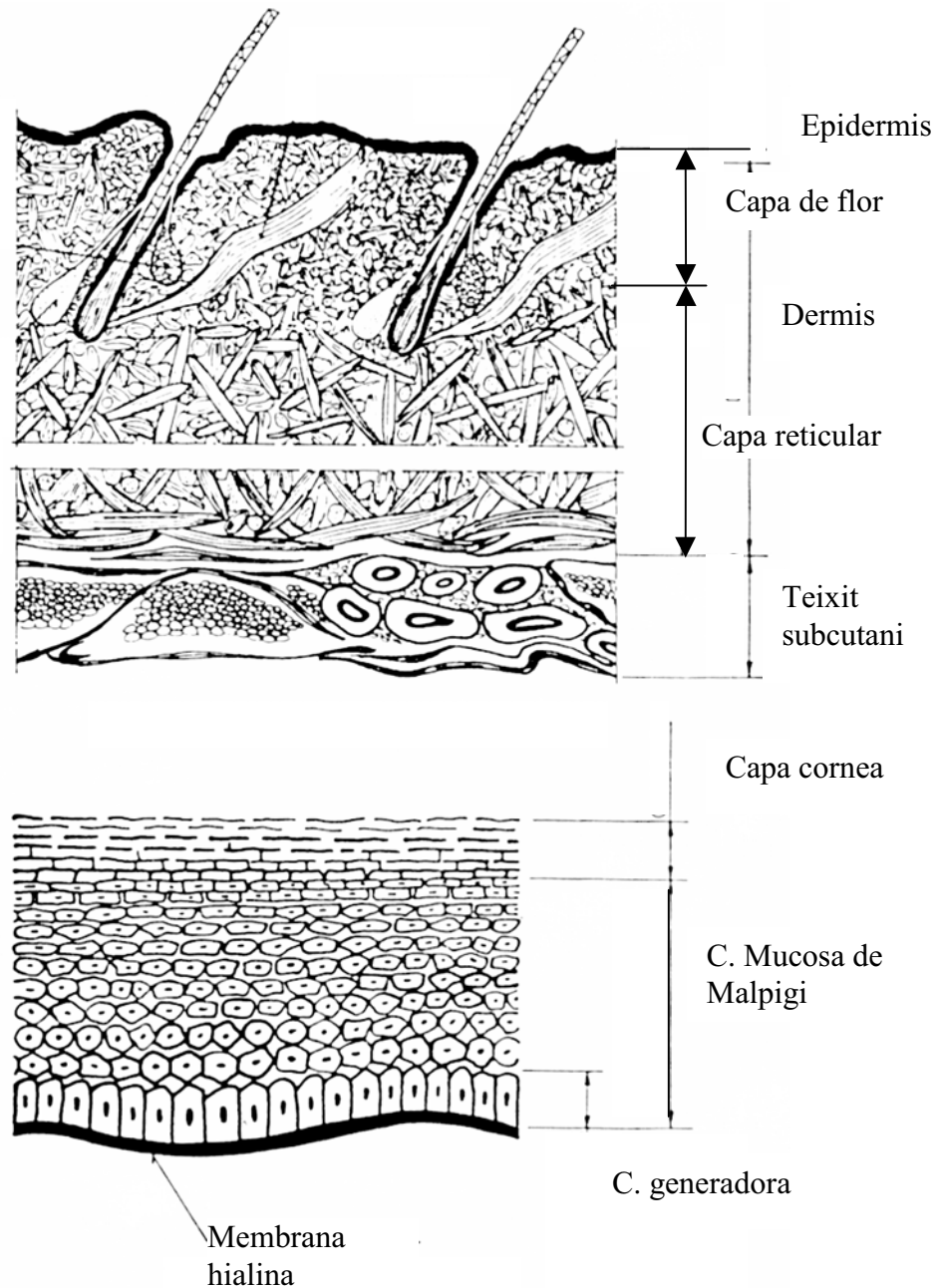


Figura 1

3. COMPOSICIÓ DE LA PELL

Bàsicament, la pell està formada per proteïnes. La quantitat de proteïna present en la pell dependrà del tipus de pell (bovina, ovina) i també variarà estratigràficament en les tres capes presents de la pell. En pells bovines fresques s'ha trobat que contenen un 33% de proteïnes, de les quals aproximadament un 94-95% és col·lagen, un 1% elastina, d'un 1 a un 2% són ceratines i la resta són altres proteïnes.

3.1. Proteïnes

Les proteïnes es caracteritzen per la seva varietat estructural i també per la varietat de funcions biològiques que presenten. Totes són polímers d'aminoàcids. Cada proteïna acostuma a tenir de cent a tres-cents residus d'aminoàcids [MAC85, pàg. 99]. Per altra banda els aminoàcids són molècules orgàniques amb dos grups funcionals: un grup amino i un altre àcid orgànic. Com que els dos grups són un bàsic i l'altre àcid, els compostos són amfòters i existeixen en forma d'ions dipolars (zwitterions) o sals internes. La importància dels aminoàcids en la natura és deguda al fet que formen enllaços amida entre dues molècules. Aquesta unió s'anomena enllaç peptídic, i el compost resultant, pèptid.

Si s'afegeixen moltes unitats a la cadena, tindrem polímers anomenats polipèptids. Les proteïnes són un cas especial de polipèptids, constituïts fonamentalment per vint aminoàcids comuns. Els conceptes de polipèptid i proteïna es confonen, ja que ambdós són polímers d'aminoàcids, i per això arbitràriament es consideren proteïnes els polipèptids amb un nombre d'aminoàcids superior a un centenar [MAC85, pàg. 109].

Les proteïnes s'han classificat atenent a les diferències d'arquitectura en la macromolècula, la seva composició i la seva funció fisiològica. Quant a la forma, hi ha proteïnes llargues i amb aspecte de fil anomenades fibroses, com és el cas de la fibrina de la seda o la ceratina de la pell, i proteïnes de forma esfèrica anomenades globulars, com l'albumina, la caseïna o els enzims. Quant a la composició, es parla de proteïnes simples, que per hidròlisi només donen α -aminoàcids, com són les albumines, les globulines, les histones i les escleroproteïnes, de les quals distingim les ceratines. I l'altra categoria són les proteïnes conjugades, les quals donen per hidròlisi altres compostos a més dels α -aminoàcids. Entre les proteïnes conjugades, es troben les fosfoproteïnes, les glicoproteïnes, les cromoproteïnes, les nucleoproteïnes i les lipoproteïnes.

També es poden dividir les proteïnes segons la seva funció: en proteïnes estructurals, com són les de la pell, cartílags, ossos etc..., les proteïnes contràctils, com les del múscul esquelètic, i els enzims, les hormones, els anticossos i les proteïnes de la sang [GUT85, pàg. 1027].

Per a aquest treball, les proteïnes que tenen interès són les ceratines, que són proteïnes que tenen la funció de protegir l'epidermis. D'acord amb això, són insolubles en aigua i solucions salines neutres i en àcids i àlcalis diluïts. Aquests últims sovint les ataquen lentament en fred, una reacció que és la base del procediment clàssic de depilat en adoberia. També segons la seva naturalesa, les ceratines són més o menys resistents a l'atac dels enzims proteolítics.

Les ceratines poden ser de dos tipus: les anomenades toves i les dures. Les toves són les menys condensades, materials menys altament estructurats, com poden ser les capes externes de l'epidermis. Les dures són les més altament condensables, i generalment es troben en estructures més diferenciades, com el pèl, les banyes, les ungles etc... Les ceratines toves són en general menys resistents a l'acció d'enzims i productes químics que les dures. La majoria de les ceratines presents a la pell varien molt amb l'espècie i l'edat. En pells primes l'epidermis normalment representa un percentatge més gran de pes que en pells gruixudes. La proporció del total de nitrogen en la pell que correspon a nitrogen de ceratines varia del 12,7% en la pell de vedella al 4,5% en la pell de brau. Les ceratines es diferencien de la resta de les proteïnes presents en la pell per l'alt contingut de sofre degut als aminoàcids cistina i metionina [OFL56, pàg. 88]. Una anàlisi de la llana bruta dona la següent composició per cada 1.000 restes d'aminoàcids totals [BAR75, pàg. 179].

Cistina	106
Àcid aspàrtic	70,5
Treonina	61,7
Serina	112
Àcid glutàmic	109
Prolina	85,2
Glicina	84,8
Alanina	61,4
Valina	39,0
Metionina	4,7
Isoleucina	24,6
Leucina	71,2
Tirosina	38,6
Fenilalanina	26,7
Lisina	27,3
Histidina	7,1
Arginina	69,6

La insolubilitat característica de les ceratines dures pot explicar-se pels lligams dels enllaços disulfur. L'acció dispersant d'alguns agents ceratolítics s'explica com una partició dels enllaços S-S i en general un trencament, que augmenta la solubilitat i la susceptibilitat a l'atac dels enzims.

Un examen histoquímic amb reaccions de color específiques del grup -SH ha demostrat que la capa epidèrmica que conté cèl·lules actives que es multipliquen (capa de Malpighi) són riques en aquests grups, mentre que les capes més externes en són pobres. Es creu que això és degut a l'oxidació dels grups disulfur amb el resultat del lligament de dues cadenes de polipèptids.

Aquest creixement de la ceratinització des de les capes interiors cap a les exteriors ha estat estudiat, i s'ha observat que va acompanyat d'un augment de la temperatura de contracció en aigua calenta.

La major part de les ceratines són relativament riques en arginina i pobres en histidina, mentre que la lisina generalment es troba en una quantitat intermèdia entre les dues. Alguns científics van acordar adoptar la relació 1:4:12 per a histidina:lisina:arginina com una caracterització definitiva de les ceratines com a grup.

Quan es va observar que no totes les ceratines s'ajustaven a aquesta relació es va suggerir que aquelles que eren químicament similars a la banya de boví i que complien aquesta relació es podien anomenar "euceratines". També es va proposar anomenar "pseudoceratines" aquelles ceratines que no complien aquesta relació.

Es va observar que les pseudoceratines no presentaven la mateixa resistència a l'atac per enzims que les euceratines. Els punts distintius entre l'anàlisi de l'epidermis i la d'altres ceratines semblen ser la relativa poca cistina observada i el seu contingut en metionina, que és més alt que en altres tipus de ceratines. Es va considerar la ceratina epidermal com una pseudoceratina, perquè no s'adaptava al criteri de proporció d'aminoàcids. Alguns autors van obtenir dades de l'epidermis bovina indicant que diferia de les ceratines dures per altres bases. Es va demostrar que el sofre total contingut en pèl de boví podia ser considerat com la suma dels continguts en sofre de la cistina i la metionina, mentre que en l'epidermis aquesta suma inclou només el 50% del sofre. Les proves indiquen que el sofre no comptat és orgànic a la natura i es va suggerir que podria estar contingut en un producte intermedi format en la conversió de metionina a cistina. Més endavant es va veure que el sofre que no es comptava existia en gran part com a homocisteïna, un intermedi esperat en la conversió de metionina en cistina segons el model de du Vigneaud, Kilmer, Rachele i Cohn. Així es va concloure que l'epidermis pot ser considerada com una barreja de proteïnes, una de les quals pot ser la ceratina existent només en una petita quantitat. D'altra banda, es va trobar que el sofre total a l'epidermis humana és la suma de cistina i metionina.

Aquesta contraposició aparent entre els dos resultats és deguda probablement al fet que els últims treballs han utilitzat només els estrats cornis obtinguts d'un cas de dermatitis exfoliativa, mentre que els primers van fer servir tota l'epidermis separada de la pell per tractament amb aigua calenta. Aquesta conté una gran part d'inceratinitzades o només parcialment ceratinitzades, mentre que l'estrat corni podia ser considerat tot ple de material ceratinitzat.

El contingut en nitrogen de les amides indica que aproximadament la meitat dels residus d'àcids dicarboxílics existeixen en forma de les amides corresponents, reduint el total de cadenes en forma d'àcid. La hidroxilamina, un aminoàcid trobat en quantitats significatives només al col·lagen, s'ha trobat en petites quantitats a la llana, però encara no s'ha pogut confirmar per mètodes cromatogràfics.

S'han aïllat i identificat diversos pèptids a través d'hidrolitzats parcials de llana, i les dades resultants porten alguna informació de la seqüència d'aminoàcids presents. En unes proves es van aïllar 19 dipèptids que contenen àcids aspàrtic o glutàmic, d'una hidròlisi parcial de llana, i es va trobar àcid glutamil-glutàmic en més quantitat. També s'han trobat altres combinacions, com l'aspartil-glutàmic.

Com a resultat d'un estudi de pèptids de la cistina aïllats de la llana parcialment hidrolitzada es va concloure que la major part dels àcids mono-amino-monocarboxílics estan combinats amb residus de cistina pels grups amino i pels grups àcid. No es va trobar cap dipèptid que contingés cistina i prolina, però com que els tripèptids (i més llargs) contenen ambdós residus, es va considerar que probablement aquests residus de prolina es produeixen a prop (i no després) dels residus de cistina [OFL56, pàg. 92].

3.2. Composició del pèl

El pèl és la primera cosa que l'adober ha d'eliminar (destruint-lo, o no) de la pell. El pèl té bàsicament dues parts contínues: l'arrel i el tall.

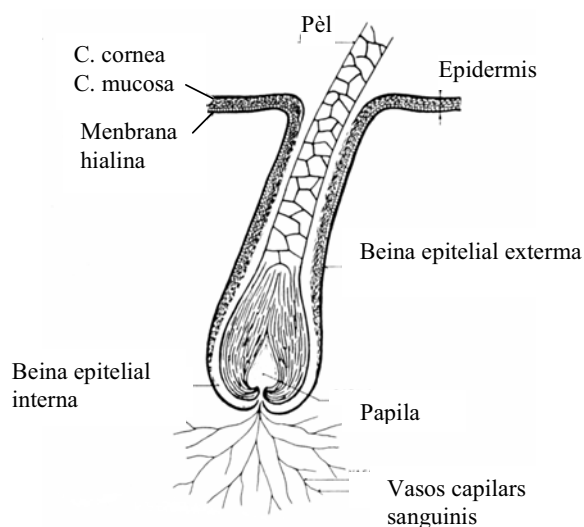


Figura 2

3.2.1. L'arrel del pèl

La seva arrel es troba dins de l'epidermis en el fol·licle pilós [ADZ85, pàg. 6].

El pèl té dues parts: la cara externa i la cara interna. La cara externa està formada principalment per teixit fibrós, es troba molt vascularitzada i recoberta de nombrosos nervis diminuts. La cara interna es troba molt adherida a l'arrel del pèl i està formada al mateix temps per dos estrats anomenats beines radiculars externa i interna; la beina externa és contínua a la membrana vítria i representa la continuació dels estrats cilíndrics i espinós de l'epidermis. La beina interna de l'arrel es troba unida de manera forta a l'externa. Es compon de dues capes cel·lulars concèntriques, de les quals l'externa, anomenada capa de Henle (o estrat epitelial pàl·lid), és senzilla i consta de cèl·lules privades de nucli, mentre que la interna, anomenada capa de Huxley (o estrat epitelial granulós), es troba integrada per un, dos o tres estrats de cèl·lules nucleades.

La capa interna es troba limitada interiorment per la cutícula de la beina, membrana d'estructura anàloga a la cutícula del pèl i amb la qual es troba en contacte [TRA50, pàg. 382] [WIL86, pàg. 1341].

3.2.2. El tall del pèl

El tall és la part allargada situada fora de la pell. Normalment la majoria dels animals tenen dues classes de pèl: els de papil·la o papil·lars i els primaris. La papil·la té la missió de controlar el creixement del pèl. Després s'endureix el bulb pilós i dona lloc al pèl primari. Els pèls papil·lars es troben assentats a la zona més profunda de la pell: són curts i fins, mentre que els primaris són llargs i forts [ADZ85, pàg. 8].

Tant l'arrel com el tall del pèl estan formats per diferents capes: la medul·la, l'escorça i la cutícula.

La medul·la del pèl és un cordó cel·lular integrat per una o més files d'elements cúbics o aplanats en sentit longitudinal, i s'hi distingeixen-se la medul·la de l'arrel, que no conté aire, i la del tall, que en té una mica. Les cèl·lules medul·lars contenen grànuls de ceratohialina i també de pigment.

La substància cortical es compon de cèl·lules fusiformes totalment cornificades amb restes de nuclis en forma de línies; el seu diàmetre longitudinal és paral·lel a l'eix del pèl i es troben unides les unes amb les altres en direcció longitudinal, mitjançant filaments cornificats, molt més que en sentit transversal.

La cutícula del pèl està formada per cèl·lules epitelials aplanades, cornificades, privades de nucli i disposades com teules, amb l'extrem lliure dirigit cap a la punta del pèl, per la qual cosa el contorn d'un tall longitudinal sembla lleugerament dentat [TRA50, pàg. 386].

La majoria dels mamífers canvien el pèl una o dues vegades l'any, les pells d'hivern i d'estiu són, sovint, molt diferents en densitat, qualitat i color. [MIL82, pàg. 148].

4. ALTRES PROTEÏNES FIBROSES DE LA PELL

Entre d'altres, es destaquen principalment el col·lagen i l'elastina.

4.1. El col·lagen

El col·lagen és la proteïna més abundant de totes les dels vertebrats superiors, i constitueix aproximadament un terç o més de la proteïna total del cos. Als tendons les fibres de col·lagen estan disposades en feixos paral·lels que proporcionen estructures de gran resistència, però de poca o nul·la capacitat d'estirament. A la pell les fibril·les de col·lagen formen una xarxa entrecreuada estesa en làmines. El material orgànic de la còrnia és col·lagen gairebé pur. Per efecte de la calor el col·lagen es transforma en gelatina, una barreja de polipèptids.

Encara que els col·làgens de diferents espècies difereixen en alguns punts de la seqüència aminoacídica, la major part contenen els següents aminoàcids. Els valors s'expressen en nombre de residus per 100 residus d'aminoàcids. [ADZ85 pag 30]:

Glicina	334,0
Alanina	105,0
Valina	19,0
Leucina	25,0
Isoleucina	11,0
Prolina	129,0
Fenilalanina	13,0
Metionina	6,6
Serina	38,0
Treonina	17,0
Tirosina	4,7
Hidroxiprolina	92,0
Àcid aspàrtic	48,0
Àcid glutàmic	72,0
Lisina	25,0
Histidina	48,0
Hidroxilisina	4,6
Cistina	1,0

Dels valors donats destaquen l'elevada quantitat de residus de glicina, que correspon aproximadament a una tercera part del total; la presència de prolina i hidroxiprolina en quantitats importants, recordant, a més, que l'hidroxiprolina és característica del col·lagen, i que el conjunt de residus de glicina, prolina, hidroxiprolina i alanina representen quasi les dues terceres parts dels residus totals.

Posseeixen també uns diagrames de difracció diferents als dels α i β -ceratines. De l'estudi dels diagrames de difracció s'ha deduït que l'estructura secundària del col·lagen és la d'una triple hèlix de cadenes polipeptídiques. Cadascuna de les cadenes és una hèlix de tres restes embolicada cap a l'esquerra; les cadenes es troben unides per ponts d'hidrogen. Cap altra proteïna que no sigui col·lagen no conté cadenes triplohelicoidals semblants.

El col·lagen està format per estructures subunitàries periòdiques, les molècules de tropocol·lagen, de triple fil i que posseeixen caps distintius. Aquestes subunitats estan disposades cap amb cua en molts feixos paral·lels, però els caps estan alternats, la qual cosa permet interpretar l'espaiat característic de 60 a 70 nm de la unitat repetida en les fibril·les de col·lagen de les diferents espècies [LEH82, pàg. 173-178].

4.2. L'elastina

L'elastina és una proteïna fibrosa que es troba junt amb el col·lagen i contribueix en un grau considerable a l'elasticitat del teixit connectiu.

També és interessant per la seva resistència física i química específiques. La seva composició aminoacídica canvia depenent del seu origen. El nivell d'hidroxiprolina és baix, però constant, i la relació entre hidroxiprolina i prolina, que en el col·lagen és 1:0, en l'elastina és 0:1. Igual que el col·lagen, l'elastina conté només petites quantitats de tioaminoàcids (un 0,17% de sofre aproximadament). El contingut en glicina és tant alt com en el col·lagen i el contingut en àcids aspàrtic i glutàmic és més petit que en el col·lagen [BIE83, pàg. 78-79].

5. DESCRIPCIÓ DELS PROCESSOS DE TRACTAMENT DE LA PELL

5.1. Introducció

La pell, des que surt de l'animal fins que arriba al consumidor, passa a través d'una sèrie de processos tant físics com químics i mecànics.

Aquí s'intenta donar una idea sobre aquestes operacions necessàries per transformar la pell en un producte estable.

5.2. Generalitats

Bàsicament, totes les operacions que es realitzen sobre la pell s'engloben dins de dues parts ben diferenciades:

- Processos humits o de ribera: Aquest nom és degut a la permanent i necessària presència de l'aigua en tots aquests processos, tant en els banys que es fan servir per efectuar les reaccions químiques com dins de la pell en tot moment. Són: el remull, el depilat, el calciner, el descarnat, el dividit, el desencalcinat, el rendit, el desgreixatge i el piquelat, principalment, i també en humit es fan l'adobament, el neutralitzat, el readobament, la tintura i el greixatge.

Aquestes operacions, s'apliquen totes o no i en més o menys mesura, segons el tipus de pell (boví, oví i porcí).

- Processos d'acabat: Aquí tenen lloc una sèrie d'operacions que es basen en el tractament superficial del cuir per donar-hi l'aspecte final amb el qual es comercialitza. Per tant, en l'acabat s'influeix sobre l'aspecte visual, el tacte i les propietats físiques del cuir.

5.3. Descripció de les operacions més utilitzades a la ribera

5.3.1. Introducció

Les operacions que es porten a terme a la part corresponent a la ribera tenen lloc en recipients determinats. Aquests són bàsicament: tines, molinetes i bombos.

Les primeres són recipients de tipus estàtic i els altres són recipients de tipus dinàmic, que agiten el bany i les pells durant el procés, i per tant, l'operació es realitza de manera més dràstica.

Les molinetes porten unes pales agitadores que van girant per tal de donar el moviment desitjat. Els bombos porten uns pivots a dins que fan que, mentre el bombo, gira, les pells colpegin, i s'aconsegueix, per tant, un major efecte mecànic.

5.3.2. Variables que cal tenir en compte

Les variables físiques que en certa manera governen les reaccions químiques efectuades en els recipients són la temperatura, el temps i l'efecte mecànic.

Les variables químiques més importants que cal controlar són el pH, la densitat del bany i la concentració de productes emprats, que es compta o bé en percentatge sobre el pes de la pell o bé en grams per litre de bany.

5.3.3. El remull

Una vegada la pell en brut (fresca, salada o seca) arriba a l'adobar, s'hi tallen, si encara les porta, les parts no aptes per a l'adobament (cues, potes llargues i caps). Després es guarden en un magatzem condicionat, per conservar-les, o fins i tot en una nevera. A partir d'aquest moment, la pell ja està a punt per iniciar el primer procés: el remull.

El remull és un tractament de la pell en brut amb aigua, i té per objectiu la humectació i netejar la pell de sang, cascàries, microorganismes, limfes, globulines, albúmines i productes de conservació addicionats anteriorment.

El remull serà diferent en temps, acció mecànica i productes afegits segons que la pell sigui fresca, salada o seca, però en qualsevol cas s'acostuma a fer amb més d'un bany. Dura al voltant de 24 hores.

Es prefereix que l'aigua utilitzada no porti microorganismes (per exemple: de pou) i la temperatura del bany depèn de la temperatura externa i del mètode de remull emprat.

Els productes que s'afegeixen més correntment al remull són: agents humectants i tensioactius, productes alcalins, sals neutres i enzims i antisèptics.

Una vegada la pell és neta i està humectada, es passa a la següent operació, que es pot fer en l'últim bany de remull o bé en un bany nou.

5.3.4. El depilat i calciner

De fet, són dues operacions, però sovint es fan alhora. El depilat consisteix en l'eliminació de l'epidermis i el pèl de la pell, i l'encalçament en una hidròlisi de proteïnes que produeix un aflujament de l'estructura fibrosa del col·lagen o, dit en altres paraules, l'encalçament "buida" la pell.

Els productes tradicionals que es fan servir per depilar són el sulfhidrat i el sulfur sòdic. A causa del seu caràcter reductor trenquen els ponts de disulfur de la ceratina. Per a l'encalçament es fa servir l'hidròxid càlcic, que trenca els ponts d'hidrogen que hi ha entre les fibres de col·lagen.

Acabat aquest procés, es renten les pells a fons i s'efectuen les operacions mecàniques: descarnament i dividit.

5.3.5. El descarnat

Aquesta operació, en segons quins casos, no es fa en aquest punt sinó després del remull. Consisteix a netejar el cantó carn de la pell de restes de carn i de greix que puguin quedar-hi. Això es fa amb l'ajut d'una màquina que porta un cilindre amb ganivetes incorporades en forma de "V". Després, si cal, es passa al dividit

5.3.6. El dividit

Quan la pell és massa gruixuda per a l'article que es busca, es passa per una màquina que té una cinta d'acer sense fi esmolada. Aquesta màquina divideix la pell en dos, de tal manera que el cantó de la flor queda tot igualat a un gruix prèviament seleccionat, i separat del cantó de la carn. Aquest cantó de la carn s'anomena "serratge" i es pot adobar posteriorment, si té prou gruix, i obtenir-ne articles aptes. Per exemple, es fa servir per fabricar coles i gelatines.

5.3.7. El desencalçinat

En aquest punt del procés la pell conté àlcalis en els líquids presents als espais interfibril·lars i hidròxid càlcic precipitat entre les fibres de la pell. Cal eliminar-los perquè, si no, aquests compostos produirien problemes d'absorció que impedirien un bon adobament posterior i donarien com a resultat defectes en el producte final, com taques, poca resistència i d'altres.

Aquesta eliminació es fa amb productes que formen compostos solubles amb els àlcalis, com sulfat amònic, el bisulfit o el metabisulfit sòdic, l'àcid làctic i l'àcid clorhídric. Aquests compostos s'eliminen rentant amb aigua.

5.3.8. El rendit

En el rendit es busca, mitjançant l'addició d'enzims proteolítics, un aflluixament de l'estructura del col·lagen.

Químicament es pot explicar aquest efecte dient que els enzims utilitzats peptitzen lleugerament les fibres del col·lagen. Aquest efecte s'ha de controlar perquè un excés de rendit porta com a conseqüència una pell massa buida.

En el rendit també s'eliminen les restes d'epidermis i pèl que poden quedar a la pell, així com una part del greix natural de l'animal.

Es busca que la temperatura i el pH siguin adequats a la bona acció dels rendents.

La temperatura adequada acostuma a ser al voltant de 35°C i es treballa a pH bàsic (8-9) en la majoria dels casos.

Les variables temps, efecte mecànic, quantitat i concentració del rendit, temperatura i pH permeten controlar el grau d'intensitat d'un rendit. Com més tou es vulgui l'article final, més intens ha de ser el rendit.

Un cop acabat el rendit cal rentar les pells amb aigua freda per tal d'interrompre l'acció dels enzims.

5.3.9. El píquel

Consisteix en el tractament de les pells, en bombo o molineta, amb solucions salines i àcides en el mateix bany. Aquesta operació atura definitivament l'acció dels enzims del rendit i prepara la pell per a l'adobament. El píquel serà més o menys suau segons l'adobament que s'hagi de fer després.

Al final del píquel generalment es deixa la pell a pH entre 2 i 3,5. Aquest grau d'acidesa inflaria la pell per osmosi inversa i obstaculitzaria l'entrada de productes, però això s'evita amb la prèvia addició de sal comuna fins que s'obté un bany d'aproximadament 6-7° Baumé de densitat.

Industrialment els productes emprats per fer el píquel són l'àcid fòrmic, l'àcid sulfúric i el clorur sòdic. Les quantitats de productes i la durada de l'operació marquen les diferències entre cada tipus de píquel.

Una vegada acabat el píquel, les pells estan a punt de ser adobades.

5.3.10. El desgreixatge

Aquesta operació es realitza sempre sobre pells ovines i porcines, que contenen el 10-30% sobre pes sec de greix natural desigualment repartit i, a vegades, sobre pells bovines que contenen un 2-3% sobre pes sec de greix natural. En aquest últim tipus de pells, la major part del greix s'elimina en les altres operacions de ribera i ja no és necessari desgreixar-les.

El greix natural de la pell pot provocar una menor penetració de productes, taques fosques a la pell i altres efectes no desitjats que perjudiquin el resultat final de tot l'adobament.

Aquesta operació normalment es fa a bombo i, o bé després del rendit, o bé després del píquel i de deixar reposar un temps les pells piquelades.

5.3.11. L'adobament

L'adobament de la pell té com a finalitat fonamental aconseguir una estabilització del col·lagen enfront de fenòmens hidrolítics per l'aigua i/o enzims, a més de donar a la pell una resistència a la temperatura superior a la que té en estat natural.

Una altra finalitat és aconseguir, mitjançant la reacció dels productes adobants amb el col·lagen, crear un suport base adequat per tal que les operacions posteriors puguin fer l'efecte que els correspon i s'assoleixi així una pell acabada apta per al consum, més o menys tova, flexible, amb el color que calgui, etc., i amb les característiques físiques necessàries.

Per adobar és necessari fer reaccionar amb el col·lagen algun producte químic que sigui capaç de fer-ho. Cal aconseguir no solament la reacció amb els grups reactius lliures en les cadenes laterals de les fibres del col·lagen, sinó que, a més, pugui reaccionar amb la pròpia cadena del col·lagen, substituint ponts d'hidrogen i altres lligams naturals de la proteïna fibrosa, de manera que en la substitució s'anul·li la possibilitat que, en el moment de l'assecatge de la pell molla, es tornin a formar les unions naturals que la deixarien dura i translúcida com un pergamí.

L'experiència demostra que els productes per adobar la pell han de ser almenys bifuncionals i generalment són polifuncionals a fi de poder reaccionar amb diferents cadenes del col·lagen al mateix moment. A més també cal, que tinguin una mida molecular adequada a fi de poder arribar als grups funcionals superficials de diferents cadenes del col·lagen.

Així, com a productes adobants es poden fer servir principalment extractes vegetals, sals de crom (III) i en menor grau sals d'alumini, sal de ferro (III), zirconi i titani. Altres productes adobants són els aldehids, olis de peix oxidables, residus d'urea, melamina etc.

Tots aquests productes, que tenen un ús limitat com a adobants, es fan servir generalment com a productes complementaris de l'adobament al crom, a fi de complementar, en determinats articles, les característiques desitjades.

5.3.12. L'escorregut i rebaixat del cuir

Un cop ja adobat i reposat, el cuir es pot dividir, si no s'ha fet i en cas que calgui, i rebaixar en cas necessari (quasi sempre).

Per poder fer aquestes operacions, cal escórrer la pell prèviament. L'escorregut consisteix a fer passar el cuir entre dos cilindres envoltats de feltre que pressionen la pell i provoquen la sortida del bany residual d'adobament d'entre les fibres. La humitat del cuir escorregut és aproximadament d'un 60%.

El rebaixat és una operació que fa passar la pell entre dos cilindres metàl·lics, un dels quals és llis, mentre que l'altre té ganivetes en forma de "V" que tallen, de manera que treuen encenalls de cuir. Amb aquesta operació es pot regular i igualar la diferència de gruix entre una part i l'altra del mateix cuir, i també entre un cuir i un altre. La distància entre els dos cilindres és graduable i això permet obtenir cuir de diferent gruix final segons la graduació amb què fem treballar la màquina.

5.3.13. El neutralitzat

Una vegada rebaixats els cuirs adobats al crom, se sotmeten a una sèrie d'operacions que fan variar considerablement l'aspecte final del cuir en propietats tals com el tacte, la suavitat, la plenitud, el gra i, en general, totes les propietats físiques mesurables del cuir.

En la majoria dels casos l'operació posterior al rebaixat és el neutralitzat, en el qual es busca l'eliminació de rebaixadures, sals, sal de crom no fixada i també dels àcids forts que conté el cuir, o bé canviar aquests per àcids orgànics. Aquesta eliminació o substitució dels àcids forts és importantíssima, ja que aquests perjudiquen notablement la resistència de les fibres del cuir.

5.3.14. El readobatge

En aquesta operació s'introdueixen diferents substàncies dins el cuir ja adobat. Aquestes substàncies acostumen a tenir caràcter adobant per si mateixes, però el que es busca és modificar certes propietats del cuir en funció de l'article que es vulgui aconseguir. Exemples d'aquestes propietats són: el tacte, l'ompliment, la fermesa, la capacitat de tenyit, la resistència a la suor, etc.

Els productes readobants més usuals en cuirs adobats al crom són: sals de crom de diferents basicitats i/o emmascarades. Aquestes sals de crom poden ser igual de bàsiques que les emprades en l'adobament o més bàsiques, la qual cosa comporta més fixació. N'hi ha que porten productes emmascarants incorporats, tals com formiats, sulfits, polifosfats o sintètics neutres. També s'utilitzen sals d'alumini basificades, extractes vegetals, sintètics, aldehids i resines.

5.3.15. La tintura

Aquesta operació serveix per canviar el color que té el cuir a causa dels productes adobants. El color obtingut després de tenyir es pot modificar en el greixatge i això es té en compte amb vista al producte final desitjat. Molt sovint el color final s'assolirà amb l'acabat, però en la tintura es busca un color tan semblant com sigui possible al final, ja que així es facilita l'operació d'acabat. A més, en cas d'accidents tals com les ratllades, que poden fer caure l'acabat, queda visible el color de la tintura i es nota menys el defecte.

Els colorants més emprats són:

- Colorants àcids: són aniònics, de mida molecular relativament petita, i per tant penetren molt bé.
- Colorants directes: són aniònics, de mida molecular més gran que els àcids, i per tant cobreixen més.

- Colorants bàsics: són catiónics, s'utilitzen majoritàriament per remuntar cuirs ja tenyits amb colorants aniònics.

- Colorants de complex metàl·lic: són aniònics i contenen un metall en la seva molècula. Permeten obtenir una gran regularitat i fixació, però són els més cars.

5.3.16. El greixatge

En aquesta operació es lubrifiquen les fibres del cuir per tal d'obtenir un cuir que no es trenqui en assecar-lo i presenti una flexibilitat i un tacte adequats.

Els productes emprats en aquesta operació s'anomenen greixos, encara que de fet existeixen avui dia molts greixants sintètics que no s'ajusten al que s'entén normalment per greix, sinó que s'ajustarien més a la paraula tensioactiu o emulsionant quant a la constitució química.

5.3.17. L'escorregut

Per escórrer, es fan passar els cuirs per una màquina que té dos cilindres recoberts per feltre. En passar entre aquests, el cuir expulsa una part de l'aigua que té a causa de la pressió a la qual se sotmet. Aquesta operació té a més per finalitat que el cuir quedi pla, sense arrugues, i així augmenti al màxim la superfície.

Una vegada escorreguts, els cuirs es passen per la màquina de repassar.

5.3.18. El repassat o estirat

Aquesta operació es fa per allisar el gra de la flor, aplanar el cuir i eliminar les marques que queden en passar per la màquina d'escórrer. Si aquesta operació es fa correctament, augmenta el rendiment quant a superfície del cuir, cosa molt important en l'aspecte econòmic.

5.3.19. L'assecatge

Té per finalitat evaporar l'aigua que contenen els cuirs. Aquesta operació influeix sobre les característiques del cuir acabat. Segons el tipus d'adobament i el producte final desitja, el sistema d'assecatge serà un o altre. Es pot distingir entre dues maneres d'assecar el cuir, que són o bé sense sotmetre'l a tensió o bé estirant-lo.

5.3.20. Operacions mecàniques

Abans de passar a l'acabat final es fan una sèrie d'operacions mecàniques prèvies que varien en ordre i quantitat segons l'article final:

- El condicionament. Es dona més humitat al cuir per preparar-lo per a les operacions posteriors.

- L'estovament. S'estova el cuir per acció mecànica, per flexibilitzar-lo.

- L'assecatge final. S'asseca el cuir per permetre un acabat correcte.
- El retallat. S'eliminen del cuir les parts arrugades i amb defectes. Millora la presentació del cuir.
- Desempolsat. S'introdueix el cuir en una màquina que té raspalls que giren en sentit invers i amb aspiració, i s'elimina la pols enganxada al cuir provinent de l'esmerilat.
- El batanatge. Es fan rodar els cuirs en sec dintre d'un bombo per fer el cuir més flexible i fer-li pujar el to del color.

5.3.21. L'acabat

S'entén per acabat la sèrie d'operacions que es basen en el tractament superficial del cuir per donar-hi l'aspecte final amb el qual es comercialitza. Per tant, en l'acabat s'influeix sobre l'aspecte visual, el tacte i les propietats físiques del cuir.

6. MECANISME DEL DEPILAT

6.1. Introducció

L'objectiu del depilat és eliminar el pèl i l'epidermis de les pells destinades a cuir. Tots els sistemes per treure el pèl es fonamenten en un d'aquests dos mètodes generals [OFL56, pàg. 257]:

- Destruint o modificant el teixit epidèrmic que envolta l'arrel del pèl, afluixant-lo i després extraient-lo mecànicament.

- Destruint el pèl mateix i reduint-lo a una pasta mitjançant diferents atacs químics. El mètode tradicional fa servir un àlcali i un sulfur soluble en aigua.

Per tal de conèixer en què es fonamenta l'atac químic a les proteïnes del pèl i l'epidermis, cal estudiar la química de la ceratina, component principal de la canya del pèl i de les capes cornificades de l'epidermis.

6.2. Química de la ceratina

La gran insolubilitat, la resistència a l'atac àcid o alcalí i la resistència a la hidròlisi de les ceratines s'expliquen perquè les cadenes polipeptídiques es troben lligades per enllaços molt estables, principalment pel pont disulfur de l'aminoàcid cistina.

Cal suposar que, a la ceratina, la cistina es forma entre dues cadenes paral·leles de polipèptids i que els dos grups carboxílic i els dos grups amino s'uneixen a altres aminoàcids per enllaços peptídics.

La molècula de ceratina té com a estructura general R-S-S-R, on R representa les cadenes de polipèptids. Estudis posteriors han evidenciat que el sofre de la ceratina es troba lligat amb més d'un tipus d'enllaç, possiblement amb ponts entre enllaços adjacents d'una sola cadena de polipèptids.

Tot i això, el concepte bàsic de pont disulfur sembla correcte, ja que la ruptura d'aquest pont provoca en la ceratina un inflament ràpid que permet l'atac amb àlcali diluït, i els productes solubles són fàcilment digerits pels enzims [OFL56, pàg. 262-263].

Les ceratines del pèl o les de l'estrat corni de l'epidermis es formen a partir de les proteïnes de l'arrel o de la capa de Malpighi, procés que es coneix per ceratinització. Consisteix, en part, en la formació d'enllaços disulfur a partir de grups sulfhidril (-SH). Aquest grup, que és molt reactiu, és extremament susceptible a l'oxidació cap a disulfur per l'oxigen atmosfèric en presència de sals de ferro o altres oxidants suaus. El contingut en sofre de les proteïnes de la capa de Malpighi i de l'estrat corni és pràcticament el mateix, aproximadament 1%. Mitjançant indicadors se sap que la capa de Malpighi és rica en grups -SH mentre que l'estrat corni en conté pocs o cap.

Bloquejant els grups -SH i reduint els S-S a sulfhidril, es va veure que l'estrat corni contenia abundants grups disulfur, mentre que la capa de Malpighi tenia una reacció molt feble, cosa que indicava que els grups disulfur eren pocs, com es pot veure a la taula I [OFL56, pàg. 264-265]:

	S-S	-SH
Canya del pèl de cabra	344	36
Arrel del pèl de cabra	314	76
Epidermis	165	38

Taula I: Contingut de S-S i -SH en ceratines ($\mu\text{mol/gr}$)

Es va trobar la mateixa transformació de grups sulfhidril en disulfurs a la beina exterior de l'arrel i en la medul·la del pèl. En tots aquests casos la ceratinització és abrupta, i té lloc principalment en el lligam entre l'estrat granulós i l'estrat lúcid.

El procés és quelcom diferent en el còrtex del pèl, ja que la reacció té lloc en tot l'ample de la zona ceratogènia. Durant la ceratinització el còrtex es troba molt enriquit en sofre, com a mínim de tres o quatre cops més que la capa de Malpighi o l'epidermis cornificada. La ceratina del còrtex del pèl és de les anomenades dures (o euceratines), a diferència de les toves (o pseudoceratines) de l'epidermis cornificada, la part alta de les beines de l'arrel i la medul·la.

La major part del sofre de les ceratines dures es troba en forma de cistina, mentre que una part més petita es troba en forma de metionina.

En un estudi sobre l'acció d'un 5% d'hidròxid sòdic en la secció del pèl es va trobar que l'ordre de reactivitat era respectivament: còrtex, cutícula i medul·la. La resistència de la medul·la es pot explicar per la presència d'una lipoproteïna molt resistent en les parets cel·lulars.

Per tant, es pot dir que el còrtex del pèl és pràcticament tot ceratina dura molt lligada per ponts disulfur i altres enllaços. La destrucció del pèl ha d'implicar la ruptura d'aquests enllaços. Per contra, l'afluixament del pèl implica només la destrucció parcial o total dels teixits que mantenen el pèl al seu lloc.

6.3. Efecte dels àlcalis sobre el pèl

Tot i que la destrucció del pèl únicament amb àlcali no és un procés pràctic, és convenient veure primer el mecanisme de ruptura del pèl per l'àlcali i després veure com es modifica aquest mecanisme en presència de reductors i oxidants. S'observa que els enllaços peptídics de les cadenes de polipeptids únicament es modifiquen a temperatures i concentracions elevades.

Els polipèptids resultants (ceratoses o cerateïnes) són productes que precipiten a un pH al voltant de 4. L'àlcali trenca els enllaços salins i els ponts d'hidrogen entre cadenes de polipèptids i es produeix una desaminació. La ruptura d'aquests enllaços no és suficient per solubilitzar el pèl, ni tan sols per modificar moltes de les seves propietats físiques, pel fet que l'enllaç disulfur és molt estable, i també ho són els enllaços secundaris formats després de l'acció de l'àlcali. La quantitat de pèl dissolta a pH per sota de 13,5 a 25°C és molt baixa, al voltant d'1% diari. La quantitat dissolta augmenta ràpidament a pH 13,5 o superior i amb temperatura.

El canvi més important en la composició del pèl amb tractament àlcali és una pèrdua important de sofre. A la pràctica tot el sofre del còrtex madur es troba com a ponts disulfur, i és aquí on es produeix l'atac amb l'alliberament del sofre. La quantitat de sofre solubilitzat depèn de les condicions [OFL56, pàg. 266-267].

6.4. Immunització del pèl

La formació de la lantionina provoca que el pèl es torni més inert davant l'acció del sulfur, ja que és més fàcil atacar un pont disulfur que un enllaç sulfur simple; això es coneix per immunització. A més de la immunització per tractament d'àlcalis (bases monovalents), es troba un altre tipus d'immunització que té un principi diferent: la immunització amb bases divalents.

L'acció de les bases divalents (calç i hidròxid bàric principalment) es fonamenta en la reacció d'aquests compostos amb el pont disulfur per formar un nou enllaç transversal molt estable que conté un àtom de calci o bari no ionitzables.

Quan el pèl sense tractar es bull en una solució del 5% de NaHSO₃ es contrau al voltant d'un 24% de la seva mida original, probablement a causa de la ruptura dels ponts disulfur estabilitzadors. Es va descobrir que la capacitat del pèl per supercontraure's disminuïa amb un pretractament amb àlcali. Amb hidròxid bàric 0,1N la supercontracció del pèl disminueix a mesura que creix el temps de pretractament, començant per un 2% després de 2 hores i després creixent fins a un 10% després de 4 o 6 hores.

6.5. Acció dels sulfurs sobre el pèl

Se sap que l'addició de sulfurs alcalins, particularment el sulfur sòdic, a la calç o a l'hidròxid sòdic accelera molt la destrucció del pèl. Es va postular que l'acció del sulfur i l'àlcali sobre el pèl es produeix en dos nivells: un atac ràpid del sulfur al pèl, seguit d'una reacció més lenta del pèl modificat amb l'àlcali. Els sulfurs reaccionen amb els components del pèl que tenen sofre. Primerament es va suggerir que el sulfur reduïa la cistina a cisteïna. També es va veure que altres agents reductors acceleraven l'efecte

de l'àlcali sobre el pèl. Això va donar lloc a la teoria de l'efecte potenciador dels reductors en el depilat.

Van aparèixer dubtes sobre la teoria quan es va descobrir que algunes amines alifàtiques eren dolentes a l'hora d'afluixar el pèl, però tenien una acció sobre el mateix pèl.

S'han donat dues teories sobre l'efecte del sulfur i dels reductors sobre el pèl en solucions alcalines. Segons una d'aquestes, el sulfur redueix els ponts disulfur de la ceratina formant grups sulhidril en la proteïna i oxidant-se ell mateix. El segon punt de vista és que la ruptura inicial del pont disulfur té lloc per l'àlcali i els agents reductors reaccionen amb un o els dos productes de fissió i així eviten la formació dels enllaços causants de la immunització [OFL56, pàg. 273-281].

Es van realitzar nombrosos treballs i estudis sobre l'efecte del sulfur en el pèl, que van arribar a donar una sèrie de conclusions que es podrien resumir així:

1. El sulfur s'uneix ràpidament amb la ceratina però no amb el col·lagen, mentre que les bases s'uneixen lentament en quantitats creixents amb la ceratina i el col·lagen.

2. Amb valors de pH inferiors a 11,0 l'atac del pèl i fins i tot l'acció d'afluixament del pèl és pràcticament nul·la. L'afluixament del pèl o la destrucció de la ceratina s'accelera mitjançant una concentració de sulfur superior, així com per valors de pH superiors a 11.

3. Normalment s'observa un atac del pèl quan s'empra més d'un 0,2% de sulfur sòdic sobre el pes de la pell.

La taula II és un resum on es veu l'efecte accelerant causat per l'augment de concentració de sulfur en el bany de depilació.

% de Na ₂ S (60%) calculat sobre pes pell	Afluixament del pèl en temps
0,0%	9-10 dies
0,5%	7-8 dies
1,0%	4-5 dies
2,5%	2 dies
5,0%	3-5 hores

Taula II. Afluixament del pèl i concentració de sulfur

A partir d'un 0,5% de sulfur s'observa un atac destructiu del pèl. S'han fet moltes proves intentant trobar el límit superior de la concentració de sulfur per aconseguir afluixar el pèl sense atacar-lo, però aquesta concentració no s'ha pogut determinar. Per explicar l'efecte de pH en l'acció depilant del sulfur s'ha acceptat que l'ió sulfhidrat no té poder destructiu sobre el pèl i que únicament en té l'ió sulfur. Per dissolució aquosa del sulfhidrat sòdic es produeix un trencament hidrolític segons la reacció:



Això vol dir que quan es troben en solució i junts els productes sulfhídric i sosa, presenten hidròlisis i donen sulfhidrat. Únicament podrem tenir ió sulfur treballant en medi bàsic (per sobre de 9) i depenent de la concentració.

La connexió entre els valors de pH i la concentració de sulfur consisteix en el fet que l'acció ceratolítica per a un valor de pH constant serà més gran com més gran sigui la concentració de sulfur [BIE83, pàg. 89-91].

La unió del sulfur a la ceratina del pèl té lloc de manera ràpida. En les primeres hores s'absorbeix i després s'arriba a un equilibri de forma que l'absorció de sulfur pràcticament no augmenta. La ceratòlisi del pèl transcorre d'una altra manera més lenta però constant.

7. MÈTODES DE DEPILAT

7.1. Introducció

Els mètodes més antics de depilat són de naturalesa enzimàtica. La forma més primitiva de depilació consistia a provocar un excés de putrefacció amb el qual els enzims produïts pels bacteris de la pell hidrolitzaven les proteïnes protoplasmàtiques de la capa basal de l'epidermis i del fol·licle pilós, i així afluixaven la unió entre còrion i epidermis.

Cal, però, parar el procés de putrefacció en el moment adequat de tal forma que no es faci malbé la pell. Tot i així, com que és molt difícil controlar la classe i quantitat de bacteris proteolítics, aquesta depilació no es pot aplicar de manera exacta [ADZ85, pàg. 144].

S'ha de distingir entre el depilat per tractament químic del pèl i la de l'afluixament del pèl seguit d'una separació d'aquest per sistemes mecànics.

La conservació del pèl i l'afluixament comprenen tot el procés en el qual la capa cel·lular basal exterior de l'arrel del pèl i de l'epidermis és atacada i destruïda. Els pèls afluixats per aquest sistema poden separar-se mecànicament.

El depilat amb destrucció del pèl es realitza mitjançant la destrucció hidrolítica del pèl amb ruptura del pont disulfur de la ceratina. El pèl i l'epidermis són destruïts però principalment s'ataca l'arrel del pèl.

Entre aquests dos processos es troba el sistema d'empastat, segons el qual es posen els productes químics destructors del pèl pel costat de carn, i aquests hi penetren i destrueixen l'arrel amb la consegüent separació de la canya [HOW92].

7.2. Afluixament del pèl hidrolític i hidrotròpic

De manera general, hidròlisi significa la ruptura d'una molècula per l'acció d'àcids i bases. També la ruptura de les proteïnes en pèptids i finalment en aminoàcids mitjançant àcids i bases és una hidròlisi, i en sentit estricte una proteòlisi. Aquesta ruptura hidrolítica o proteolítica a temperatura ambient i a pH neutre es realitza lentament (d'altra manera no seria possible la vida sobre la terra). La hidròlisi s'accelera amb temperatures més elevades. Les proteïnes amb pocs enllaços transversals, que acostumen a ser més joves, es deixen hidrolitzar més fàcilment que les formes més velles i entrellaçades. Els productes hidrolítics solubilitzen o fan hidròfiles les molècules que ataquen. Els compostos hidrotròpics no modifiquen les molècules, sinó que actuen sobre les proteïnes per ruptura dels ponts d'hidrogen entre grups peptídics. Aquest efecte aconsegueix l'inflament i la reducció de la temperatura de contracció (temperatura de desnaturalització de les proteïnes) de les proteïnes estructurals.

Per proteïnes globulars o per productes d'hidròlisis grans es pot obtenir una dissolució total en fase aquosa [HER89, pàg. 62].

7.2.1. Afluixament del pèl hidrotèrmic

L'acció hidrolítica de l'aigua augmenta considerablement en augmentar la temperatura. A uns 65°C es contrau el col·lagen, i a temperatura més elevada s'aconsegueix la destrucció total de la seva estructura. Com menys entrellaçades es trobin les proteïnes, més fàcilment es poden hidrolitzar amb aigua calenta.

El sistema de depilat de la pell amb aigua calenta es fa servir amb la pell de porc per extreure'n les cerres. Per això es fica la pell durant 4-6 minuts en un bany d'aigua a 58-60°C i després les cerres s'extreuen mecànicament.

L'afluixament del pèl és degut a la baixa estabilitat hidrotèrmica de les capes cel·lulars sense cornificar de l'arrel del pèl i capes baixes de l'epidermis. Aquest mètode té el problema que, si la temperatura puja per sobre de la de contracció del col·lagen, apareixen defectes al cuir, com poden ser: resistències dolentes, capacitat de tintura dolenta o defectes de flor tan forts que faran que aquest mètode de depilat en general no sigui recomanable [HER89, pàg. 63-64].

7.2.2. Afluixament del pèl amb hidròxids alcalinoterris

L'afluixament del pèl es pot reforçar amb la presència d'àcids i bases, és a dir, pel canvi del valor de pH essencialment. El modificador de pH que més es fa servir és l'hidròxid càlcic, que produeix un afluixament del pèl bàsic. S'afegeix en forma de lletada de calç o en pols. Per a l'obtenció d'una solució saturada d'hidròxid càlcic es necessita d'1,5 a 2,0 g d'hidròxid comercial per cada litre d'aigua, però sempre es preparen banys amb excés (uns 10 g/l), i així queda un sediment en els dipòsits.

Amb aquest sediment es disposa d'una reserva d'hidròxid càlcic que assegura la saturació del bany. La saturació del bany és important, ja que aquest tipus de depilat és més eficaç com més gran és la concentració en ions calci i hidròxid [ADZ85, pàg. 118-119] [HER89, pàg. 64-67].

L'afluixament del pèl en un depilat de calç pura s'aconsegueix en un temps de cinc a vuit dies. Se sap que l'acció dels licors de depilació que s'utilitzen més d'un cop és més gran, bàsicament per la presència d'amoníac, amines i compostos amb sofre en solució provinents de la hidròlisi de les pells tractades amb anterioritat.

El seguiment de l'acció del depilat en talls de la pell al microscopi indica que el primer dia s'aconsegueix l'atac sobre les cèl·lules basals de l'epidermis, de manera que al cap de cinc dies es poden separar mecànicament el pèl i l'epidermis.

Després de tres setmanes de depilat es troben totes les cèl·lules epidèrmiques i el pèl dissolts en un xarop, i al cap de setmanes es troba la ceratina cornificada del pèl i l'epidermis atacada i destruïda. Mitjançant l'escalfament del bany s'accelera l'afluixament del pèl, però també s'ataca més el col·lagen.

D'altres alcalinoterris, com l'hidròxid de magnesi, es troben a la calç. L'hidròxid bàric es dissol relativament bé en aigua i dona una dissociació pràcticament total, amb la qual cosa les solucions saturades de l'hidròxid tenen basicitats comparables a les dels hidròxids alcalins. La seva acció hidrolítica i l'acció inflant de la pell són superiors a les de la calç, però el poder d'afluixament del pèl és superior [HER89, pàg. 64-67].

7.2.3. Afluixament del pèl amb àlcals

Antigament els àlcals que s'utilitzaven per depilar eren cendres de fustes. Després es va fer servir el carbonat potàssic o potassa (que s'obtenia com a subproducte del procés del carbonat sòdic).

Finalment es va utilitzar l'hidròxid sòdic, que actua com un àlcali fort en solució aquosa. Si se sotmeten diferents trossos de pell a una solució del 10% d'hidròxid sòdic, s'observa que en poc temps s'ataca el pèl, l'arrel i l'epidermis. L'atac produeix una pèrdua de sofre, de manera que, per exemple, en vuit hores de tractament de la pell amb hidròxid sòdic 0,1N a 50°C, es redueix el contingut en sofre des del 3,2 % al 2,0%, que es trobarà en solució alcalina en les formes de sulfur, polisulfur, tiosulfat, sulfit i sulfat.

El col·lagen de la pell s'infla més que les ceratines, i per això amb hidròxid sòdic s'obtenen pells inflades, amb elevada turgència i la superfície externa lliscosa (a causa de la presència de productes insolubles de la descomposició de les proteïnes). Si es compara amb un depilat amb calç pura, que com a màxim arriba a un valor de pH de 12,5, l'hidròxid sòdic arriba fàcilment a valors de pH superiors i es pot arribar a un afluixament hidrolític del pèl molt més ràpid.

Tot i així, és necessari treballar amb solucions 0,2N d'hidròxid sòdic per tal d'igualar l'àlcali que es perd en la hidròlisi de proteïnes i en l'inflament de la pell, i així mantenir el pH. Si es treballa amb solucions més concentrades d'àlcali, s'ataquen i destrueixen també les parts cornificades del pèl.

7.2.4. Afluixament del pèl amb amoníac i amines

Com ja s'ha dit, els banys de calç que s'han fet servir per a més d'una depilació contenen quantitats importants d'amoníac i amines, i la seva presència és una bona raó per explicar l'afluixament del pèl en els banys vells. Amb això la química adobera va començar a utilitzar aquests productes amb l'esperança d'accelerar i millorar

l'afluixament del pèl. Les solucions d'amoníac presenten un poder d'afluixament del pèl que és mesurable.

En cap cas, però, no s'aconsegueix una fàcil eliminació del pèl, cosa que pot ser deguda a la baixa concentració d'ions hidroxil en les solucions d'amoníac. Si es treballa a temperatures elevades no s'aconsegueix cap millora i, a més, augmenta la càrrega de l'ambient, ja que desprèn vapors amoniacals.

S'ha determinat que l'addició d'amoníac a depilats amb calç redueix l'acció depilant d'aquesta última. Això es degut al retrocés de la concentració d'ions hidroxil per la reacció d'equilibri en la dissociació de l'hidròxid amònic.

L'acció sobre el col·lagen de l'amoníac és diferent als hidròxids alcalins. En solucions amoniacals la pell agafa quantitats relativament elevades d'aigua, però tot i l'increment de volum i pes, es manté tova i sense turgència.

Al contrari de l'amoníac, algunes amines tenen una acció depilant relativament bona. Les amines totes soles i per sota de 35°C actuen afluixant el pèl però no destruint-lo.

La dissolució de les ceratines es basa essencialment en la separació dels ponts disulfur que uneixen les cadenes proteíniques. Aquesta ruptura pot realitzar-se per una reacció de substitució nucleòfila on l'amina, pels seus parells d'electrons lliures sobre el nitrogen, actua com a agent nucleòfil. La nucleofilicitat és més gran com més bàsica és l'amina, però això no implica un afluixament del pèl millor. Si s'estudien els pK de diferents metilamines s'observa que, a mesura que augmenta el pK, les amines tenen un poder d'afluixament menor. A continuació en la taula III es donen alguns pK de derivats amínics:

Metilamina	3,36
Dimetilamina	3,26
Trimetilamina	4,2
Amoníac	4,75

Taula III: pK per a diferents amines

Segons la taula, es troba que l'amina més activa és la metilamina, i la més dèbil, l'amoníac. Si s'intenta extrapolar conclusions a les etilamines es troba que hi ha altres paràmetres, a més del pK, que influeixen en el depilat, ja que els valors de pK de les mono, di i trietilamines són 3,3, 3,07 i 3,12 respectivament, i tot i això, l'afluixament del pèl que produeix no és millor que el que dona l'amoníac. Un altre exemple és el del hidrocloreur d'hidroxiamina, que no té acció d'afluixament sobre el pèl malgrat la forta acció reductora que presenta.

El mecanisme no es coneix amb seguretat, però s'ha proposat la teoria que les amines es combinen amb els àcids sulfònics originants en la ruptura dels ponts disulfur de la cistina i impedeixen la formació de nous enllaços transversals entre cadenes polipeptídiques. Tot i així aquesta teoria no és gaire clara, ja que les amines de la sèrie aromàtica, que no posseeixen efecte depilant, també poden reaccionar de la mateixa forma [GRA62].

A la pràctica les amines s'utilitzen conjuntament amb una base. Un exemple típic de depilació amb destrucció del pèl en pell bovina i mitjançant amines podria ser com el procediment següent [HER89, pàg. 69-73]:

DEPILAT AMB AMINES

.Matèria primera: pell bovina

Depilat	30-40%	Aigua a 30°C	
	3-4%	Hidròxid sòdic	
	3%	Dimetilamina (40%)	rodar de pressa 60-90'
	3%	Clorur càlcic	
	20%	Aigua a 30°C	
	0.5%	Tensoactiu	rodar 20-30'
	200-300%	Aigua a 30°C	rodar 15' ; 2' cada hora durant 20-40h
			pH bany residual 13.0

Les pells amb pèls curts necessiten menys bany que les que tenen pèls llargs, ja que, de fet, el pèl difícilment s'ataca amb poc bany. Però, per contra, un bany llarg infla les pells i això deteriora la depilació.

Durant les primeres una o dues hores és necessari un efecte mecànic enèrgic per aconseguir que els productes es reparteixin bé, i un reforç mecànic del depilat. També si es treballa a revolucions de bombo baixes, el pèl s'immunitza cosa que dóna lloc al problema del repèl. L'addició de clorur càlcic facilita la penetració de l'hidròxid sòdic, i per tant, es millora l'afluixament de la pell.

En les pells de vedella, be i cabra es poden obtenir fàcilment pells de qualitat constant. Per a pells grans es fa servir un mètode que comença fent un depilat destructiu de pèl amb sulfur i calç i després es fa un segon depilat amb amines i calç, que afluixa l'arrel del pèl i l'estructura de la pell, i així s'obté un cuir més llis i de flor més fina.

Una altra opció de depilat amb amines és un depilat no destructiu del pèl. Primer es fa un tractament primari immunitzant el pèl amb clorur càlcic, i després s'afluixa amb amines. Per acabar es depila a màquina. Aquest procés s'explica a la següent fórmula: [HER89, pàg. 69-73]

DEPILAT AMB AMINES

Remull (5h)	Bany de clorur càlcic	
	Solució de clorur càlcic a 1.5%	rodar 10-20'
Depilat	400% Bany a 33°C	
	4% Sulfat sòdic	
	2% Sulfat de dimetilamina	
	4% Hidròxid sòdic (50%)	rodar 2'cada 2h; total 18-24 h
Depilat a màquina		

Les pells en tripa són lliscoses i difícils de treballar i, a més, si ens trobem amb pells negres, és difícil aconseguir un depilat complet. Malgrat això, les pells queden amb un porus fi i tenen menys arrugues. A la pràctica les pells de vedella s'empasten amb sulfur i sosa càustica, es depilen a màquina i després se'n fa un segon depilat amb amines i hidròxid sòdic.

D'altra banda, es va observar que les depilacions on s'utilitzava sulfur i amina donaven lloc a les nitrosoamines. En totes les adoberies on s'utilitzaven aquests productes es van trobar petites quantitats (inferiors a 0,4 mg/cm³) de nitrosamines volàtils i fortament cancerígenes. Si s'utilitzava l'amina de sulfat de dimetilamina, la concentració de nitrosamina era major, per tant, no es pot depilar amb cap dimetilamina. També la presència de gasos nitrosos provoca la transformació de les amines en nitrosamines. Per contra, es va veure que les hidroxilamines són amines molt solubles, no volàtils, i no produeixen nitrosamines; per això actualment s'utilitzen com a auxiliars del depilat [HEI93, pàg. 188-189]. Amb urea, tot i que té un gran efecte hidrotròpic, no s'aconsegueix dissoldre el pèl, ni treballant a concentracions altes.

La solubilització es pot aconseguir tractant la pell amb hidròxid sòdic abans d'afegirhi la urea. Amb urea sola es pot aconseguir un afluixament del pèl, deixant la pell dos o tres dies amb una solució 6-8M d'urea.

7.3. Mètodes reductors per a l'afluixament del pèl

7.3.1. Introducció

Per als mètodes de depilat hidrolític explicats fins ara es necessitava més d'un dia perquè el pèl marxés en processos no destructius. I en processos destructius més energètics i curts es tenia el problema del repèl i els defectes de flor. Aquestes dificultats eren degudes a la diferent estabilitat de la ceratina i el col·lagen. La ceratina cornificada és més estable que el col·lagen, ja que es troba estabilitzada pels ponts disulfur de la cistina.

El trencament d'aquests ponts amb productes que quasi no ataquen o no ataquen gens el col·lagen fa possible un depilat sense fer malbé la pell. Això s'aconsegueix mitjançant l'acció dels sulfurs. La utilització més antiga del sulfur va ser en la depilació amb arsènic. S'utilitzava sulfur d'arsènic barrejat amb calç per depilar. En el segle XIX es van començar a utilitzar el sulfur sòdic i el sulfur càlcic, que eren subproductes del mètode de Le Blanc per a l'obtenció del carbonat sòdic. Últimament s'està experimentant amb altres productes reductors d'acció semblant o millor al sulfur. Hi ha compostos orgànics de sofre que s'ha observat que són més favorables per la depilació, però són molt més cars que el sulfur sòdic [HER89, pàg. 73-74].

7.3.2. Sulfurs inorgànics

Actualment només es fan servir el sulfur sòdic i el sulfhidrat sòdic per aconseguir depilar. Els sulfurs d'arsènic antics, arsènic vermell (As_2S_2) i trisulfur d'arsènic (As_2S_3), ja fa molt temps que no es fan servir per raons de salut. Altres mètodes que fan servir els sulfurs de calci, bari o amoni a la pràctica no presenten cap avantatge.

Ja se sap des de fa molt temps que l'addició de petites quantitats de sulfurs en el depilat amb calç accelera el procés, ja que provoca un atac gran del pèl.

L'acció d'una solució de sulfur sòdic pura sobre el pèl segueix les següents etapes:

1. Absorció dels grups sulfhidrat pel pèl
2. Reducció dels ponts disulfur de les ceratines
3. Inflament del pèl
4. Destrucció hidrolítica

La primera etapa pot fer-se per tractaments llargs dels pèls amb solucions diluïdes de sulfhidrat per sota d'un pH 11 (una solució de sulfhidrat sòdic a l'1% té un valor de pH per sota de 10,5). Així queden units de forma reversible a la ceratina els grups SH^- i mitjançant rentats es pot alliberar el sulfur del pèl. Per tant, el sulfhidrat, tot i la seva acció, no modifica les característiques mecàniques del pèl.

La segona etapa és la reducció dels enllaços disulfur entre les cadenes proteiques. La tercera etapa està lligada a l'acció dels àlcalis. La ceratina, sense enllaços transversals, experimenta un inflament abans de dissoldre's en la quarta etapa per hidròlisi bàsica.

Durant el depilat es fan servir àlcalis, ja que els nous grups sulfhidrat formats de la resta de la cisteïna per sobre de pH 10 es dissocien i els corresponents protons es neutralitzen.

A més, també el col·lagen de la pell absorbeix àlcali bastants hores més tard de començar el depilat i ho fa fins que satura la seva capacitat d'absorció de base. S'observa que 1 mol de sulfur sòdic forma per hidròlisi 1 mol d'hidròxid sòdic. Per obtenir un 1% d'hidròxid sòdic (100%) es necessita un 3% de sulfur sòdic (60%).

Tot i així no es poden fer ofertes menors, ja que no s'aconsegueixen pH superiors a 11 i el depilat és incomplet.

Com ja s'havia dit abans, l'hidròxid càlcic en la depilació és ideal com a subministrador de grups hidroxil, ja que per la seva insolubilitat estableix un pH de 12,6 i, com que s'acostuma a treballar amb solucions saturades i amb un excés, proporciona ràpidament els grups hidroxil necessaris. Per a processos de depilació no destructius es procura separar totalment el pèl i l'epidermis. Això és possible afegint-hi entre un 0,5 i un 1% de sulfur sòdic del 60%. Una oferta d'1% d'hidròxid càlcic garanteix un valor de pH constant entre 12 i 13. Amb temperatures de 25-30°C millora l'acció no destructiva de pèl, ja que la hidròlisi de la capa basal depèn molt de la temperatura. A més, treballant a aquestes temperatures reduïm la turgència de la pell (en comparació amb la que tindria treballant de 10 a 20°C) i això permet reduir la quantitat de productes. El fet que una petita quantitat de sulfur ataquí la capa basal de l'epidermis i no el pèl és degut al fet que la primera està formada per ceratines toves, mentre que el segon està format per ceratines dures, i, com ja s'ha dit anteriorment, les ceratines toves tenen percentualment menys grups disulfur per atacar [HER89, pàg. 74-82].

A continuació es detallen dues fórmules típiques de depilació amb sulfur [SYM92]:

. DEPILAT SISTEMA HS DE RÖHM AMB RECUPERACIÓ DE PÈL

Remull	150%	Aigua a 25°C	
	0.5%	Enzims de remull	
	0.2%	Desengreixant no iònic	
	0.8%	Carbonat sòdic	rodar 4h; pH 9.5-10
	0.15%	Bactericida	rodar 5', nit rodant 5' cada 2h escòrrer bany
Depilat	150%	Aigua a 28°C	
	0.5%	Carbonat sòdic	
	0.2%	Desengreixant	rodar 30' pH 9.5 escòrrer bany
	80%	Aigua a 28°C	
	1.5%	Auxiliar de depilat	rodar 30' i repòs 30'
	+1.5%	Calç	rodar 1h
	+1%	Sulfhidrat sòdic (72%)	rodar 30' r

		recircular bany i filtrar pèl rodar 60'
+60%	Aigua a 25°C	
0.5%	Sulfur sòdic	
2.5%	Calç	rodar 30'; i 5' cada 2h; total 20-22h

. DEPILAT CLÀSSIC A PÈL PERDUT			
Depilat	200%	Aigua a 25°C	
	1.5%	Sulfur sòdic	
	1.5%	Hidròxid càlcic	rodar 45'
	1.5%	Sulfur sòdic	
	1.5%	Hidròxid càlcic	rodar 45', intermitentment 18/20 h escòrrer
Rentat	200%	Aigua a 25°C	
	0.1%	Sulfat amònic	rodar 20' escòrrer
Rentat	200%	Aigua a 25°C	rodar 20' escòrrer
Continua amb un desencalat normal			

7.3.3. Compostos orgànics amb sulfhidrat

7.3.3.1. Àcid tioglicòlic

El primer producte d'aquest tipus que es va fer servir va ser l'àcid tioglicòlic. La reacció amb la ceratina és un clar exemple de l'acció reductora de la ceratòlisi:



En aquesta reacció el producte reductor s'oxida a àcid glicocòlic. El grup de cisteïna format es pot protegir d'una reformació oxidativa cap a cistina mitjançant una transformació amb àcid acètic iodat.

S'ha trobat que l'acció reductora de les solucions d'àcid tioglicòlic augmenta a mesura que ho fa el pH, i en augmentar la temperatura es redueix el temps de reacció.

Els pèls neutres reduïts mantenen encara la seva forma, però es dissolen fàcilment en àcids o àlcalis. Les sals sòdiques de l'àcid tioglicòlic s'han donat com a productes de depilat lliures de sulfur, que ofereixen l'avantatge que no poden produir àcid sulfhídric i, per tant, les aigües residuals es troben lliures de sulfur. L'efectivitat d'aquest producte és bona, però el preu é molt alt en comparació amb el sulfur sòdic.

7.3.3.2. Els mercaptans

Cap als anys 30 es van provar als Estats Units molts compostos orgànics amb grups sulfhidril, principalment mercaptans, per determinar la seva acció ceratolítica. Aquesta acció també depèn de la seva concentració i alcalinitat. Efectes complets de depilat només s'observen a concentracions d'1% o més dels tiocompostos, i només en combinació amb àlcalis forts com l'hidròxid sòdic. Tot això fa pujar el preu de cost de dues a cinc vegades. Això en restringeix l'ús a casos on es necessiten certs efectes especials, com podria ser un grau petit de crispació i consegüentment un gra més fi. Les pells tractades amb aquests compostos són generalment més llefiscoses que les tractades amb sulfur, i això és un avantatge a l'hora de descarregar els bombos, però un desavantatge en les operacions mecàniques de descarnament i dividit [HEI93, pàg. 188-189].

Com a exemple de depilat amb tiocompostos es presenta una fórmula de Basf per a un dels seus productes [CON73]:

. DEPILAT AMB UN TIOCOMPOST ORGÀNIC		
Depilat	30%	Aigua 28°C
	3.5%	Agent depilant amb sofre
	0.2%	Hidròxid sòdic (1:10)
	0.1%	Humectant
	4%	Hidròxid càlcic
		rodar 1h ; 10' de repòs
	20%	Aigua 28°C
	1%	Humectant
	0.3%	Hidròxid sòdic (1:10)
		rodar 30'; 15' de repòs
	100%	Aigua a 28°C
		rodar 5', intermitenment 16h

7.3.4. Altres productes reductors

Buscant el producte de depilat ideal, s'ha assajat l'acció ceratolítica de molts productes de naturalesa reductora, amb més o menys bons resultats, però cap no arriba a l'efectivitat dels sulfurs inorgànics i, tret dels sulfhidrats orgànics descrits, a la pràctica no s'ha fet servir cap altre producte.

Com a demostració de la teoria reductora és vàlida l'acció ceratolítica de les sals d'estany (II) les quals, a causa del seu potencial de reducció elevat, per sobre de pH 11,4, produeixen un afluixament del pèl. Les sals d'estany (IV) no presenten aquest efecte. També amb altres productes reductors es pot tenir un efecte ceratolític, per exemple amb els cianurs, tiocianats, tiosulfats, nitrits, hidroxilamines, sals ferroses i molts altres, però el seu efecte és insuficient en comparació del sulfur.

Buscant mètodes de depilat lliures de sulfur, s'ha proposat l'ús de nitrits, que en medi alcalí es comporten com a reductors. Però amb assajos industrials amb un depilat amb un 3% de nitrit sòdic, 3% d'hidròxid càlcic i un 2,4% de sosa càustica, ni tant sols després de 48 hores encara no s'obté un afluixament suficient del pèl [HER89, pàg. 83-84].

7.4. Depilat amb enzims

El depilat enzimàtic és un cas molt especial de l'aplicació dels enzims en adoberia. Aquest sistema d'afluixar el pèl s'ha fet servir per depilar pells de cabra durant moltes dècades [HEI93, pàg. 189-190]. Cada vegada més s'investiga sobre els enzims i el seu desenvolupament per a l'obtenció de productes destinats al depilat. En un depilat enzimàtic els pèls queden completament intactes. S'eliminen de la pell per efecte mecànic del bombo o amb una màquina de depilar. Els avantatges del depilat enzimàtic són la reducció de sulfurs en els efluent, la recuperació del pèl de bona qualitat i la reducció de la quantitat d'aigua que es fa servir. Els desavantatges són l'elevat cost dels processos enzimàtics, l'acurat control que és necessari i els canvis que s'han de fer en el procés d'adobatge, ja que l'estructura interna de les pells no és la mateixa que la que s'aconseguiria sotmetent les pells a d'altres mètodes de depilació [TAY87].

7.5. Mètodes de depilat oxidatiu

7.5.1. El diòxid de clor com a producte depilant

Tot i que en la investigació de la llana des de 1950 era conegut que el pont disulfur de la ceratina es podia trencar no solament per reducció sinó també per oxidació, no va ser fins el 1964 que per primera vegada es va recomanar un mètode de depilació oxidant. Com a producte oxidant es feia servir el diòxid de clor que s'alliberava dins el bombo en tractar clorit sòdic (NaClO₂) en medi lleugerament àcid:



La reacció amb el pont disulfur de la ceratina serà:



El ClO₂ que es desprèn en forma gasosa oxida la cistina amb ruptura del pont disulfur cap a àcid sulfònic, i es redueix a clor gas. La ceratina modificada d'aquesta forma es dissol, i aquest procés es veu afavorit amb l'efecte mecànic del bombo. Amb aquest sistema és possible realitzar tot el treball de ribera en medi neutre o lleugerament àcid i sense gaires canvis de pH. La quantitat d'aigua utilitzada pot reduir-se, i així s'obtenen pells en tripa molt pures, lliures de pigments, i s'aconsegueixen cuirs compactes amb flors compactes. Altres avantatges d'aquest mètode són el bon efecte desgreixant sobre matèries primeres grasses, una millora del rendiment en superfície del cuir acabat i una reducció de la toxicitat de l'aigua residual. Com a desavantatges del mètode trobem l'elevat consum de productes químics, el llarg temps de batanatge fins que els pèls se separen i el tacte compacte del cuir, més aviat dur. En tenim un exemple en la següent fórmula [HER89, pàg. 84-87]:

.DEPILAT AMB CLORIT SÒDIC

Remull	L'habitual de fàbrica		
Depilat	50%	Aigua a 20-25°C	
	7%	Clorit sòdic	
	1.5-2.0%	Àcid glicocòlic	rodar 20h (destrucció del pèl)
			pH 3-4
	+ 0.5-1%	Tiosulfat sòdic	rodar 20'
	+0.5-1%	Àcid fòrmic	rodar 60'

Continuar amb adobat al crom, sense píquel.

Per a la destrucció d'un quilogram de ceratina del pèl en una pell bovina amb un 3-5% de pèl, són necessàries de 15 a 20 hores i al voltant de 2 kg de diòxid de clor. S'aconsegueix escurçar el temps i les quantitats de productes que es fan servir si després de quatre hores de batanatge es canvia el valor de pH amb àlcali fins a 8-8,5, tal com s'indica a la fórmula :

.DEPILAT RÀPID AMB CLORIT SÒDIC:

Remull	250%	Aigua a 22°C	rodar 3h, descarnar i pesar
Remull àcid	100%	Aigua a 20°C	
	10%	Sal comú	
	1.5-1.7%	Àcid sulfúric	rodar i para una nit, pH 2
Depilat	+5-8%	Clorit sòdic (segons longitud del pèl)	rodar 3-4-h
			pujar temperatura 35-38°C
	+1.5%	Carbonat sòdic en 20% d'aigua	afegir en poc temps pH 7.5-8

Blanqueix	+0.5% Clorit sòdic	rodar 5'
	+1% Àcid sulfúric en salmorra 10% (8°Bé)	rodar 10'
	+0.5% Tiosulfat sòdic (1:10)	rodar 15', pH 2.5

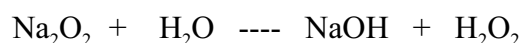
Adobar al crom en bany nou

Els pèls queden tan atacats que en pocs minuts es dissolen. Amb aquest sistema de treball el pigment del pèl queda destruït i tenyeix en medi àlcali la superfície externa de la pell d'un color marró. Mitjançant l'addició de petites quantitats de clorit sòdic en el píquel es fa desaparèixer aquesta coloració. Aquesta forma de treball també proporciona cuirs de flor compacta i llisa. L'estructura compacta de la flor és deguda a un adobat al clor que es produeix durant el depilat. En una pell en tripa depilada per aquest sistema s'ha trobat fins a un 2% de clor absorbit sobre pes sec de pell. El cuir d'aquest tipus té més gruix i menys absorció de crom que un cuir depilat amb el sistema tradicional de sulfur i calç.

El blanqueig que es realitza durant el píquel provoca la desaparició de taques de zones pigmentades, de manera que obtindrem al final cuirs de colors més regulars. El problema més gran d'aquests cuirs és el seu tacte compacte i dur, ja que cada vegada es tendeix més a buscar cuirs tous.

7.5.2. Depilat amb peròxids

Un altre agent oxidant que s'ha estudiat per depilar és el peròxid sòdic. Quan es fan servir quantitats de l'ordre del 3% de Na_2O_2 en poques hores s'aconsegueixen pells ben depilades, però molt inflades. Per descomposició del peròxid sòdic s'obté hidròxid sòdic i peròxid d'hidrogen:



Amb l'addició de productes que redueixen l'inflament, com sulfat sòdic, clorur sòdic o clorur càlcic, s'evita l'inflament però es retarda el depilat. L'ús de peròxid sòdic en bombos de fusta és inadequat, ja que aquest producte ataca la fusta. Per evitar-ho, s'hauria de treballar amb bombos d'acer inoxidable o plàstic [HEI93, pàg. 192-193].

Un efecte lleugerament inferior s'aconsegueix fent servir una combinació de peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic. El depilat amb peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic no serveix per afluixar el pèl, sinó que el destrueix en poc temps.

Els estudis sobre l'obtenció de cuir depilat amb la barreja de peròxid d'hidrogen i sosa càustica han avençat molt des dels anys 80 ençà, s'han arribat a fer experiments a gran escala i en condicions de fàbrica. Aquests estudis sempre s'han fet sobre pell bovina.

Els avantatges que presenta el depilat amb peròxid d'hidrogen són [MÜL90][EBN92]:

- L'eliminació completa de sulfurs i altres substàncies sulfuroses de les aigües residuals.

- El temps relativament curt del procés de depilació (es pot arribar a fer en dues hores) que afavoreix l'automatització del procés.

- La intensa degradació de les ceratines i l'efecte blanquejant del peròxid sobre la flor.

- El procés de depilat produeix una bona degradació de la pell i es poden obtenir flors suaus amb bons rendiments de superfície.

- Els productes de descomposició del peròxid d'hidrogen i de l'hidròxid sòdic són ideals per a la producció de cuirs, ja que produeixen efluents i subproductes nets.

- Es redueix considerablement la mala olor de la ribera en les adoberies.

Com a desavantatges del procés tenim:

- Per obtenir resultats homogenis, s'han de descarnar les pells abans de començar el depilat

- S'han de controlar molt acuradament tots els processos i pesos de productes, vigilants que no s'elevi gaire la temperatura durant el depilat (la reacció entre l'hidròxid sòdic i el peròxid d'hidrogen és molt exotèrmica).

- S'han de modificar les instal·lacions per adaptar-les al procés: no es poden fer servir bombos de fusta.

Les últimes investigacions dutes a terme per Müller i Krings [MÜL90] anaven destinades a determinar les reaccions de peròxid d'hidrogen amb els materials de construcció dels bombos i amb el pèl.

Uns assajos en laboratori, treballant amb bombos de fibra de vidre i fent servir solucions de peròxid d'hidrogen del 2% de concentració, van donar lloc als següents comentaris: Un dels problemes de l'ús del peròxid d'hidrogen en un depilat consistia en el coneixement de la reacció de descomposició d'aquest compost en aigua i medi àcid. També interessava conèixer l'efecte de molts teixits, que actuen com a catalitzadors de la descomposició del peròxid d'hidrogen en medi alcalí, ja que tot això afecta a la reacció d'oxidació de la ceratina.

La velocitat de descomposició del peròxid d'hidrogen augmenta en presència d'àlcali, com es pot veure a la figura 3, tot i que sorprenentment es va comprovar que amb solucions de concentració al voltant del 10% es descompon més lentament que amb una solució de concentració aproximada de l'1%. Un estudi més detallat és el que mostra la figura 4, on es mostra la disminució de la concentració del peròxid en diferents temps: 20, 60 i 180 minuts.

Mirant el traçat de les corbes, s'observa com la descomposició creix amb el temps, i la zona de l'1,5-2% de concentració d'hidròxid sòdic és un màxim en la velocitat de descomposició per a totes les corbes. Després, entre un 6 i un 10% d'àlcali, la descomposició és independent d'aquesta concentració.

En solucions de concentració d'hidròxid sòdic al voltant del 0,5% als 180 minuts encara hi havia un 50% de peròxid d'hidrogen inicial, mentre que en solucions d'hidròxid sòdic al voltant del 6% en el mateix temps encara en quedava més d'un 80%.

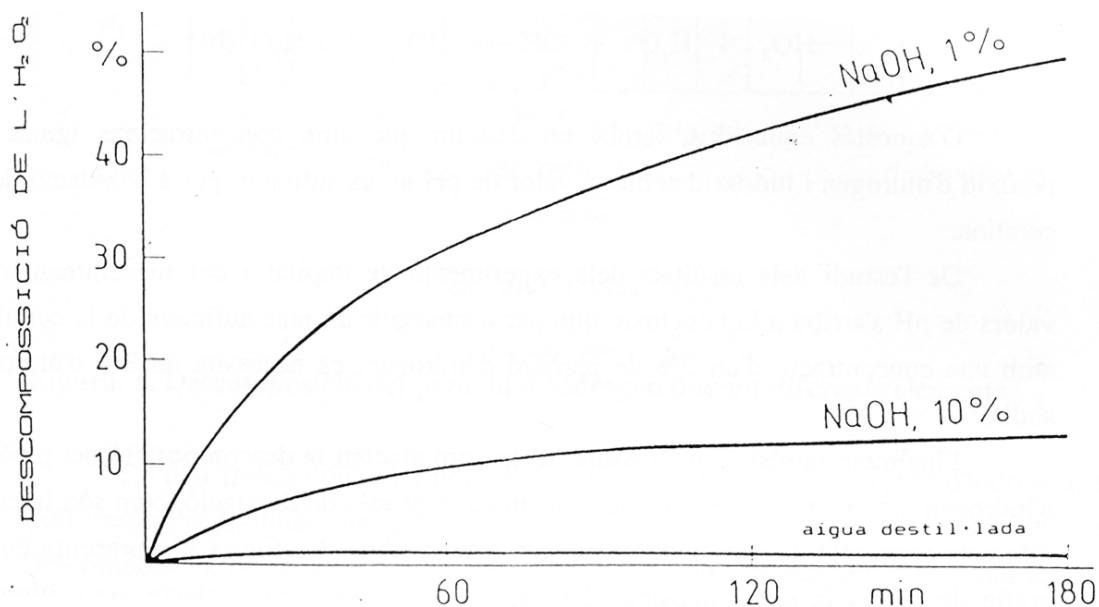


Figura. 3.- Descomposició del peròxid d'hidrogen en presència d'hidròxid sòdic

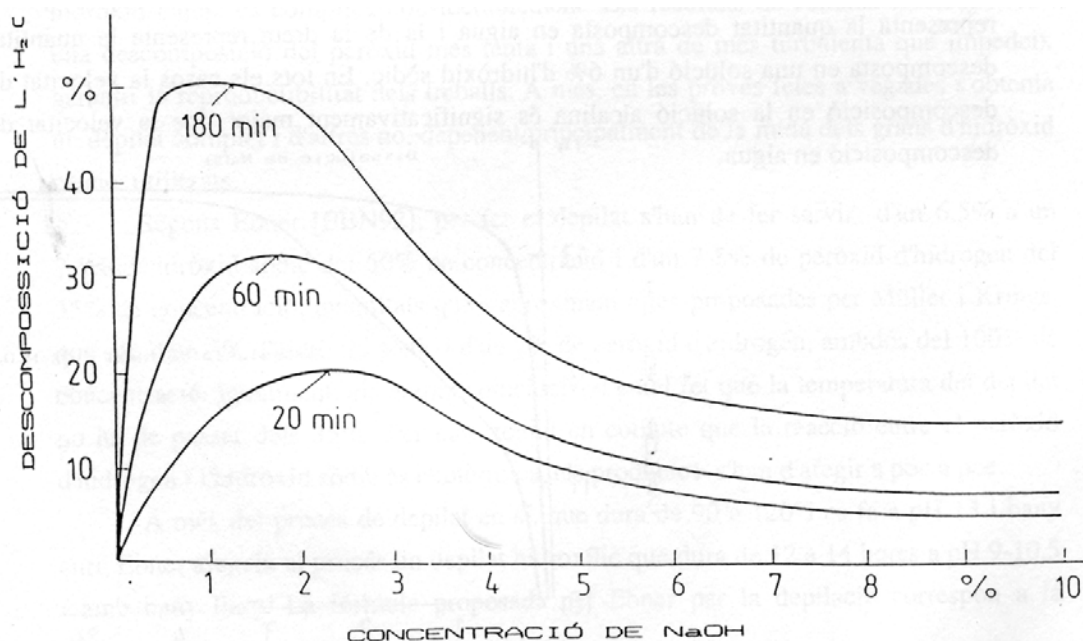
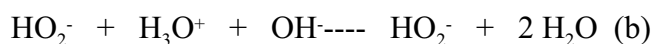
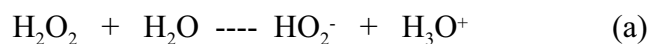


Figura. 4. Descomposició del peròxid d'hidrogen en diferents concentracions d'hidròxid sòdic

Un altre paràmetre interessant en els depilats amb peròxid d'hidrogen és el valor del pH. La figura 5 mostra els valors de pH mesurats en diferents concentracions d'hidròxid sòdic abans i després d'addicionar-hi un 2% de peròxid d'hidrogen. En concentracions baixes de l'àlcali el pH baixa amb l'addició del peròxid d'hidrogen, però cada vegada menys a mesura que l'àlcali és més concentrat, fins que al final el pH pràcticament no baixa. La modificació del pH es deguda a les reaccions:



D'aquestes equacions, també en deduïm que amb concentracions iguals de peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic el valor de pH no és suficient per a l'oxidació de la ceratina.

De l'estudi dels resultats dels experiments de depilat i del mesurament dels valors de pH s'arriba a la conclusió que per aconseguir un atac suficient de la ceratina, amb una concentració d'un 2% de peròxid d'hidrogen, es necessita un 3% d'hidròxid sòdic.

Finalment també és interessant mirar com afecten la descomposició del peròxid d'hidrogen alguns productes que ens trobem en el procés de depilació, com són la pell i diferents materials de què poden estar fets els bombos. La figura 6 representa en un gràfic de barres la descomposició del peròxid d'hidrogen en contacte amb diferents productes durant un temps de dues hores. De cada doblet de barres la de l'esquerra representa la quantitat descomposta en aigua i la de la dreta representa la quantitat descomposta en una solució d'un 6% d'hidròxid sòdic. En tots els casos la velocitat de descomposició en la solució alcalina és significativament major que la velocitat de descomposició en aigua.

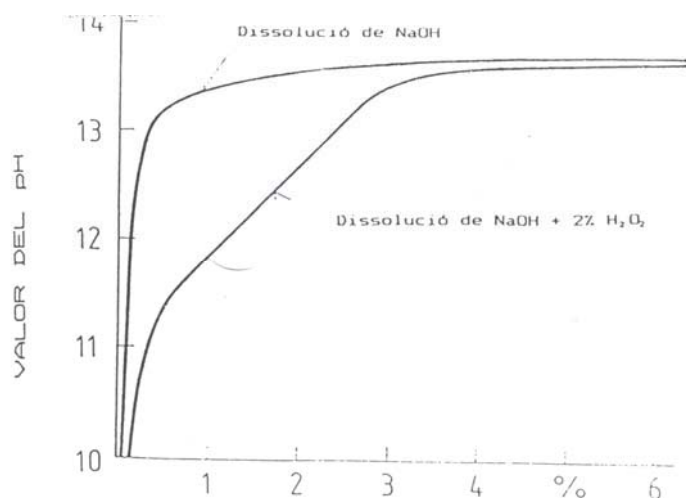


Figura. 5. Valor del pH de diferents concentracions de NaOH

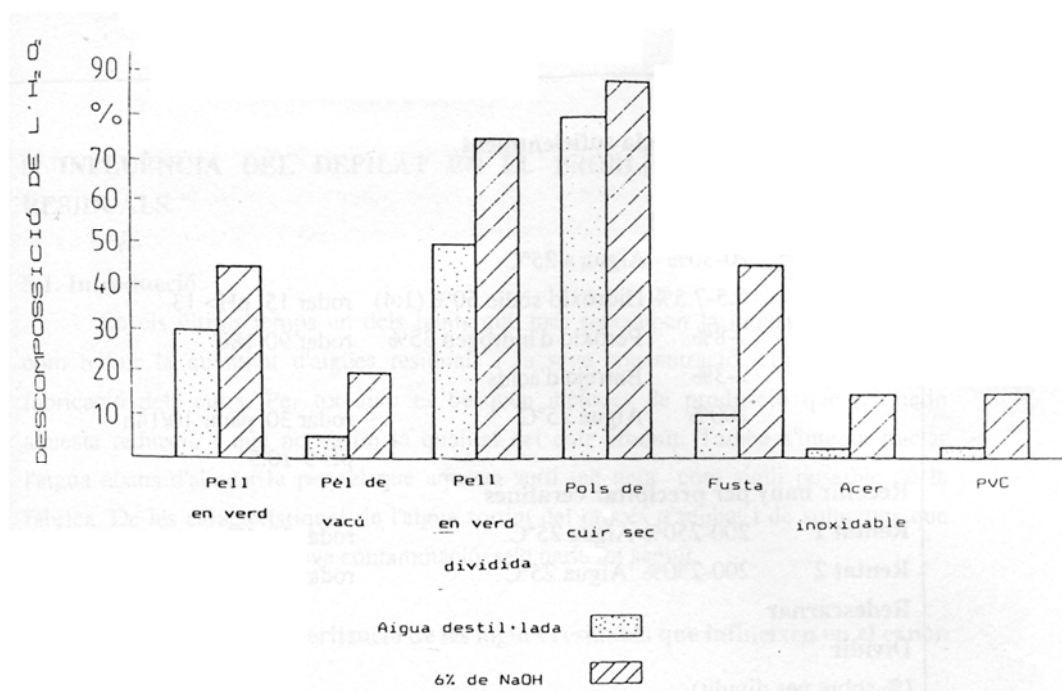


Figura. 6. Descomposició del peròxid d'hidrogen davant diferents elements

La pell fresca dóna una descomposició d'un 30-40% del peròxid d'hidrogen; la pell fresca i dividida, un 50-75%, i la pols de cuir sec, fins a un 80-87% de descomposició. De les anàlisis dels materials dels bombos es desprèn que només la fusta afavoreix la descomposició del peròxid d'hidrogen. Però l'estudi repetit però fent servir hidròxid càlcic es complica considerablement. Els resultats de l'anàlisi fluctuen entre una descomposició del peròxid més lenta i una altra de més turbulenta que impedeix garantir la reproductibilitat dels treballs. A més, en les proves fetes a vegades s'obtenia un depilat complet i d'altres no, depenent principalment de la mida dels grans d'hidròxid càlcic utilitzats.

Segons Ebner [EBN92], per fer el depilat s'han de fer servir d'un 6,5% a un 7,5% d'hidròxid sòdic del 50% de concentració i d'un 7-8% de peròxid d'hidrogen del 35% de concentració, quantitats que s'aproximen a les proposades per Müller i Krings, que són d'un 3% d'hidròxid sòdic i d'un 2% de peròxid d'hidrogen, ambdós del 100% de concentració. Igualment, els autors coincideixen en el fet que la temperatura del depilat no ha de passar dels 35°C. Per tant, tenint en compte que la reacció entre el peròxid d'hidrogen i l'hidròxid sòdic és exotèrmica, els productes s'han d'afegir a poc a poc.

A més del procés de depilat en sí, que dura de 90 a 120' i es fa a pH 13 i bany curt, Ebner afegeix al procés un depilat hidroxílic que dura de 12 a 14 hores a pH 9-10,5 i amb bany llarg. La fórmula proposada per Ebner per la depilació correspon a la fórmula:

DEPILAT OXIDANT

Partint de pell remullada suficientment

Descarnar

(% sobre pes descarnat)

Depilat	20-30%	Aigua a 25°C	
	6.5-7.5%	Hidròxid sòdic 50% (1:4)	rodar 15; pH > 13
	7-8%	Peròxid d'hidrogen 35%	rodar 90-180'
	2-3%	Barreja d'àcids	
	200%	Aigua 25°C	rodar 30' parar 10/14h pH 9-10.5

Recollir bany per precipitar ceratines

Rentat 1 200-250% Aigua 25°C rodar 30-40'

Rentat 2 200-250% Aigua 25°C rodar 30-40'

Redescarnar

Dividir

(% sobre pes dividit)

Neutralització 200-250% Aigua 25°C

0.5-1% Barreja d'àcids rodar 120' (pH 7-8)

Continuar amb els processos habituals de després del desencalat.

Una modificació interessant que afegeix Ebner al procés de depilat és la separació del bany de depilat per fer una precipitació posterior de proteïnes que reduirà la DQO de l'aigua que s'aboqui. El bany es recull en un tanc on s'introdueix àcid. Quan el pH baixa fins a 4,2-4,5 es precipiten les ceratines i, a més, greixos naturals, albúmines, globulines, melanines i algunes sals, segons el tipus d'àcid que es faci servir per a la precipitació. En el líquid filtrat, hi queden principalment sals formades per la reacció entre els àcids i l'hidròxid sòdic, però també hi trobem emulgents i melanines que hi donen un color groguenc. Aquest filtrat es pot reutilitzar en el tercer rentat-neutralització, ja que conté moltes sals neutres i queda aproximadament a 4-5°Bé.

Així, la composició del bany de depilat es pot dividir en [EBN92]:

- 80-85% de líquid filtrat
- 15-20% de massa filtrada (amb un 75-80% d'humitat).

8. INFLUÈNCIA DEL DEPILAT EN EL PROBLEMA DE LES AIGÜES RESIDUALS

8.1. Introducció

En els últims temps un dels punts que més preocupen la indústria adobera és com reduir la quantitat d'aigües residuals i la seva concentració d'impureses en la fabricació dels cuirs. Per tot això es busquen mètodes de producció que permetin aquesta reducció i que no variïn la qualitat del cuir produït. També s'intenta tractar l'aigua abans d'abocar-la per tal que aquesta surti tan neta com sigui possible de la fàbrica. De les característiques de l'aigua sortint del procés d'adobat i de solucions que es proposen per reduir la seva contaminació, se'n parla tot seguit.

8.2. Paràmetres de caracterització de les aigües residuals que influeixen en el canon de sanejament

Per avaluar el preu que s'ha de pagar per abocar una aigua contaminada s'analitzen cinc factors de la contaminació, que tot seguit analitzarem separatament.

8.2.1. Matèries en suspensió (MES)

Analíticament es defineixen els sòlids totals d'una aigua residual com tota la matèria que queda com a residu d'evaporació a 103-105°C.

Els sòlids totals poden classificar-se com a sòlids en suspensió i sòlids filtrables a còpia de fer passar un volum de líquid per un filtre, generalment d'1 µm de forat de llum. La fracció de sòlids suspesos inclou els sòlids sedimentables, que són aquells que es dipositaran en el fons d'un recipient en forma de conus (conus Imhoff) durant un període de 60 minuts.

Els sòlids suspesos que es troben en adoberia consisteixen principalment en substàncies proteiques com carn, pell i pèls, així com residus químics insolubles.

La fracció de sòlids filtrables es compon de sòlids col·loïdals i dissolts. La major part d'aquests són clorur sòdic i sulfat càlcic. El primer prové de la sal que tenen les pells en ser rentades i de la sal del piquelat. El segon prové principalment de la reacció del sulfat amònic residual i d'àcid sulfúric amb la calç usada als calciners. La fracció col·loïdal es compon de partícules amb un diàmetre entre 0,001 i 1 µm.

Cadascuna d'aquestes classes de sòlids es pot classificar segons la seva volatilitat a 600°C. La fracció orgànica s'oxidarà i serà expulsada com a gas a l'esmentada temperatura, mentre que la fracció inorgànica es quedarà com a residu. Així es pot distingir entre sòlids suspesos volàtils i sòlids suspesos fixos.

Les matèries en suspensió es determinen segons la norma AFNOR T90-105 [BOX89].

8.2.2. Demanda química d'oxigen (DQO)

La DQO és una mesura de la demanda d'oxigen. Mesura tots els contaminants que poden tenir una demanda d'oxigen, especialment les sals minerals oxidables (sulfurs, sals de metalls de valència inferiors) i la major part dels compostos orgànics, biodegradables o no. L'oxidació es fa generalment amb dicromat i àcid sulfúric [MOR93a][DEG79, pàg. 99].

La determinació de la demanda química d'oxigen s'efectuarà sobre l'aigua decantada durant dues hores seguint la norma AFNOR T90-101 [BOX89].

8.2.3. Sals solubles (SOL)

És una mesura de la conductivitat de l'aigua. La conductivitat elèctrica de l'aigua és la conductància d'una columna d'aigua compresa entre dos elèctrodes d'un centímetre quadrat de superfície i separats un centímetre l'un de l'altre. S'expressa en Siemens o $\mu\text{S/cm}$ fent la mesura a 20°C [ANN86, pàg. 35].

La determinació de les sals solubles es farà segons la norma AFNOR T90-111.

8.2.4. Matèries inhibidores (MI)

La determinació d'aquest paràmetre contaminant es pot efectuar per un d'aquests dos mètodes:

- Inhibició de la mobilitat de la *Daphnia Magna* Strauss, segons la norma AFNOR T90-301.
- Inhibició de la luminescència del *Photobacterium Phosphoreum*, segons la norma AFNOR T90-320.

Ambdós resultats s'expressen en Equitox/ m^3 [MOR93a]. Un efluent conté un equitox per metre cúbic si en les condicions de la norma provoca en 24 hores la immobilització del 50% d'una població de Dàfnies, o fa disminuir en un 50% la luminescència del *Photobacterium* [DEG79, pàg. 938].

8.2.5. Increment de la temperatura (IT)

Es determinarà per diferència de temperatures entre l'influent i l'efluent [MOR93a].

8.3. Característiques de l'aigua residual d'adoberia

8.3.1. Introducció

Cada part del procés d'adobat d'una pell produeix unes aigües amb una càrrega característica. Per això, es comenten a continuació les característiques de les aigües pas per pas en una producció típica de cuir boví, fent un depilat amb sulfur i un adobat amb crom.

8.3.2. Remull

En la producció de cuir adobat al crom a partir de pell bovina salada els processos de remull produeixen aigües molt brutes que contenen la sal de conservació, proteïnes solubles i fems provinents de la pell i tensioactius, carbonat sòdic, antisèptics, etc., segons el tipus de remull que es faci. La quantitat d'aigua que es fa servir varia segons el procés, però en qualsevol cas surt molt bruta i de color marró fosc. Es calcula que s'arrossegueu 25 kg de sòlids per cada 100 kg de pell remullada [THO85, pàg. 291][GRA62].

El pH de les aigües és neutre o lleugerament àcid o alcalí, segons el tipus d'auxiliar utilitzat.

8.3.3. Depilat-Calciner

L'alta concentració de brutícia de les aigües del depilat és el problema més gran dels efluent d'adoberia. En la taula IV es recullen dades de contaminació per cada tona de pell bovina en brut [THO85, pàg. 291].

Parametre contaminació	Efluent total	Remull	Depilació	Desencalçinat -Rendit	Píquel Adob	Restants
DBO ₅ (kg/t)	75-90	7.5-9	52-63	2.5	1	11.5-14.5
DQO (kg/t)	200-220	30-33	110-120	6	2	50-58
Oxida. (kg/t)	110-130	14-17	70-82			14-17
MES (kg/t)	140	7	77			56
Salini.(kg/t)	250-350	150-210		20-30	60-90	17-25
Toxici.(Eq/t)	2,5		1,9		0,6	

Taula IV: Valors de contaminació en el procés de fabricació de pells vacunes

El pH és fortament alcalí (de 12 a 14) i les aigües porten grans quantitats de restes de pèl, proteïnes (bàsicament ceratines), calç, sulfurs i petites quantitats de greixos.

El sulfur és el component més tòxic i molest en olor. Quan el sulfur s'aboca al sistema municipal de clavegueram, l'acumulació de gas sulfhídric a la canonada produeix corrosió i pot causar emissions de gas verinós a les parts baixes del clavegueram [THO85, pàg, 291]. Més endavant es tractarà acuradament el problema del sulfur a les aigües residuals.

El càlcul del grau de brutícia per al consum d'oxigen es pot donar com a "equivalència per habitant". Un "habitant equivalent" correspon a 54 g O₂ de DBO₅/dia.

8.3.4. Desencalat-Rendit

Per eliminar la calç de la pell en el procés de desencalcat es fan servir principalment sals d'amoni. La composició de l'efluent depèn de les operacions anteriors, ja que, com més sulfur sòdic i calç es facin servir en el depilat precedent més quantitat se n'haurà d'eliminar després. D'altra banda com més intensament es faci un desencalat major serà la concentració de sals neutres a les aigües residuals.

Així, tot i que les concentracions varien, els components que es troben en un efluent de desencalat són sals càlciques solubles, proteïnes solubles i elevats continguts de nitrògen [ADZ85, pàg. 651].

8.3.5. Píquel

Quan es fa un píquel separat de l'adobat, les aigües que es produeixen, si bé no són gaire importants en volum, sí que ho són en càrrega contaminant, ja que els banys de píquel contenen grans quantitats de sals i àcids (el pH va d'1 a 3) i freqüentment s'hi troben també biocides.

8.3.6. Adobat

Els efluent de l'adobat al crom són poc importants en volum però solen ser concentrats en productes químics. Es caracteritzen per un pH àcid (entre 3 i 4), elevada salinitat, abundància de sals de crom i fibres de cuir en suspensió, així com en alguns casos greixos emulsionants. El crom trivalent que es fa servir per a l'adobat no es considera tòxic i aparentment no és un verí acumulatiu [THO85, pàg. 292], tot i que la legislació preveu el perill de la transformació de crom trivalent en hexavalent, que és cancerigen.

8.3.7. Neutralitzat

Les aigües del neutralitzat són més o menys abundants, segons les característiques de rentat aplicades, amb una càrrega contaminant relativament baixa. Són aigües lleugerament àcides (pH 5-6) amb continguts variables en sals neutres i sals de crom [ADZ85, pàg. 651].

8.3.8. Readobament, tintura i greixatge

Aquests abocaments són els més difícils de caracteritzar a causa de les divergències en la tecnologia aplicada per les diferents adoberies. Acostumen a ser aigües lleugerament àcides (pH 4-5) que contenen greixos emulsionats, colorants, sals neutres i productes de readobament.

8.3.9. Acabats

Els efluent de la secció d'acabats poden tenir una part de resines i pigments en suspensió. També poden contenir una part de dissolvents.

8.3.10. Taula resum de la caracterització de les aigües residuals d'adoberia

S'han fet moltes taules com a resum de les caracteritzacions de les aigües residuals d'adoberia. A continuació s'inclou una d'aquestes taules per al procés d'adobat d'una pell bovina.

	Ribera	Adobat	Post-adobat	Acabat	Total
Consum	25	3	8	1	37
(m ³ /tm)	20	1	3	0	24
DQO	160	20	40	10	230
(kg/tm)	120	10	15	0	145
DBO ₅	60	7	15	4	86
(kg/tm)	40	3	5	0	48
SS	120	10	20	5	155
(kg/tm)	70	5	10	0	85
Cr(III)	-	5	1	-	7
(kg/tm)	-	2	2	-	3
Sulfurs	12	-	-	-	12
(kg/tm)	8	-	-	-	8
Nitrogen	20	-	2	-	22
(kg/tm)	10	-	1	-	11
Sulfats	20	50	40	-	110
(kg/tm)	5	30	10	-	45
Clorurs	200	60	10	-	270
(kg/tm)	120	50	5	-	175

Taula V: Caracterització de l'efluent de l'adobat de pell bovina [TAU94]

8.4. El problema dels sulfurs

8.4.1. Introducció

Des de temps immemorials el procés de tractament de les pells ha tingut en les seves primeres fases (depilat) una operació en medi alcalí. Aquest tractament, a més de provocar o com a mínim facilitar l'eliminació de ceratines, produeix canvis en l'estructura col·lagènica. Si aquesta degradació no es produeix, com per exemple en el procés de depilat amb clorit sòdic, es fa més lenta la penetració dels agents adobants i es produeixen cuirs amb tacte dur.

No tots els àlcalis es comporten igual no solament en l'eliminació de ceratines sinó també en la modificació físicoquímica del propi col·lagen. La major solubilitat del sulfur sòdic comparat amb l'hidròxid càlcic, el seu major poder ceratolític i l'especificitat quant a la dissolució de nitrogen i gelatinitzabilitat han fet que els sulfurs siguin cada vegada més utilitzats en la moderna tecnologia d'adoberia.

És per això que avui dia les aigües residuals provinents del procés de ribera, i més concretament les provinents del procés de depilació i encalçament, contenen, a més de calç i altres àlcalis, quantitats de sulfur sòdic barrejat amb proteïnes, ceratines, derivats amoniacals i altres compostos.

Els sulfurs i els seus productes d'oxidació tenen uns límits cada vegada més baixos en les especificacions dels efluent, per diversos motius: la perillositat sanitària del despreniment d'àcid sulfhídric, la corrosió que provoquen les gotes de condensació per oxidació, el perill d'inflamabilitat de l'àcid sulfhídric (a partir de concentracions del 4,3% és un gas inflamable), la toxicitat dels sulfurs a les aigües de rius (a partir de 10 ppm poden produir la mort de peixos) i com pot afectar aquesta toxicitat en el procés de depuració biològica (en aquest cas les instal·lacions suporten concentracions de 50 ppm i, si estan adaptades, fins a 100 ppm).

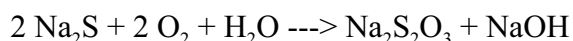
Tot això fa recomanable, i en alguns casos obligatori, que abans de llençar les aigües al col·lector, o abans que aquestes entrin a la bassa d'homogeneïtzació d'un procés de depuració, es procedeixi a una eliminació dels sulfurs de les aigües que els continguin en gran quantitat.

Hi ha diversos mètodes per reduir la quantitat de sulfur abocada per tractaments posteriors al procés de depilat. El tractament químic de les aigües és relativament car i sovint es produeixen reaccions secundàries no desitjades. A continuació s'exposen alguns dels mètodes utilitzats per eliminar sulfurs [CUR73][Y1194].

8.4.2. Eliminació per oxidació

El sulfur és un ió reductor i pot oxidar-se amb relativa facilitat de diverses maneres. L'oxidació més econòmica es fa amb aire, mentre que la més completa es fa amb oxidants més enèrgics.

En l'oxidació amb quantitat suficient d'aire la reacció majoritària gairebé exclusiva a pH 11 és:

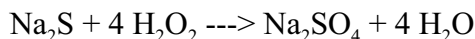


La reacció avança molt lentament si no és en presència de catalitzadors com sals manganoses o d'altres metalls divalents (com níquel, cobalt o coure) i trivalents (com el ferro).

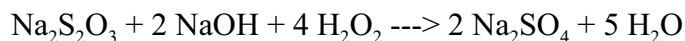
En l'oxidació amb aire desapareixen els sulfurs, però com que aquests es transformen en tiosulfats, només es disminueix en un 50% la DQO atribuïble als sulfurs. Per això es pot dir que l'oxidació catalítica dels sulfurs té com a avantatge el fet que es realitza amb facilitat i sense cap perill, però presenta el desavantatge que només redueix la DQO a la meitat, pot retrogradar-se i dificulta el compliment dels límits de sulfats i tiosulfats.

A més de l'aire, es pot fer una oxidació dels sulfurs amb molts altres oxidants. L'oxigen, per exemple, actua segons el mateix mecanisme de l'aire, però és més car. Per això el seu ús només es justifica en instal·lacions amb aeració insuficient. L'hipoclorit o el clor gas tenen l'inconvenient de reaccionar amb altres substàncies de l'efluent, i els clorofenols que poden produir-se empitjoren la qualitat de l'aigua.

L'aigua oxigenada té molts avantatges: a pH neutre o àcid predomina l'oxidació cap a sofre, mentre que a pH superiors a 8 es formen sulfats. Amb aquesta tècnica s'aconsegueix destruir tots els sulfurs amb un temps de contacte de només dues hores. La reacció que es produeix a pH bàsic és:



Com es pot deduir de la reacció, les quantitats d'aigua oxigenada són molt elevades i aquest és un producte car. Un efecte semblant a l'aigua oxigenada el té l'ozó. Ambdós compostos són capaços d'oxidar els tiosulfats a sulfat, i amb això es pot eliminar totalment la DQO deguda als sulfurs:



L'oxidació biològica es veu limitada per la toxicitat del sulfur. Com ja hem dit haurem de treballar amb concentracions inferiors a 50 ppm (o en instal·lacions preparades per 100 ppm) de sulfur. Per això, el que és realment pràctic és sotmetre les aigües de depilat a una dessulfuració catalítica amb aire i acabar amb un tractament biològic aeròbic que oxidi els sulfurs que queden i els tiosulfats fins a sulfats [YLL87].

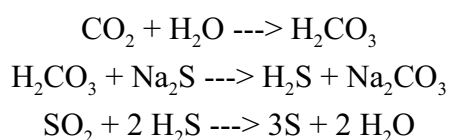
8.4.3. Precipitació com a sulfur de ferro (II)

Un altre sistema per a l'eliminació del sulfur de l'aigua és la precipitació amb sals de ferro. Aquest mètode no es recomana en el cas de continguts elevats en sulfur, ja que exigeix un consum elevat de sal ferrosa. Per eliminar un quilogram de sulfur sòdic calen 8,7 quilograms de sulfat ferrós.

Però si tot i això es fa servir aquest mètode, apareixen altres inconvenients, com la dificultat de decantació del sulfur ferrós, que pren amb facilitat formes col·loïdals. Així, aquest procés pot recomanar-se per a concentracions baixes o com a complement de l'eliminació per oxidació.

8.4.4. Tractament amb fums

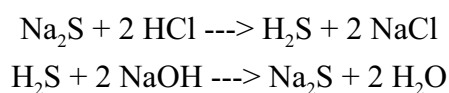
També existeix un tractament dels banys amb fums que contenen diòxid de carboni i diòxid de sofre. El diòxid de carboni del fum acidifica el bany residual, que desprèn sulfhídric, que posteriorment reacciona amb el diòxid de sofre dels fums, i precipita així sofre col·loïdal. Les reaccions que tenen lloc són complexes però es poden esquematitzar com:



El principal inconvenient d'aquesta tècnica és el cost dels equips, així com la necessitat d'un manteniment acurat. S'aconsegueixen rendiments de dessulfuració del 65-75%.

8.4.5. Recollida de l'àcid sulfhídric sobre hidròxid sòdic

Per acabar es comenta la possibilitat d'eliminar els sulfurs provocant el despreniment d'àcid sulfhídric en medi àcid i recollint-lo en circuit tancat sobre una solució d'hidròxid sòdic. Les reaccions són:



El sulfur sòdic format pot reutilitzar-se.

Aquesta operació s'ha de dur a terme en unes instal·lacions molt segures, no solament per la perillositat sanitària del sulfhídric sinó pel perill de formar barreges explosives. Per aquest mètode i en planta pilot s'ha aconseguit recuperar el 79% del sulfur. Comptant únicament el cost dels productes químics, l'operació s'autofinança quan s'arriba al 67% de recuperació, sense comptar l'estalvi en el canon de sanejament per disminució de la DQO [YLL94]. En un altre estudi [SAY76] es diu que amb el mateix sistema s'arriba a una recuperació del 99% del sulfur, i la petita quantitat que no es recupera es pot eliminar amb diòxid de clor o peròxid d'hidrogen.

8.5. Mètodes per reduir la càrrega contaminant dels efluent de la part humida

8.5.1. Introducció

Com ja s'ha dit abans, les autoritats mediambientals han legislat uns paràmetres per determinar i posar un preu al grau de contaminació dels abocaments líquids. Aquests són [MOR93a][POR94]:

- Matèries en suspensió (MES)
- Matèries oxidables (MO)
- Sals solubles (SOL)
- Matèries inhibidores (MI)
- Increment de temperatura

A continuació s'exposen diferents mesures per poder reduir la contaminació dels efluent de la part humida especificant quins dels anteriors paràmetres es redueixen.

8.5.2. Separació mecànica de la sal

Tradicionalment les pells bovines en brut s'han conservat en sal comuna. No tota la sal que es fa servir per conservar queda dissolta en el 60% d'aigua que porta la pell. Per això queda sempre a l'exterior un romanent en forma de grans no dissolts. El total d'aquesta sal representa el 20% del pes de la pell en brut, i si passa tota als banys de remull, constitueix un 60% del total, que marxa amb les aigües residuals i que constitueixen una part de les sals solubles (SOL) [POR94].

Una reducció considerable de les sals inorgàniques solubles només es pot aconseguir mitjançant la introducció mundial dels mètodes de conservació sense sal [CUR73], com podria ser refredar les pells fins a 4°C després de l'escorxament i transportar-les després en frigorífics fins a l'adoberia. Amb això no hi ha contaminació per sal i les pells surten d'excel·lent qualitat.

Però assumint que les pells ja vénen salades, el millor que es pot fer és eliminar el màxim de sal granular retinguda superficialment abans de començar la fabricació.

Això es pot aconseguir batanant les pells en brut dins un bombo de parets perforades, perquè deixin anar el màxim de sal possible. Amb això es considera que es recupera del 15 al 30% de la sal que porta la pell.

Després aquesta sal es pot reutilitzar per preparar salmorra si s'hi afegeix algun biocida. Es pot esterilitzar a 400°C, i així es pot reutilitzar per al salat o es pot fer salmorra, que es concentraria per osmosi inversa per després evaporar-la al buit i així recuperar la sal.

Cap d'aquestes propostes no és de fàcil viabilitat. La millor solució seria llençar aquesta sal al mar en els casos en què es pugui fer [POR94].

8.5.3. Supressió dels tensioactius fenòlics no iònics

A la ribera s'efectuen dues accions fonamentals: la humectació i la neteja de les pells. Per aquesta raó es pensa que els tensioactius poden ajudar a ambdós propòsits. En conseqüència, s'afegeixen, a vegades, alguns d'aquests productes no-iònics, no solament en el remull sinó també en fases successives.

La investigació ha provat que difícilment cap d'aquests productes augmenta la humectació del col·lagen, tot i que actuen netejant superficialment la pell. Però en pells que han d'anar depilades és superflu netejar-les al principi.

Els tensioactius que més es fan servir a la ribera són els alquil-fenols-etoxilats (APE). Aquests productes donen valors alts de DQO i de toxicitat (MI). Conseqüentment, si s'eliminen els tensioactius en la ribera, s'aconsegueixen dos objectius sense alterar la qualitat final de les pells: reduir els valors de la DQO i les MI i estalviar productes.

8.5.4. Evitar els depilats a pèl perdut

Avui dia, per a la depilació de les pells, el sulfur sòdic sembla de difícil substitució, tot i la seva acció contaminant directa (per si mateix) i indirecta (per les ceratines descompostes que passen a les aigües residuals). Amb la modalitat de depilat a pèl perdut les aigües residuals arriben a valors de DQO propers i superiors a 80.000 ppm d'O₂.

Si es fa una depilació amb reserva de pèl la contaminació és molt inferior. Per tant, s'hauria d'estendre aquest mètode a tots els tipus de pells que es pugués. En les pells bovines, el seu gruix dificulta la penetració del sulfur pel costat de carn, però de totes maneres hi ha alternatives [POR94]:

- Pintar amb sulfur tota la part de pèl de les pells i al cap d'un temps suficient de repòs depilar a màquina recollint a part el pèl degradat.

- Abans de començar el depilat, protegir el pèl mitjançant la immunització. Així es poden aconseguir reduccions del 15 al 20% en DQO i del 25 al 30% en nitrogen.

- Reciclat dels banys de depilat. Es garbellen els banys (amb 1 mm de pas) per tal de separar el pèl, s'hi afegeix aigua per reposar el volum inicial i es restitueixen els valors analítics de sulfur i àlcali. Els banys s'enriqueixen en proteïnes i matèries orgàniques fins a valors tres vegades els inicials, però s'arriba a un límit a causa de la dilució que produeix l'aigua afegida cada cop. Es calcula que l'estalvi de productes és del 40% de sulfur i el 50% de calç.

Si es decideix fer un depilat sense sulfur es pot optar per un depilat enzimàtic que permet reduir molt el valor de la DQO. Però hi ha tres factors que s'oposen a l'ús generalitzat del depilat enzimàtic [CUR73]:

- És molt difícil fabricar una empenya sense residus untuosos, flor ferma i flancs petits si es treballa amb enzims que produeixen valors de DQO baixos.

- El depilat s'ha de fer a màquina, i això encareix el procés.

- El preu dels auxiliars enzimàtics és molt alt.

Últimament surten al mercat procediments de depilat amb poc sulfur o sense.

Aquests procediments parteixen de la base que el tipus i la forma del depilat que s'ha fet servir fins ara no ha de modificar-se essencialment, que les substàncies d'efecte ceratolític que es fan servir en comptes dels sulfurs no són d'efecte tòxic, i que no s'ha d'empitjorar la qualitat del cuir produït.

8.5.5. Eliminació de la calç dels depilats

La calç és un producte tècnic d'alta riquesa en hidròxid càlcic (al voltant d'un 90%). Es fa servir a la ribera des de fa molt temps, principalment per dos motius: el seu baix cost i la seva poca causticitat com a àlcali [POR94].

L'hidròxid càlcic és molt poc soluble (1,29 g/L a 20°C) i els banys es preparen amb un excés de calç (uns 10 g/L), la qual cosa fa que hi hagi una part sedimentada [PUE93]. Aquest sediment contribueix al valor de matèries en suspensió de les aigües residuals. L'adober no fa servir avui dia productes insolubles per al tractament de les pells, però la calç no és una excepció, i es converteix així en l'únic material afegit que dóna matèries en suspensió (contaminació extrínseca). La major part de les matèries en suspensió de les aigües residuals d'adoberia provenen de les mateixes pells (contaminació intrínseca).

Aquesta calç insoluble és químicament inútil i produeix problemes. Durant el moviment dels banys queda progressivament retinguda per les pells, sobretot pel costat de carn. Per eliminar-la queden dues alternatives: mecànicament, mitjançant un descarnament, o bé químicament amb el desencalçament.

És important eliminar la calç de la ribera per reduir directament els sòlids en suspensió i indirectament la sal amònica del desencalçat.

Però els assaigs realitzats substituint la calç apagada per productes químics, en primer terme àlcalis, amoníac i amines, no han donat resultats satisfactoris, ja que les pells en tripa, molt inflades i transparents, donen cuirs de flor molt fina amb poca elasticitat i un tacte compacte i ferm. L'ús de la calç en aquest procediment millora de manera decisiva l'elasticitat, el tacte tou i l'aptitud per a la tintura. Per això una altra solució és treballar amb el mínim de calç possible, que per experiències pràctiques es calcula entre un 2 i un 4% de calç.

8.5.6. Dessulfuració de les aigües residuals de depilat

Com ja s'ha dit abans, el sulfur de les aigües residuals és un problema, ja que incrementa els valors de DQO i matèries inhibidores. Per això es recomana eliminar-lo per qualsevol dels mètodes ja exposats. Una oxidació completa del sulfur disminueix la DQO només en un 15%, però els valors de matèries inhibidores es redueixen un 90%.

8.5.7. Reducció del sulfat amònic descalcant

El sulfat amònic present a les aigües residuals dona valors de salinitat (SOL) però no de DQO. Per determinar-los s'analitza com a nitrogen amoniacal.

El nitrogen amoniacal pot procedir també de les fermentacions anaeròbiques de les proteïnes i en el depilat es forma amoníac, a causa de la desamidació de la glutamina i l'asparagina del col·lagen.

Els valors alts de nitrogen amoniacal de les aigües residuals es deuen en bona part als excessos oferts sobre la quantitat justa necessària. Afinant aquestes ofertes s'aconsegueixen banys amb un excedent mínim, però sorgeixen problemes com la dificultat de penetració i, per tant, de descalcinització total.

Existeix la possibilitat de treballar amb ofertes de sal amònica inferiors a l'estequiomètrica. Es basa en la regeneració del sulfat amònic al mateix bany de descalcament, neutralitzant amb àcid sulfúric diluït l'hidròxid amònic que es va formant en la reacció de descalcinització. Evidentment això comporta un control acurat de l'operació, però en qualsevol cas és d'una dedicació inferior a d'altres alternatives que requereixen instal·lacions més sofisticades[POR94].

8.5.8. Incrementar els esgotaments dels banys d'adobament

Aquest mètode es va implantant cada vegada més. Amb menys oferta de crom s'aconsegueix igual fixació i queda menys crom a les aigües residuals sense necessitat d'instal·lacions especials [POR93].

Un camí per a l'esgotament total consisteix a basificar a un pH elevat per que es produeixi la precipitació del crom residual en forma d'hidròxid.

En banys curts i en precipitats de partícules fines les pells absorbeixen completament l'hidròxid de crom, però això pot provocar dipòsits de crom en la flor i tintures desiguals. Mitjançant emmascarants es pot evitar la precipitació a pH elevats, però com més fort s'emmaskari, pitjor serà l'esgotament. També augmentant la temperatura al bany d'adobat es millora notablement l'esgotament a causa de la intensificació de la hidròlisi de les sals de crom. També s'augmenta l'esgotament per a temps d'adobament llargs.

Com que l'adobat al crom segueix les lleis d'una reacció química, l'esgotament també depèn de les variacions de la concentració. Com més curt és el bany de l'adobat major és el descens de la concentració entre la pell sense adobar i la solució de crom i més ràpidament es fa l'adobament.

Els assaigs realitzats amb quantitats d'aigua molt petites en l'adobat mostren que fent servir sals de crom en pols s'aconsegueix un adobat ràpid i uniforme, així com un bon esgotament del crom.

Però omplir les pells amb solucions de crom concentrades té dos inconvenients: a causa de la deshidratació osmòtica de les fibres de col·lagen el crom es pot dipositar preferentment sobre la mateixa fibra i amb això s'aconsegueix un cuir de tacte ferm, i el fixament a la substància pell és més fluix que l'adobat al crom en banys llargs.

A partir de la Segona Guerra Mundial, reconeguts químics de la pell van demostrar que els poliàcids aromàtics, com els àcids ftàlic, cloroftàlic i sulfoftàlic, per exemple, incrementen la fixació del crom [CHI77]. Amb quantitats del 0,5 a l'1% d'àcid glioxílic al 50% es pot reduir l'oferta de crom fins d'un 1,25% d'òxid de crom (III), i en resulten cuirs resistents a l'ebullició. L'òxid de crom (III) en banys residuals pot ser reduït fins a menys del 0,1% a causa de la baixa oferta i d'un millor esgotament i fixació d'aquest [FUC86].

8.6. Mesures per reduir el volum de les aigües residuals

L'aigua és un recurs escàs i cada vegada més car. Per això no és suficient la depuració de l'aigua; s'ha de pensar en el seu estalvi.

Amb vista al futur, tant en inversions com en instal·lacions s'ha de tenir en compte el consum d'aigua que exigeixen un procés o una instal·lació determinada [YLL87].

Una enquesta realitzada a Alemanya a la fi dels anys 60 va obtenir els següents resultats en consum d'aigua per a la fabricació de cuir [CUR73]:

Empenya al crom	de 25 a 150 L/kg de pell en brut
Adobat vegetal	de 10 a 70 L/kg de pell en brut
Pell petita	de 85 a 200 L/kg de pell en brut

Aquestes dades (més actuals) xifren el consum entre 24 i 37 L/kg de pell en brut per a pell bovina al crom.

Un dels mitjans per disminuir el consum d'aigua és la recirculació de banys. Això és possible en banys separats i fins i tot en la recirculació d'una part de l'efluent després de tractar-lo en el seu conjunt. És possible la reutilització de les aigües de remull, del rentat de la llana, dels encalçaments, dels piquelats i de l'adobat.

En l'encalçament i adobat la recuperació de productes o recirculació de banys justifiquen per si mateixes la inversió [YLL87].

En la recirculació de banys, el bany residual es recupera en la seva integritat i se'n restitueixen el volum i la composició original sense cap altra intervenció que una eliminació mecànica de les restes sòlides per decantació o garbellat. A causa d'això les solucions recompostes són molt més complexes que els banys simples clàssics, ja que a més dels reactius i l'aigua, porten productes provinents de la pell i de les reaccions d'aquesta [ALO76].

Una altra solució és l'estalvi d'aigua a força de reduir els banys. Els banys cada vegada són més curts per aconseguir efectes millors i més ràpids i per poder augmentar-ne la càrrega.

El procés de remull consta generalment de dues fases: el remull previ i el remull principal. Si es fa en bombo es fan servir normalment banys del 200 al 400%, de manera que si es fan dos banys de remull es necessiten de 4 a 8 litres d'aigua per quilo de pell. Tot això estimula a fer un pas més endavant i fer servir el segon bany de remull com a bany del depilat. Això ja es fa a la pràctica sense produir efectes perjudicials sobre la pell. Amb un remull de bany curt s'obtenen com a avantatges un cuir de flor ferma, tacte tou i millor resistència a l'esclat. Però com a desavantatges s'obté un cuir de pitjors aptituds per a la tintura i pitjor resistència a la tracció i l'esquinçament.

Des del punt de vista de l'estalvi d'aigua és pràcticament indiferent el tipus de depilat que es faci servir, mentre es faci en bombo i proporcioni una bona depilació i una bona degradació del pèl. No es pot reduir el bany per sota del 100% per l'insuficient qualitat del cuir que s'obté en banys molt curts. En aquestes pells, hi falta l'aigua necessària per a la hidròlisi alcalina i l'inflament, i per això queden compactes i resistents a l'esquinçament, dolentes per a les tintures i sense tacte tou. Per això, per motius de qualitat la depilació s'ha de fer amb molta aigua.

Després del depilat a pèl perdut s'escorre el bany i les pells s'esbandeixen o es renten al bombo. A l'Institut del Cuir francès [ALO76] es va comprovar en una comparació entre esbandit i rentat que el rentat era molt millor pel que fa a l'estalvi d'aigua. Amb un procés de rentat discontinu amb la porta del bombo tancada es pot estalviar més del 50% de l'aigua. Una reducció del rentat a un sol procés més llarg no és suficient perquè el bany se satura i allargar el procés no és avantatge.

Cada vegada més fàbriques estudien un procés en el qual les pells, ben descarnades prèviament, no es treguin del bombo des del remull principal fins a l'acabament de l'adobat al crom. Teòricament existeix aquí la possibilitat de suprimir completament el procés de rentat entre el depilat i el desencalat.

Un inconvenient d'aquest mètode de treball és l'elevat consum de sal amònica i el consegüent despreniment intens d'àcid sulfhídric. Com més intensament es renti entre depilat i desencalat, menys desencalant es farà servir.

El consum d'aigua en els procediments d'adobat actuals és escàs en comparació del consum en la resta dels treballs de ribera. En la major part dels procediments moderns es treballa amb banys de piquelat de menys del 80% d'aigua. En aquests banys de piquelat s'addiciona també l'agent adobant sense dissoldre, i així el procés no produeix més d'un litre d'aigua residual per quilo de pell en brut [CUR73].

9. ASSAIGS FÍSICS SOBRE LA PELL REALITZATS EN LA PART PRÀCTICA

9.1. Introducció

Per tal de determinar la qualitat d'unes determinades pells i poder fer comparacions entre les característiques de les pells obtingudes per diferents processos es van fer proves de resistència i composició. Així doncs, els assaigs físics que es van portar a terme van ser la resistència a la tracció, el percentatge d'allargament, la resistència a l'esquinçament, la resistència al trencament de flor i la temperatura de contracció. Quant a les anàlisis químiques, es van fer la determinació de la quantitat de crom fixat a la pell.

9.2. Tallament de les mostres (IUP 1)

Per obtenir les provetes correctament tallades, cal que els ganivets hagin estat ben esmolats. També és aconsellable col·locar entre la proveta i la taula suport un full de paper gruixut. Si no es diu el contrari, les superfícies internes de cada ganivet han d'ésser normals al pla que conté la fulla tallant. L'angle format per les superfícies interna i externa del ganivet, a la fulla tallant, ha de ser aproximadament de 20°. La falca formada per les superfícies del ganivet ha de ser d'una altura superior al gruix del cuir. Per tallar les provetes s'aplica el ganivet sobre la cara de flor.

9.3. Presa de mostres (IUP 2)

Les condicions definides en aquesta prova serveixen per a pells i cuirs pesants o lleugers.

El tros seleccionat per a l'obtenció de les provetes ha d'estar exempt de defectes ostensibles, com rascades o talls fets durant l'excorxat.

La zona seleccionada per fer-hi la proveta dependrà de si es treballa amb pells senceres, crupons, colls o faldes. Aquestes provetes es tallen d'una zona situada prop de l'espina i delimitada per un quadrat, les dimensions del qual estan relacionades amb l'amplada del cuir i amb el centre situat perpendicularment al punt mitjà del crupó.

A la pràctica, i tractant-se de trossos de pell, no s'ha pogut aplicar la norma i, per cada tros i cada assaig, s'ha tallat una proveta en sentit paral·lel i una en sentit perpendicular a l'espina, i s'ha donat el resultat com a mitjana dels dos valors obtinguts. Això s'ha realitzat en cada cas per triplicat.

A més, sempre que s'ha pogut, s'ha intentat compensar el fet que els trossos no provenen sempre de la mateixa part de l'animal (ni del mateix animal en diversos casos) per mitjà dels "blancs", tal com s'explica en la part pràctica.

9.4. Condicionament (IUP 3)

Durant les 48 hores que precedeixen els assaigs físics, les provetes han de restar en una atmosfera estàndard a una temperatura de 20 ± 2 °C, i a una humitat relativa de $65 \pm 2\%$. La proveta ha d'estar col·locada de manera tal que l'aire tingui lliure accés a les seves superfícies. L'aire ha d'estar en moviment ràpid i continu, cosa que es pot aconseguir amb un ventilador col·locat adequadament. Mentre no s'especifiqui el contrari, tots els assaigs han de realitzar-se en la mateixa atmosfera estàndard.

9.5. Mesura del gruix (IUP 4)

La mesura del gruix d'un cuir depèn de factors tals com la pressió i el temps durant el qual s'exerceix aquesta pressió. Indubtablement els resultats obtinguts sense emprar càrrega o utilitzant petites càrregues diferiran substancialment d'aquells resultats obtinguts d'acord amb aquest mètode. L'aparell estàndard per a la mesura del gruix és un tipus de calibrador micromètric de disc, muntat sobre una base ferma. Està carregat amb un pes mort i la càrrega aplicada és d'un pes de 393 ± 10 g (equivalent a 500 g/cm²). La placa compressora és plana, circular i té un diàmetre de 10 cm, i es desplaça perpendicularment a la superfície de la placa suport.

Hi ha una plataforma circular de 5 cm de diàmetre que serveix per sostenir els cuirs. La placa suport sobrepassa 0,3 cm per sobre la plataforma per evitar mesuraments inexactes en el cas de cuirs pesants que no siguin plans. El calibrador del disc està graduat per llegir directament 0,01 mm. El mètode operatiu és el següent: es col·locar el cuir en el calibrador amb la cara de flor cap amunt, s'hi aplica la càrrega suaument i cinc segons després d'haver col·locat la càrrega total, es procedeix a la lectura. Aquesta operació es realitza tres vegades: una al centre de la proveta i una en cada extrem. El resultat es dona com a mitjana de les tres lectures. Per a mesures de gran exactitud és necessari condicionar les provetes prèviament.

9.6. Mesura de la resistència a la tracció i del percentatge de l'allargament a la tracció (IUP 6)

Per mesurar la resistència a la tracció s'utilitza un dinamòmetre que té unes pinces amb una velocitat de desplaçament uniforme de 100 ± 20 mm per minut. Es mesura el gruix de la proveta en tres punts i es fa una mitjana de tots tres; es fa funcionar la màquina fins que es trenca la proveta, i la màxima càrrega llegida es pren com a càrrega de ruptura. La resistència a la tracció es calcula dividint la càrrega de ruptura per la superfície de secció transversal de la proveta. El resultat s'expressa en quilograms per centímetre quadrat. Per calcular el percentatge d'allargament a la tracció cal anotar la separació entre les pinces en el moment en què es produeix la ruptura de la proveta.

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

La proveta és un rectangle de 50 mm de llarg per 25 mm d'ample, en el qual s'ha tallat una ranura.

L'aparell utilitzat és el mateix que el de la mesura de la resistència a la tracció, i l'única diferència és que es posen dos accessoris a la màquina fins que la proveta s'esquinça i es considera com a càrrega d'esquinçament la càrrega màxima assolida.

9.8. Mesura de la distensió i resistència de la capa de flor en l'assaig de l'esclat (IUP 9)

La proveta és un disc circular d'uns 44 mm de diàmetre. L'aparell conté les següents parts: una abraçadora per fixar les voreres de la proveta deixant llibertat de moviment a la part central del disc circular de cuir. L'abraçadora ha de fixar la part immòbil del disc, fins i tot quan s'apliqui una càrrega de fins a 80 kg en el centre. Hi ha un mecanisme que impulsa una bola d'acer cap al centre del costat de carn del disc del cuir, i un mecanisme per mesurar la càrrega aplicada. La bola té un diàmetre de 6,35 mm.

Un cop fixada la proveta amb el costat carn adjacent a la bola, cal anar augmentant la distensió a una velocitat aproximada d'un cinquè de mil·límetre per segon i observar el costat flor per poder veure l'aparició d'una fissura de flor. Un cop apareix la fissura, cal anotar la càrrega i la distensió i cal continuar l'assaig fins a la ruptura total de la pell. La distensió es mesurarà com la distància que l'abraçadora es desplaça en relació amb la bola en una direcció normal al pla ocupat pel disc.

9.9. Temperatura de contracció

La temperatura de contracció és aquella temperatura en la qual s'inicia la gelatinització del col·lagen, fenomen que es manifesta amb una forta contracció de les fibres de fins a un 35% de la seva longitud.

Per mesurar-la es tallen tires de cuir d'uns 5 cm de longitud per 1 cm d'amplada aproximadament i es deixen tot un dia dins un vas amb aigua perquè agafin humitat. Per a l'anàlisi s'utilitza un aparell compost per una manta calefactora, un termòmetre i un vas de precipitats que conté una mescla de glicerina-aigua. S'enganxa la tira de cuir verticalment a l'aparell i se submergeix dins el vas que conté la mescla de glicerina (s'utilitza glicerina i no aigua perquè aquesta té un punt d'ebullició superior al de l'aigua) amb un agitador magnètic. Es posen en marxa la manta calefactora i l'agitador. L'aparell conté un indicador marcat mil·limètricament amb el qual se sap quan la tira de cuir es comença a contraure. Quan aquest indicador es comença a moure es llegeix en el termòmetre la temperatura de contracció.

10. ANÀLISIS QUÍMIQUES SOBRE LA PELL REALITZADES EN LA PART PRÀCTICA

10.1. Determinació de l'òxid de crom (Cr_2O_3) en un cuir (IUC 8)

Es talla el cuir a trossos tan petits com sigui possible; i se'n pesa aproximadament 1 g. Es posen els trossets de pell en un erlenmeyer de boca ampla de 250 cm³ on s'afegeixen 5 ml d'àcid nítric concentrat i 15 ml de mescla d'àcids perclòric-sulfúric (3:1). Es tapa la boca de l'erlenmeyer amb un embut posant la canya cap a l'interior. S'escalfa suaument l'erlenmeyer fins a la desaparició de la matèria orgànica (quan es deixen de produir fums nitrosos de color marró). Aleshores s'escalfa a ebullició fins que el color de la solució passa de verd a taronja, i en aquest moment es deixen passar uns quants segons, per tal que el pas de crom (III) a dicromat sigui complet.

Es refreda i s'hi afegeixen 100 ml d'aigua i es torna a bullir durant uns 7-8 minuts (temps necessari per destruir el clorur de cromil que s'hagi pogut formar). Es torna a refredar lentament i després s'hi afegeixen entre 1 i 2 grams de iodur potàssic i es deixa a les fosques durant un 10 minuts. Després es valora tot el contingut de l'erlenmeyer amb una solució 0,1 N de tiosulfat, utilitzant com a indicador una solució de midó.

11. ANÀLISIS QUÍMIQUES SOBRE L'AIGUA REALITZADES EN LA PART PRÀCTICA

11. 1. Determinació del nitrogen total pel sistema del destilador Kjeldahl

S'entén com a nitrogen total o nitrogen Kjeldahl la suma de les sals amòniques més el nitrogen enllaçat que es troba en la valència (-3). Això inclou el nitrogen dels aminoàcids, dels pèptids i proteïnes; àcids nucleics, urea i altres. No inclou, doncs, nitrats, nitrits, colorants azoics, oximes, nitrocompostos etc., en què el nitrogen està en un estat d'oxidació superior.

Es realitza amb l'aigua residual que prové del depilat convenientment acidificada.

S'agafa el tub Tecator per a Kjeldahl i s'hi posen 10 g si la mostra és líquida o 5-6 g si la mostra és més aviat sòlida, s'hi afegeixen també 5 g de catalitzador de sulfat de potassi i seleni i 30 ml d'àcid sulfúric. La prova es realitzarà per duplicat. Es porta el tub al digestor Kjeldahl començant a baixa temperatura i pujant gradualment a mesura que la solució es va concentrant. Es deixarà en ebullició fins a aconseguir un contingut transparent, moment en el qual es deixa refredar el tub. Després s'hi afegeixen 40 ml d'aigua destil·lada i unes gotes de fenolftaleïna. Mentrestant es prepara un erlenmeyer,

en el qual es posen ml de solució al 4% d'àcid bòric i 6-8 gotes d'indicador Kjeldahl (agafarà un color rosat pàl·lid).

Es porta l'erlenmeyer junt amb el tub al destil·lador i es deixa destil·lar fins a obtenir un volum total d'aproximadament 200 ml (l'indicador Kjeldhal donarà color blau). Es renta la part inferior del tub de sortida de condensats amb una petita quantitat d'aigua destil·lada. A continuació es valora l'amoníac amb clorhídric 0,1 N.

$$N(g/L) = \frac{V_a N_f 14}{V_M}$$

V_a = volum HCl (ml)

V_M = volum mostra (ml)

N = normalitat HCl

F = factor

11.2. Determinació del contingut en nitrogen alfa-amínic

Es valoraran els grups carboxílics d'aminoàcids i pèptids.

Es pesa una quantitat de mostra a analitzar que contingui aproximadament 0.06 g de nitrogen alfa-amínic (aproximadament 1 g) i es dissol en 40 ml d'aigua destil·lada. Es neutralitza la mostra a pH = 6 utilitzant hidròxid sòdic 0,5N i després s'hi afegeixen 20 ml de formaldehid 40% prèviament neutralitzats a pH = 9 amb solució d'hidròxid sòdic. A l'últim, cal valorar el conjunt amb hidròxid sòdic 0,5N fins a pH = 9. Simultàniament, cal valorar una prova en blanc.

La fórmula que cal aplicar:

$$\frac{(A - B) \cdot 0.5 \cdot D \cdot 14}{1000 \cdot F} 100 = \%$$

A = Volum de NaOH 0,5N gastats per a la mostra

B = Volum de NaOH 0,5N gastats per a la prova en blanc

C = Normalitat de la solució d'hidròxid sòdic

D = Factor de la solució d'hidròxid sòdic

F = pes de la mostra a analitzar en g

11.3. Determinació Química d'oxigen (DQO)

La demanda química d'oxigen o DQO és la quantitat d'oxigen consumida per les matèries orgàniques i minerals oxidables en certes condicions ben definides. Malgrat això, alguns productes, normalment derivats aromàtics, no són oxidables en aquestes condicions.

El principi de la DQO és oxidar les matèries orgàniques i minerals contingudes en la mostra mitjançant un excés de dicromat potàssic en medi àcid i a ebullició, mantenint-lo a reflux durant dues hores en presència de sulfat de mercuri (acomplexant de clorurs) i sulfat de plata (catalitzador). Després es valora l'excés de dicromat amb una solució de sulfat de ferro (II) i amoni (FAS), fent servir com a indicador ferroïna.

La fórmula aplicada:

$$DQO(mgO_2 / l) = \frac{(V_0 - V_1) T 8000}{V} \frac{V_f}{V_i}$$

$$T = \frac{mlK_2Cr_2O_7 \cdot 0.10N}{mlFAS} \quad T = \frac{mlK_2Cr_2O_7 \cdot 0.10N}{mlFAS}$$

V = volum mostra (ml)

V₀ = volum FAS consumit en l'assaig en blanc (ml)

V₁ = volum FAS consumit a la mostra (ml)

T = normalitat de la solució de FAS

V_f = volum final a què s'ha fet la dilució (en cas de dilució de la mostra)

V_i = volum inicial que s'ha pres per fer la dilució

12. DISSENY EXPERIMENTALS

12.1. Introducció

Per poder saber com influeixen les diferents variables estudiades en el procés del depilat, s'han fet servir uns dissenys estadístics d'experiments. Això ens permet reduir el nombre d'experiments a fer de totes les variables en totes les condicions que es poden trobar.

12.2. 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.

12.3. Disseny estadístic d'experiments[BOX89]

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 parèntesis.

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, \dots, x_k) tals 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, si s'estudia l'efecte d'una sola variable x_1 sobre la resposta y , tenim l'expressió:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2 + b_{111} x_1^3 + \dots$$

En el cas de dues variables l'equació és:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{111} x_1^3 + b_{222} x_2^3 + b_{112} x_1^2 x_2 + b_{112} x_1 x_2^2 + \dots$$

En aquesta equació apareixen termes d'intersecció entre variables.

Aquestes expressions poden entendre's 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.

12.4. 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. Suposem, per exemple, que una reacció química s'estudia en dos reactors diferents. Als dos reactors es fa variar la temperatura entre T_1 i T_2 i es mesura la producció. Variant les temperatures en aquest interval, l'experimentador creu que la relació entre el valor mitjà de la quantitat η i la temperatura x pot ser aproximat per una línia recta, però preveu una possible curvatura en l'equació per si fos necessari. Així, el model empíric es pot expressar amb dues equacions, una per a cada reactor. Les equacions són:

$$\eta = \alpha_1 + \beta_1 x + \gamma_1 x^2 \quad \text{per al reactor 1}$$

$$\eta = \alpha_2 + \beta_2 x + \gamma_2 x^2 \quad \text{per al reactor 2}$$

on α i β són els paràmetres que mesuren el punt d'intersecció i el pendent de les rectes, i γ mesura la curvatura.

Si es fa un disseny amb tres nivells de temperatura per a cada reactor, és a dir, segons l'esquema:

	T_1	T_{12}	T_2
Reactor 1	-	-	-
Reactor 2	-	-	-

on T_{12} és una temperatura intermèdia entre T_1 i T_2 .

Aquesta ordenació és un disseny factorial de 2×3 . Els sis grups de condicions que conté són suficients per estimar les sis constants de les equacions per als reactors.

12.5. 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 que la variable té només dos nivells són important per diverses raons:

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

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

3. La interpretació de les observacions produïdes per aquests dissenys es pot realitzar en gran part a còpia de sentit comú i aritmètica elemental.

12.6. 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 o 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. Hill i Hunter (1966) i Mead i Pike (1975) donen referència de molts d'aquests estudis i Meyer (1963) ha discutit la seva utilització en educació i psicologia.

Un sistema k-factorial d'ordre d és una sèrie de números de punts en '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 curvatura 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.

IV. PART PRÀCTICA

1. INTRODUCCIÓ

En aquest apartat s'estudiaran les alternatives possibles a un depilat clàssic reductor, per reduir la quantitat d'aigua utilitzada i també la càrrega contaminant del procés. Per tant, es començarà fent un estudi de la fórmula utilitzada i després s'estudiaran les diferents variables del procés a partir de dissenys experimentals. També s'intentarà buscar auxiliars de depilat (enzims i amines) que puguin millorar el sistema determinat. Per cada fórmula establerta s'estudiarà la possibilitat de reduir el consum d'aigua i de càrrega contaminant a través de diverses recirculacions de banys i per precipitació de proteïnes i ceratines de la pell. Així mateix, s'estudiarà la composició d'aquestes ceratines i la seva possible reutilització.

Finalment s'estudiarà la possibilitat d'aconseguir les mateixes propietats físiques en el cuir final, tant si es depilen les pells amb peròxid d'hidrogen i amines, com si es depilen amb sulfur i calç, seguint un depilat reductor clàssic. L'estudi tracta d'una optimització de l'oferta de crom utilitzada en l'adob.

També s'explicaran totes les anàlisis físiques i químiques realitzades en les pells i els banys residuals seguint les normes IUP. i IUC.

Per raons d'espai, en diversos casos, s'han fet servir abreviatures a l'hora d'escriure les propietats analitzades de la pell. Aquestes abreviatures i el seu significat són els següents:

- Tc = Temperatura de contracció
- RT = Resistència a la tracció
- All = Allargament a la tracció
- RE = Resistència a l'esquinçament
- FRF = Força de la ruptura de flor
- DRF = Distensió de la ruptura de flor
- FRT = Força de la ruptura total
- DRT = Distensió de la ruptura total

2. MATÈRIES I PRODUCTES EMPRATS

2.1. Matèries primeres

Per als experiments es van utilitzar partides de pells diferents. Per a les proves prèvies es van utilitzar faldes de vaca d'origen europeu. Per a les proves amb dissenys experimentals es van utilitzar mitges faldes (la falda menys la zona del coll) de vaca russa i quarts de crupó d'origen europeu. Finalment, per a l'estudi, amb la finalitat d'observar la influència del tipus de depilat en la curtió al crom, es van utilitzar crupons salats de França.

2.2. Utilatge

- Bombos d'acer inoxidable de 40 cm d'amplada per 100 cm de diàmetre
- Balança analítica Mettles AJ 150
- Granetaris
- Mesurador de temperatures de contracció
- Troqueladora JBA
- Micròmetre JBA
- Dinamòmetre JBA
- Lastòmetre Mark II
- Digestor Nanocolor R-2T MN
- Altre material propi del laboratori (campana d'extracció, material fungible etc...).

2.3. Productes

Per a l'adobament de les pells:

- Tensioactiu no iònic comercial
- Solució d'hidròxid sòdic al 50%, comercial
- Solució de peròxid d'hidrogen al 50%, comercial
- Producte comercial derivat d'amines secundàries
- Diferents productes enzimàtics
- Àcid sulfúric concentrat, químicament pur
- Sulfur sòdic en escates, comercial
- Sulfat d'amoni en cristalls, comercial
- Hidròxid càlcic en pols, comercial
- Rindent pancreàtic de 1,200 unitats
- Clorur sòdic, comercial
- Àcid fòrmic al 85%, comercial
- Sal de crom en pols de 33° Sch
- Formiat sòdic en cristalls, comercial
- Oli sulfitat barreja de greixants naturals i sintètics

- Oli sulfatat de base natural i exempt d'olis minerals
- Oli cru imitació de pota de bou.

Per a les anàlisis químiques:

- Àcid sulfúric concentrat, químicament pur
- Àcid fòrmic al 85%, per a anàlisis
- Dicromat potàssic químicament pur, per a anàlisis
- Solució comercial de ferroïna, qualitat RPE
- Sulfat de mercuri en cristalls, puríssim
- Solució de FAS 0.04M a partir de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ en cristalls, qualitat per a anàlisis
- Solució d' Ag_2SO_4 en H_2SO_4 a partir d' Ag_2SO_4 en cristalls químicament pur i H_2SO_4 concentrat, qualitat per a anàlisis.

3. PROVES PER ESTABLIR LA POSSIBILITAT D'UN DEPILAT OXIDANT AMB PERÒXID D'HIDROGEN I HIDRÒXID SÒDIC

3.1. Comprovació d'un depilat oxidant sense sulfur

En primer lloc es va decidir fer una prova per poder veure les característiques d'una pell depilada amb peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic i determinar quins passos del procés poden influir en la seva qualitat.

Es va treballar amb una falda salada d'origen europeu, dividida en dos trossos per donar major efecte mecànic.

La fórmula aplicada va ser la següent [EBN92]:

. DEPILAT OXIDANT

(sobre pes salat)

Remull brut 200% Aigua a 25°C rodar 2h; escórrer

Remull principal 200% Aigua a 25°C
0,5% Tensioactiu no iònic rodar 8-10h; escórrer

Descarnar i pesar

(sobre pes descarnat)

Depilació 30% Aigua a 25°C
7% Hidròxid sòdic (50%) 1:4 (a poc a poc) rodar 15' pH > 13
8% Peròxid d'hidrogen (35%) (a poc a poc) rodar fins a depilar
2% Àcid sulfúric 1:10 (poc a poc)
200% Aigua a 25°C rodar 10-14 h (intermitent) pH 9.5-10
Canalitzar bany

Rentat 250% Aigua a 25°C rodar 40'; escórrer

Rentat 250% Aigua a 25°C rodar 40'; escórrer

Descarnar i dividir

(sobre pes dividit)

Neutralitzat 150% Aigua a 25°C
0,5% Àcid sulfúric rodar 2h ;pH 7-8; escórrer

Rendit 200% Aigua a 30°C
1% Rendent de 1200 u. rodar 45'; escórrer

Píquel 200% Aigua a 25°C
20% Clorur sòdic rodar fins a dissolució
1% Àcid fòrmic 1:5 rodar fins travessar; escórrer

Adobat 50% Bany del píquel
10% Sal de crom 33% rodar fins travessar

Basificat 100% Aigua

- 1% Formiat sòdic (1:5) a dosis cada 15'
- 1.5% Bicarbonat sòdic (1:10) (a preses i poc a poc)
rodar fins travessar pH 4.8-5 ; escórrer

Reposar

Rebaixar i pesar

(sobre pes rebaixat)

Greixatge

- 100% Aigua a 35-40°C
- 8% Oli sulfitat (1:3) rodar 45'
- 1% Àcid fòrmic (1:10) rodar 45'; escórrer

Assecar a l'aire i condicionar per a les proves físiques

3.1.1. Observacions

- El procés de remull principal es realitza rodant 6 hores amb tensioactiu i després canviant el bany i afegint-hi un 1% d'antisèptic. Es deixa tota la nit en repòs (remull estàtic).

- L'hidròxid sòdic s'afegeix a poc a poc per evitar un inflament ràpid de la pell, cosa que provocaria defectes de flor i ruptura de fibres.

- El peròxid d'hidrogen, també cal afegir-lo lentament per evitar un augment excessiu de la temperatura del bany.

- Amb dues hores de depilat amb bany curt i amb una velocitat del bombo de 15 rpm n'hi ha prou per destruir el pèl.

- Les pells després del depilat queden lliscoses per les restes de descomposició de les proteïnes. Si no s'eliminen aquestes restes de les pells, el treball de les operacions mecàniques posteriors (descarnament i dividit) es complica més, ja que rellisquen molt més que en el procediment clàssic reductor (sulfur i calç). Per això són molt importants els dos rentats previs.

3.1.2. Resultats dels assaigs físics i conclusions

Es van realitzar els assaigs de temperatura de contracció, resistència a la tracció i percentatge d'allargament, resistència a l'esquinçament i resistència de la capa de flor a l'esclat.

Els resultats estan donats a la Taula 1:

ASSAIG	PROVA 1	PROVA 2	MITJANA
Temp. Contrac. (°C)	97	92	94
Res.Tracció (kp/cm ²)	113,37	134,23	123,80
Allargament (%)	45,9	68,4	57,2
Res.Esquin. (kp/mm)	8,32	8,17	8,34
Resis.Esclat (kp)	79	39	59
Distensió (mm)	16,52	18,69	17,60

Taula I: Assaigs físics

Com que encara no s'ha fet cap prova comparativa amb el mètode clàssic reductor, caldrà agafar dades bibliogràfiques.

De les comparacions se'n pot extreure:

- La temperatura de contracció és força acceptable, ja que a la bibliografia es troba també al voltant de 100°C.
- Per contra, es perd resistència a la tracció i a l'esquinçament

3.2. Comparació entre el depilat oxidant i el depilat clàssic reductor

Per fer l'experiment es van utilitzar dues faldees salades d'origen europeu que es van tallar per la meitat. Es van realitzar dues proves, l'una pel depilat reductor i l'altra per al depilat oxidant. Cada prova es va fer amb dos trossos de pell, un de cada falda.

La fórmula per al depilat oxidant és l'exposada en l'apartat 3.1. Per al depilat reductor la fórmula és la següent.

DEPILAT REDUCTOR

(sobre pes salat)

Remull brut	200% Aigua a 25°C	rodar 2h; escórrer
Remull principal	200% Aigua a 25°C	
	0,5% Tensioactiu no iònic	rodar 8-10h; escórrer
Depilat	200% Aigua a 25°C	
	1,5% Sulfur sòdic	
	1,5% Hidròxid càlcic	rodar 45'
	1,5% Sulfur sòdic	
	1,5% Hidròxid càlcic	rodar 45';intermitentment durant 18/20h; escórrer
Rentat	200% Aigua a 25°C	rodar 20'; escórrer
Rentat	200% Aigua a 25°C	rodar 20'; escórrer
Descarnar i dividir		
(sobre pes dividit)		

Desencalat	200%	Aigua a 25°C	rodar 20'; escórrer
	200%	Aigua a 30°C	rodar 30'; escórrer
	100%	Aigua a 35°C	
	1,2%	Sulfat amònic	rodar 30'
	0,5%	Bisulfit sòdic	rodar 15'; pH =8
Rendit	200%	Aigua a 30°C	
	1%	Rendent de 1200 u.	rodar 45'; escórrer
Píquel	200%	Aigua a 25°C	
	20%	Clorur sòdic	rodar fins a dissolució
	1%	Àcid fòrmic 1:5	rodar fins travessar; escórrer
Adobat	50%	Bany del píquel	
	10%	Sal de crom 33%	rodar fins travessar
Basificat	100%	Aigua	
	1%	Formiat sòdic (1:5) a preses cada 15'	
	1.5%	Bicarbonat sòdic (1:10) (a preses i poc a poc)	rodar fins travessar pH 4.8-5 ; escórrer
Reposar			
Rebaixar i pesar			
(sobre pes rebaixat)			
Greixatge	100%	Aigua a 35-40°C	
	8%	Oli sulfitat (1:3)	rodar 45'
	1%	Àcid fòrmic (1:10)	rodar 45'; escórrer
Assecar a l'aire i condicionar per a les proves físiques			

El depilat amb sulfur i calç es va fer en un bombo de fusta i treballant sempre a velocitat constant.

3.2.1. Resultats dels assaigs físics i conclusions

Un cop assecades les pells i condicionades, es van realitzar els assaigs físics i se'n van obtenir els resultats que es presenten a les taules II i III:

Prova peròxid	Prova 1	Prova 2	Mitjana
Res.Tracció (kp/cm ²)	157,44	164,86	161,15
Allargament (%)	58,1	70,7	64,4
Res.Esquin. (kp/mm)	14,21	12,58	13,40
Resis.Esclat (kp)	48	73	60
Distensió (mm)	12,07	1,86	12,96

Taula II: Resultats assaigs físics realitzat sobre el depilat amb peròxid d'hidrogen

Prova sulfur	Prova 3	Prova 4	Mitjana
Res.Tracció(kp/cm ²)	236,38	173,38	204,88
Allargament (%)	70,6	63,5	67,1
Res.squin.(kp/mm)	16,67	17,61	17,14
Resis.Esclat (kp)	76	55	66
Distensió (mm)	13,77	15,47	14,62

Taula III: Resultats assaigs físics realitzats sobre el depilat clàssic

Pertanyen a la mateixa falda les proves 1 i 3 i 2 i 4.

Observant els resultats, es pot veure:

- Totes les resistències de les mostres de depilat amb sulfur són superiors a les del depilat oxidant. S'hi observa una pèrdua d'un 21% de resistència a la tracció, un 22% de pèrdua de resistència a l'esquinçament i un 9% de pèrdua de resistència a l'esclat.

- Les pells depilades amb sulfur són més flexibles que les depilades amb peròxid.

- La dispersió de resultats dels assaigs físics pot ser molt gran, pel fet que es treballa amb faldes, la zona de la pell més irregular. Així, per exemple, entre la resistència a la tracció de les proves 3 i 4 hi ha un 27% de diferència.

Quant al procediment amb peròxid d'hidrogen s'hi observen certs inconvenients, tals com:

- Per obtenir resultats homogenis cal descarnar les pells abans del depilat.

- Cal controlar amb cura totes les operacions i les ofertes de productes, vigilat que la temperatura no pugi massa durant el procés (la reacció entre el peròxid d'hidrogen i l'hidròxid sòdic és molt exotèrmica).

- Les pells quan surten del depilat patinen més que les sotmeses al procés reductor clàssic i això dificulta la mecanització, especialment en la màquina de descarnar i dividir.

- Els bombos clàssics de fusta no són aptes per realitzar aquest tipus de depilat.

Per contra també s'hi observen certs avantatges, com:

- Eliminació completa de sulfurs i altres substàncies sulfuroses de les aigües residuals i de les carnasses i els serratges obtinguts.

- Els productes de descomposició de les reaccions químiques utilitzats produeixen efluent nets.

- Es redueix considerablement la mala olor pròpia de la ribera.

- Mitjançant recirculació de l'aigua es pot reduir notablement el consum d'aquesta.

3.3. Estudi dels factors que influeixen en el depilat oxidant

Quan es va buscar quins factors influeixen sobre el depilat i la qualitat de la pell es va pensar concretament en tres: la concentració dels reactius (hidròxid sòdic o pH i peròxid d'hidrogen) i l'efecte mecànic (revolucions per minut) del bombo durant el procés de depilat.

Per les dades consultades i per l'aplicació de la fórmula anterior es veu que un factor molt important és el control del pH. En principi sembla clar que ha de ser una oferta alcalina, però si es treballa a un pH excessivament bàsic cal suposar que l'estructura de la pell es veurà més afectada per l'efecte hidrolític de l'hidròxid sòdic, que reduïxen així les seves resistències físiques. D'altra banda, la concentració de peròxid d'hidrogen influeix directament, ja que és l'agent ceratolític. A concentració alta s'ha de destruir millor el pèl, però també pot atacar el col·lagen i per tant disminuir les resistències físiques.

Finalment l'efecte mecànic pot escurçar el temps de durada del depilat, però un efecte excessiu també produeix un trencament de les fibres, i més si aquestes estan tenses, com és el cas del depilat, en què la pell es troba molt inflada per la concentració d'àlcali del bany.

Per tant, el que cal fer ara és buscar els límits màxim i mínim dels factors influents en el procés de depilat.

3.3.1. Determinació del límit de peròxid d'hidrogen

L'objectiu és trobar la quantitat mínima de peròxid d'hidrogen, a partir de la qual és possible la destrucció del pèl. D'altra banda, buscar un màxim no té gaire sentit, ja que com més peròxid utilitzem, més es destruirà el pèl, però per contra tindrem menys resistència de la pell.

Per al desenvolupament de l'experiment s'intentarà reduir la quantitat del 8% de peròxid del 35% de la fórmula inicial fins a valors del 6% i 4%. Per realitzar els experiments s'utilitzen falces de boví. Cada falda es talla en tres trossos i per a cada experiment es fan servir tres trossos, un de cada falda i de posicions diferents.

La fórmula utilitzada en aquests assaigs és la fórmula bàsica però suprimint el rendit i variant el percentatge de peròxid d'hidrogen en el depilat, i el d'àcid sulfúric. Així el depilat queda:

DEPILAT OXIDANT

(sobre pes descarnat)

Depilat	30%	Aigua a 25°C		
	7%	Hidròxid sòdic (50%) (1:4)	Rodar 15'	pH=13
	X%	Peròxid d'hidrogen (35%)	a poc a poc; rodar fins a depilar	
	2%	Àcid sulfúric (1:10)	poc a poc	pH= 9.5-10
	200%	Aigua a 25°C	rodar 10-14h intermitentment	
			Canalitzar bany	

Els valors de peròxids utilitzats han estat 4 i 6% segons l'experiment.

El rendit s'ha suprimit per intentar augmentar les resistències físiques: les funcions de desfibrat i neteja de la flor es podrien arribar a produir en el depilat, sense tenir necessitat de repetir aquests processos més tard, en el rendit.

De l'observació del desenvolupament de l'experiment s'en pot concloure:

- Amb un 4% de peròxid d'hidrogen s'arriba a depilar, però en un temps molt llarg, i queden arrels de pèl, mentre que amb un 6% de peròxid s'aconsegueix depilar en un temps una mica més petit i s'obtenen també pells menys turgents que les anteriors i més blanques, fet que implica més destrucció de l'arrel del pèl.

- A mesura que s'augmenta el percentatge de peròxid d'hidrogen el temps de depilat baixa i la flor queda més neta.

Quant als assaigs físics, s'obtenen els següents resultats donats a les taules IV i V:

Prova: 4% H ₂ O ₂	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Mitjana
Res.Trc.(kp/cm ²)	104,69	167,77	138,78	137,08
Allargament (%)	38,9	56,2	50,0	48,37
Res.Es.(kp/mm)	9,86	8,37	9,18	9,14

Taula IV: Resultats assaigs físics amb un 4% de peròxid d'hidrogen

Prova: 6% H ₂ O ₂	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Mitjana
Res.Trc.kp/cm ²)	178,53	123,85	139,43	147,27
Allargament (%)	60,4	70,5	56,9	62,6
Res.Es.(kp/mm)	6,85	7,25	10,41	8,17

Taula V: Resultats assaigs físics amb un 6% de peròxid d'hidrogen

De l'anàlisi de les proves físiques, se'n pot concloure que en augmentar el percentatge de peròxid disminueix la resistència a l'esquinçament però augmenta la resistència a la tracció. Tot i que no es pot dir gaire cosa, ja que hi ha molta dispersió de resultats.

Les falces de l'experiment anterior, on es feia un depilat amb un 8% de peròxid d'hidrogen i un depilat amb sulfur, no són les mateixes, però sí que pertanyen a la mateixa partida. Per tant, han de ser similars.

Si es comparen els resultats dels assaigs físics d'aquestes proves amb els de l'experiment anterior, s'observa una pèrdua de resistència en tots els depilats realitzats amb peròxid, respecte el depilat realitzat amb sulfur.

3.3.2. Determinació del pH mínim de depilat

Es preten determinar la quantitat mínima que cal afegir d'hidròxid sòdic per tal d'aconseguir la descomposició del peròxid d'hidrogen i la consegüent destrucció del pèl.

Segons dades bibliogràfiques [EBN92], amb un pH 13 o superior es pot depilar. Per tant, les proves d'aquest experiment aniran dirigides a provar el depilat a pH 12,5 i 12.

Per controlar el pH es començarà afegint una quantitat del 4% d'hidròxid sòdic al bany i es començarà afegint-hi a poc a poc el peròxid. Cada mitja hora es mirarà el pH i s'hi afegirà més hidròxid si cal.

La quantitat de peròxid d'hidrogen que es farà servir serà d'un 8% per què sigui suficient per depilar.

Per a l'experiment s'utilitzen dues faldes, tallades en dos trossos cadascuna i posant en cada prova un tros de cada falda.

La fórmula utilitzada és la següent:

DEPILAT OXIDANT

(sobre pes descarnat)

Depilació	30%	Aigua a 25°C		
	X%	Hidròxid sòdic (50%) (1:4)	Rodar 15'	pH=13
	8%	Peròxid d'hidrogen (35%)	a poc a poc; rodar fins a depilar	
	2%	Àcid sulfúric	pH= 9.5-10	
	200%	Aigua a 25°C	rodar 10-14h intermitentment	
			Canalitzar bany	

Durant tota la prova es treballa a velocitat constant de 15 rpm. El percentatge d'hidròxid serà tal que permeti aconseguir un pH de 12,5 i 12 respectivament per a cada prova.

Per a la prova de pH 12,5 es va aconseguir depilar en cinc hores. Per contra, per a la prova de pH 12 en 7 hores no es va observar un atac considerable del pèl.

De l'observació del desenvolupament de l'experiment, s'en pot concloure que en disminuir el pH augmenta el temps de depilat i, tot i així, no s'aconsegueixen pells gaire netes, ja que es veuen força les arrels del pèl.

Per a la prova de pH 12,5 es van realitzar els assaigs físics de resistència a la tracció, percentatge d'allargament, resistència a l'esquinçament i resistència a la ruptura de flor.

Els resultats es donen a la Taula VI:

Prova : pH 12.5	Prova 1	Prova 2	Mitjana
Res.Tracció(kp/cm ²)	180,71	233,34	207,02
Allargament (%)	57,7	43,6	50,6
Res.Esquin.(kp/mm)	10,95	12,01	11,48
Res.Esclat (kp)	23	39	31
Distensió (mm)	4,76	6,74	5,75

Taula VI: Resultats assaigs físics determinació pH

De l'observació dels resultats se'n pot concloure que:

- Els resultats de resistència a l'esclat són més baixos que els obtinguts en les proves realitzades a pH igual o superior a 12,5 pel sistema oxidant i també pel reductor.
- La resistència a la tracció puja en comparació de la prova de sulfur. Per contra, la resistència a l'esquinçament disminueix.
- Es perd també en l'allargament i en la distensió a la ruptura de flor, probablement perquè les pells han quedat fràgils a causa d'un assecat excessiu abans del greixatge.

3.3.3. Determinació dels límits de l'efecte mecànic del bombo

Es realitza un depilat a 5 rpm, que és el mínim de revolucions que dona el bombo. Es pren aquesta mesura per evitar l'escalfament del bany per l'efecte mecànic. Però s'observa molt poc efecte mecànic i, per tant, poca destrucció del pèl. Consegüentment, es van apujant les revolucions vigilant l'escalfament del bany fins a 15 rpm. S'hi observa que fins a 10 rpm augmenta considerablement el temps de depilació per a una mateixa concentració de peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic.

4. DEPILAT OXIDANT SOBRE PELL DE BOVÍ

4.1. Introducció

Es van realitzar una sèrie de proves emprant peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic com a agents depilants.

Aquestes proves es van fer per tal de centrar les condicions de treball bàsiques amb vista a futures proves.

La matèria primera emprada va ser faldes de cava russa.

4.2. Primer disseny experimental per estudiar l'efecte de la concentració del peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic i l'efecte mecànic del bombo

Un cop realitzades les proves prèvies per poder determinar qualitativament els límits mínims per a la depilació, es portaran a terme les proves quantitatives per trobar les superfícies de resposta de diferents variables del procés, per tal d'optimitzar-lo.

4.2.1. Objectiu

L'objectiu d'aquest apartat va ser estudiar el grau d'influència de les ofertes de peròxid d'hidrogen, hidròxid sòdic i velocitat del bombo respecte de les següents variables: resistència a la tracció, percentatge d'allargament fins a trencament, resistència a l'esquinçament, resistència de la ruptura de flor, percentatge de crom lligat al cuir i temperatura de contracció.

4.2.2. Desenvolupament de l'experiment

Per construir el model experimental, el primer que cal fer és decidir quins han de ser els factors a estudiar i quins seran els nivells dels factors. Per això s'utilitzaran les proves prèvies que s'han realitzat anteriorment.

Per depilar s'ha observat que es necessita com a mínim un 6% de peròxid d'hidrogen, un pH mínim de 12,5 i un efecte mecànic que doni una velocitat de 10 rpm o superior. Amb aquests punts es poden trobar els límits superior i inferior d'investigació dels factors esmentats, però primer caldrà escollir quin tipus de model es vol seguir per a l'experiment .

En principi sembla que el model que s'ha de fer servir és un factorial del tipus 2^3 , però existeix una altra opció que simplifica els càlculs i la quantitat d'experiments a fer. Aquesta opció és fixar una d'aquestes variables i fer un estudi de les altres dues amb un model 2^2 . Una variable que es pot fixar fàcilment és el pH. Si es marca com una necessitat del procés treballar amb un pH entre 12,5 i 13 només queden dues variables per estudiar. Per a l'estudi es va decidir fer un disseny centralitzat i rotatori de segon ordre de Box i Hunter [BOX89] de dues variables i cinc nivells.

El model, les variables i els nivells escollits estan representats a les taules VII i VIII.

Prova núm	Oferta de H ₂ O ₂ (%)	Velocitat (rpm)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,414	0
6	1,414	0
7	0	-1,414
8	0	1,414
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

Taula VII. Disseny centralitzat

	-1,414	-1	0	1	1,414
Oferta H ₂ O ₂	6	6,6	8	9,4	10
Velocitat	15	15,6	17	18,4	19

Taula VIII. Variables i nivells

Per a la variable (% de peròxid d'hidrogen) es va agafar com a mínim el valor que experimentalment es va trobar que depilava (un 6%). Com a punt central es va agafar el valor recomanat per la bibliografia (8%), i amb aquests dos punts es van trobar el màxim i els valors intermedis.

Per a la variable (velocitat) es va agafar com a mínim el valor que usualment havíem fet servir en els experiments qualitius (15 r.p.m.) i com a màxim, el màxim de revolucions que pot assolir el bombo que es fa servir a l'experiment (19 rpm.). Amb aquests valors es van calcular la resta:

Pelr als experiments es va fer servir una partida de pells diferent de la que s'havia fet servir en totes les proves anteriors. La partida era de faldes de vaca provinents de Rússia. Cada falda es va dividir en dos trossos, l'un per fer la prova amb peròxid i l'altre amb sulfur. Cada prova es va fer amb dos trossos de falda (l'un de la part davantera i l'altre de la part de darrere) de diferents faldes. La prova feta amb sulfur es fa per tal de poder comparar els resultats dels assaigs físics i químics realitzats amb els de la prova feta amb peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic. D'aquesta manera s'elimina l'error que podria portar el model pel fet de treballar amb pells en mal estat de conservació.

Per fer tan semblants com sigui possible entre si els experiments, totes les pells s'ajuntaran en el procés d'adobat i els passos següents seran comuns. Per això, fins a píquel, es van portar a terme separatament, i a partir d'aquest punt es van adobar i greixar juntes, per tal de fer els experiments tan semblants com fos possible. L'oferta de sal de crom del 33% de basicitat va ser del 10% sobre pes dividit.

La fórmula seguida va ser:

DEPILAT OXIDAT

(sobre pes salat)

Remull brut 200% Aigua a 25°C rodar 2h; escòrrer

Remull principal 200% Aigua a 25°C
0.5% Tesioactiu no iònic rodar 8-10h; escòrrer

Descarnar i pesar

(sobre pes descarnat)

Depilat 30% Aigua a 25°C
7% Hidròxid sòdic (50%) 1:4 (poc a poc) rodar 15' pH > 13
X% Peròxid d'hidrogen (35%) (poc a poc) rodar fins a depilar
Y% Àcid sulfúric 1:10 (poc a poc)
200% Aigua a 25°C rodar 10-14 h (intermitent) pH 9.5-10
Canalitzar bany

Rentat 250% Aigua a 25°C rodar 40'; escòrrer

Rentat 250% Aigua a 25°C rodar 40'; escòrrer

Descarnar i dividir

(sobre pes dividit)

Neutralitzat 150% Aigua a 25°C
0.5% Àcid sulfúric rodar 2h ;pH 7-8; escòrrer

Rendit 200% Aigua a 30°C
1% Rindent de 1200 u. rodar 45'; escòrrer

Píquel 200% Aigua a 25°C
20% Clorur sòdic rodar fins a dissolució
1% Àcid fòrmic 1:5 rodar fins travessar; escòrrer

X% corresponent a l'oferta de peròxid d'hidrogen segons el disseny experimental.

Y% corresponent a la quantitat necessària d'àcid respecte a la quantitat utilitzada de peròxid per tal de tenir pH=9,5-10.

4.2.3. Observacions i resultats dels assaigs físics i químics

Totes les proves es fan en petites quantitats de pell, la qual cosa dona pes descarnat entre 2 i 3 kg, que junt amb les mides excessives del bombo fa que l'efecte mecànic sigui petit. Totes les proves en blanc (depilades amb sulfur i calç) es realitzen en el mateix bombo i a una mateixa velocitat de 17 rpm (vegeu fórmula depilat reductor pag. 71).

Per caracteritzar aquest experiment s'han fet les següents proves:

- Assaigs físics: resistència a la tracció, resistència a l'allargament fins a trencament, resistència a l'esquinçament i temperatura de contracció.

- Assaigs químics: determinació del crom fixat en el cuir.

Les taules dels valors absoluts de tots els paràmetres es troben a l'ANNEX 1. Aquí només s'exposa la Taula IX, on es recullen els resultats com a tant per cent de diferència respecte de la prova en blanc, segons la fórmula següent:

$$\% = \frac{\text{provaperòxid} - \text{provasulfur}}{\text{provasulfur}} \cdot 100$$

Prova: núm	Resistència a la tracció (%)	Allargament (%)	Resistència esquinçament (%)	Temperatura contracció (%)	Crom en pell (%)
1	-2,94	-1,88	-1,00	0,00	18,53
2	13,50	-14,01	-3,89	2,11	21,64
3	-4,68	-2,03	-30,16	-11,17	6,14
4	-31,48	3,64	-12,05	2,62	9,37
5	-32,66	-5,27	-14,05	2,04	33,26
6	-37,83	1,66	-38,80	7,03	49,87
7	67,29	28,63	25,10	1,03	0,89
8	-10,10	20,53	6,13	2,11	16,39
9	-56,74	-18,28	-50,29	0,00	20,25
10	-29,19	12,57	-21,73	8,42	34,13
11	-20,23	1,33	-4,43	4,62	26,54
12	22,23	14,88	26,94	-1,02	15,02
13	-9,45	-3,77	-6,10	3,92	13,19

Taula IX: Resultats del primer disseny experimental

Aquests resultats es van analitzar per regressió lineal múltiple i es van representar les superfícies de resposta derivades dels models matemàtics obtinguts per a cada propietat estudiada del cuir al crom.

L'anàlisi de la variància de la regressió indica, entre altres coses, el grau en què les respostes obtingudes depenen d'una variable (o interacció de variables) en concret. Això s'anomena "nivell de significació" de cada variable. A partir dels nivells de significació es van refer els models de resposta negligint en cada cas les variables o interaccions segons el criteri adient a cada cas. Es van analitzar les regressions dels models i es van representar gràficament les superfícies de resposta.

En aquest apartat s'han inclòs les representacions tridimensionals de les superfícies de resposta, les projeccions sobre el pla XY (contour), per a cada propietat final de la pell estudiada, i les equacions que relacionen quantitativament la propietat estudiada amb les variables més significatives per a cada cas. També s'inclou l'ANOVA corresponent eliminant ja els factors menys significatius.

Per interpretar els resultats s'han de tenir en compte les següents premisses:

a) La columna P-value de les taules d'anàlisi de variància indica en tant per u el nivell de significació dels resultats envers cada variable o interacció de variables dins el model matemàtic escollit. Així, valors inferiors a l'1% (nivell de confiança del 99%) indiquen una relació evident entre els resultats i les variables, valors entre l'1% i el 5% (nivell de confiança del 95%) indiquen una tendència clara a la relació esmentada, i valors entre el 5% i el 10% (nivell de confiança del 90%) indiquen que possiblement hi ha una tendència. Es considera que percentatges superiors indiquen la falta de relació entre resultats i variable.

Per estudiar els resultats s'ha seguit el criteri de reduir l'estudi a les variables que oferien un nivell de confiança igual o superior al 95%, sempre que ha estat possible. Quan no s'ha trobat cap variable dins d'aquest nivell de confiança s'ha ampliat l'estudi a les variables que presenten fins a un nivell de confiança del 90%.

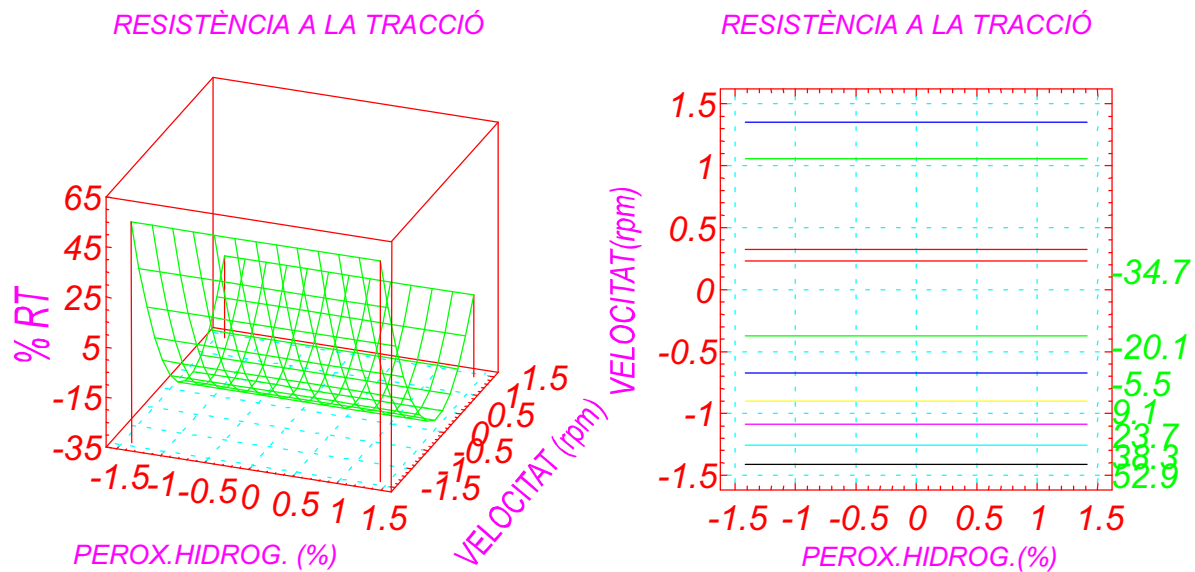
b) El valor de R-squared (coeficient de determinació) indica el tant per u de la variació quadràtica de les respostes obtingudes explicades per l'equació ajustada. D'alguna manera, marca la quantitat de punts de l'experiment que es poden explicar mitjançant el model proposat. És, per tant, una mesura de la precisió obtinguda.

Cal no oblidar que l'anàlisi de resultats que s'exposa a continuació s'ha d'entendre com una descripció de tendències, cada una amb el seu propi pes específic, ja que, a part dels errors propis de l'experimentació, s'ha treballat sobre un substrat no uniforme com és la pell, la qual cosa introdueix una sèrie de variables incontrolables, la influència de les quals es reflecteix en els resultats amb diferent força, segons quina sigui la propietat estudiada.

Les representacions de les superfícies de resposta es presenten classificades en funció de la propietat final estudiada. Les variables emprades en escriure les equacions són les següents:

- A = % oferta de peròxid d'hidrogen
- B = velocitat del bombo (rpm)

Les representacions i equacions obtingudes s'exposen a continuació:



$$\%RT = 28,57B^2 - 19,52B - 31,74$$

ANOVA for rt - peroxid

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:velocitat	3048.29202	1	3048.2920	13.02	.0048
BB	5773.20383	1	5773.2038	24.67	.0006
Total error	2340.46624	10	234.0466		
Total (corr.)	11161.9621	12			

R-squared = 0.790318

R-squared (adj. for d.f.) = 0.748381

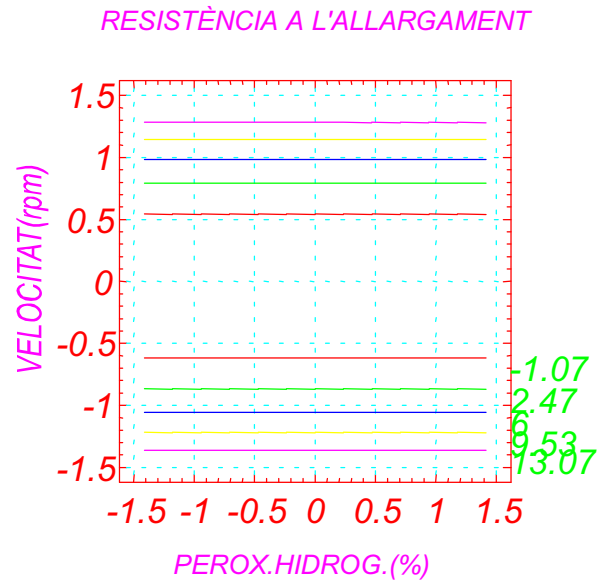
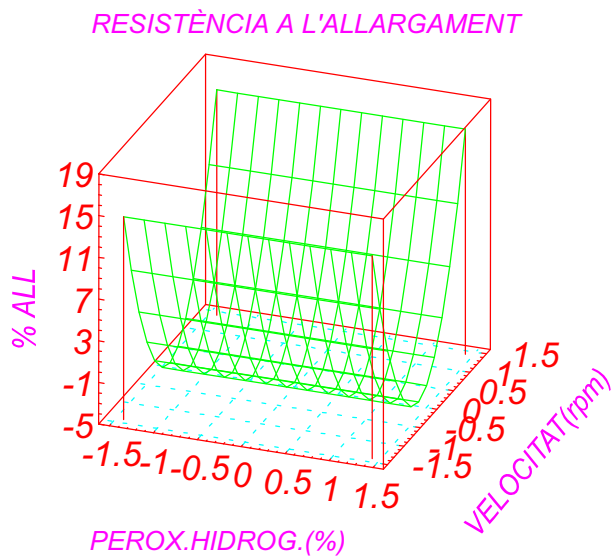
- Comentari: Resistència a la tracció

Observant el nivell de probabilitat, es veu que els factors que influeixen en aquesta propietat són la velocitat del bombo amb un nivell de significació de l'1% i el seu efecte quadràtic amb un nivell de significació del 0,1%.

El coeficient de determinació que és la variació del fenomen que explica la superfície ajustada és del 80% aproximadament.

La resistència a la tracció disminueix a mesura que augmenta la velocitat, passa per un mínim i augmenta amb la velocitat.

Els valors que s'obtenen de la resistència a la tracció fora del mínim sempre són superiors als de la pell depilada amb el mètode reductor.



$$\%ALL = 10,1B^2 + 0,76B - 4,56$$

ANOVA for all - peroxid

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:velocitat	4.57086	1	4.57086	.04	.8541
BB	713.45440	1	713.45440	5.71	.0380
Total error	1248.97070	10	124.89707		
Total (corr.)	1966.99597	12			

R-squared = 0.365036

R-squared (adj. for d.f.) = 0.238044

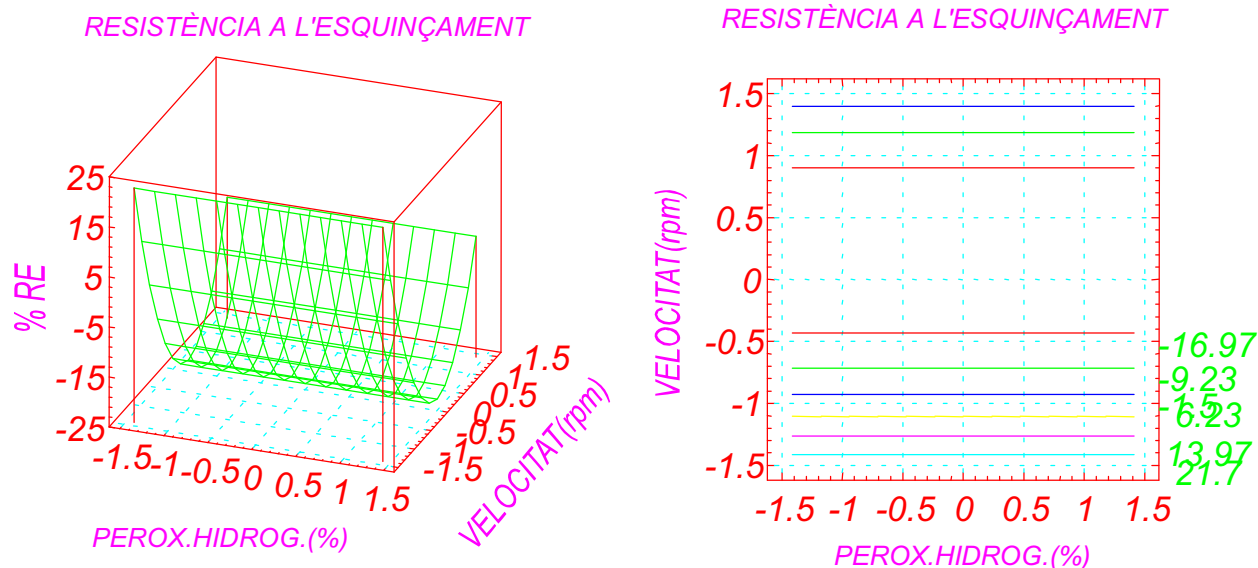
- Comentari: Resistència a l'allargament

Observant el nivell de probabilitat, es veu que l'efecte lineal (velocitat) no és significatiu. La tendència s'observa en l'efecte quadràtic de la velocitat amb un nivell de significació del 5%.

El coeficient de determinació que és la variació del fenomen que explica la superfície ajustada és del 36%.

La resistència a l'allargament disminueix a mesura que augmenta la velocitat, passa per un mínim i augmenta amb la velocitat.

Els valors que s'obtenen de la resistència a l'allargament fora del mínim sempre són superiors als de la pell depilada amb el mètode reductor.



$$\%RE = 17,1B^2 - 8,1B - 23,76$$

ANOVA for resq - peroxid

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:velocitat	514.37753	1	514.3775	2.49	.1455
BB	2073.78331	1	2073.7833	10.05	.0100
Total error	2064.03887	10	206.4039		
Total (corr.)	4652.19971	12			

R-squared = 0.556331

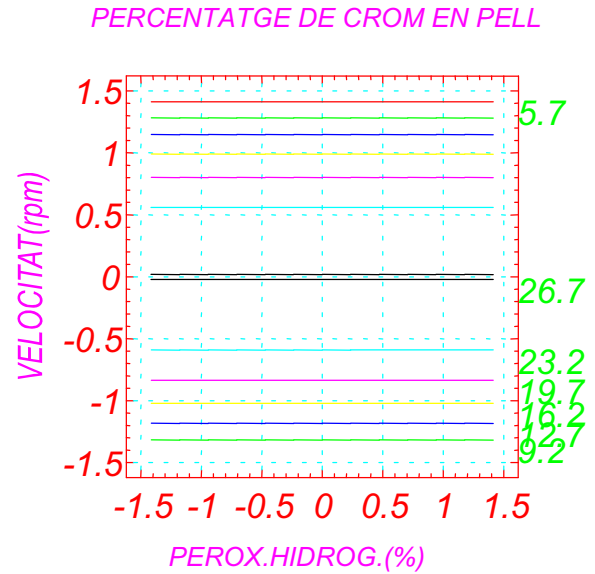
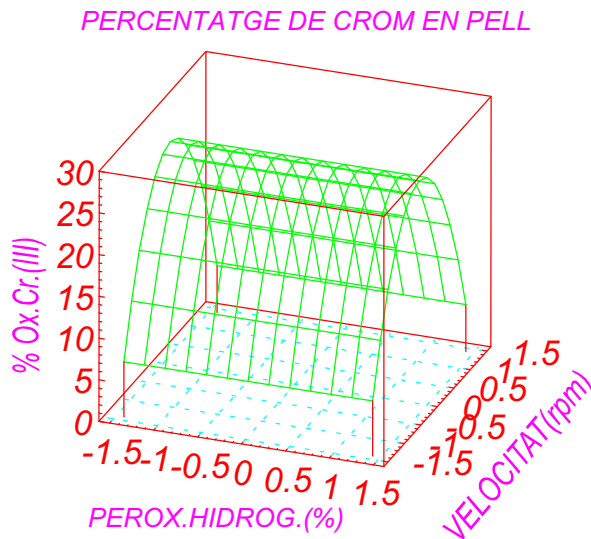
R-squared (adj. for d.f.) = 0.467597

- Comentari: Resistència a l'esquinçament

Observant el nivell de probabilitat, es veu que l'efecte lineal (velocitat) no és significatiu, a diferència de l'efecte quadràtic de la velocitat amb un nivell de significació en el límit de l'1%.

El coeficient de determinació és aproximadament del 56%.

La resistència a l'esquinçament disminueix a mesura que augmenta la velocitat, passa per un mínim i llavors augmenta amb la velocitat. Els valors que s'obtenen de la resistència a l'esquinçament fora del mínim són superiors als obtinguts en el mètode reductor.



$$\%Cr_2O_3 = -10,31B^2 - 0,34B + 26,75$$

ANOVA for cr - peroxid

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:velocitat	.94065	1	.94065	.01	.9351
BB	752.50234	1	752.50234	5.73	.0378
Total error	1314.34418	10	131.43442		
Total (corr.)	2067.78717	12			

R-squared = 0.364372

R-squared (adj. for d.f.) = 0.237246

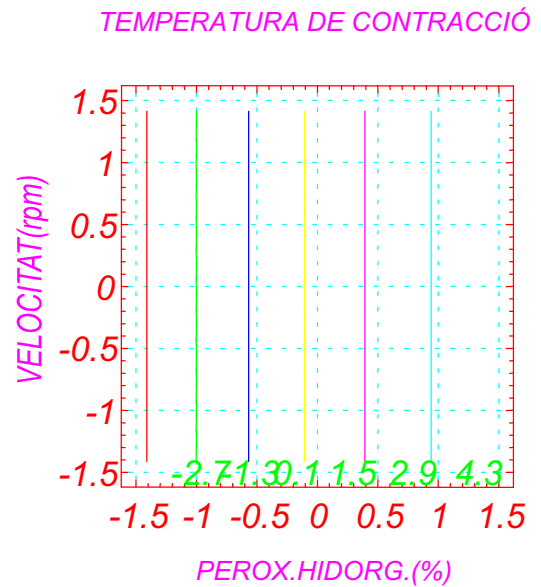
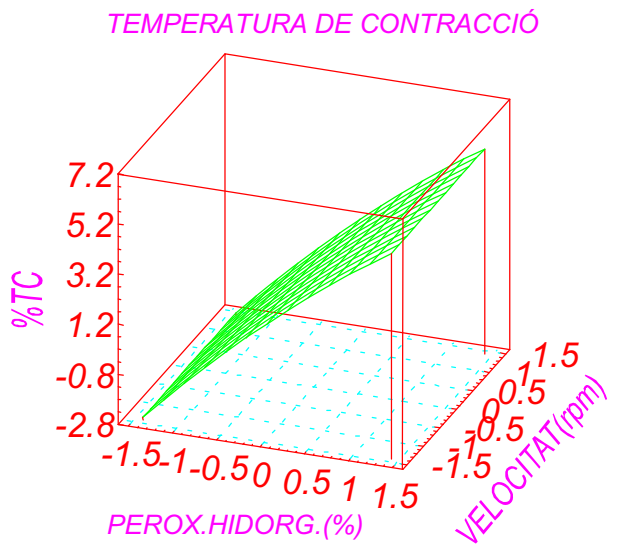
- Comentari: Percentatge d'òxid de crom (III) en la pell

Observant el nivell de probabilitat, es troba que no hi ha significació en l'efecte lineal de la velocitat, però sí en l'efecte quadràtic d'aquesta amb un nivell del 5% .

El coeficient de determinació és aproximadament del 36%

El percentatge d'òxid de crom augmenta amb la velocitat, passa per un màxim i disminueix en augmentar la velocitat.

De manera general, retenen més quantitat d'òxid de crom les pells depilades amb peròxid d'hidrogen que les depilades amb el depilat reductor.



$$\%TC = -0,23A^2 + 2,87A + 1,8$$

ANOVA for tc - peroxid

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:peroxid	65.881387	1	65.881387	3.27	.1006
AA	.391188	1	.391188	.02	.8934
Total error	201.300225	10	20.130022		
Total (corr.)	267.572800	12			

R-squared = 0.247681

R-squared (adj. for d.f.) = 0.0972166

- Comentari: Temperatura de contracció

Observant el nivell de probabilitat, amb un nivell de significació alt, del 10%, es troba que el factor més influent és el percentatge de peròxid.

El coeficient de determinació és, aproximadament, del 25%.

Sembla que a major percentatge de peròxid d'hidrogen, major valor de temperatura de contracció s'obté.

4.2.4. Conclusions del primer disseny experimental

En l'anàlisi dels resultats es va observar que l'efecte mecànic del bombo és determinant en les propietats físiques analitzades del cuir resultant. Es va observar que, a menor efecte mecànic, s'obtenien millors resistències a la tracció i a l'esquinçament. D'altra banda, les pells depilades amb peròxid d'hidrogen contenien més crom que les pells depilades amb sulfur i calç. Per tant, el punt següent va ser repetir el disseny experimental canviant els nivells de la variable "efecte mecànic".

4.3. Segon disseny experimental per estudiar l'efecte de la concentració del peròxid d'hidrogen i l'efecte mecànic del bombo

4.3.1. Objectiu

Com que en el primer disseny experimental s'ha observat que bàsicament totes les propietats físiques i químiques depenen de l'efecte mecànic, s'ha pensat a modificar aquest disseny treballant amb un efecte mecànic inferior a l'estudiat. D'altra banda, com que no hi ha dependència excessiva de la variable oferta de peròxid d'hidrogen, s'ha pensat a mantenir-la en els mateixos nivells que en el primer disseny.

També s'ha variat l'oferta de sal de crom del 33% de basicitat, que és del 7% per a les pells depilades amb peròxid d'hidrogen i del 8% per a les pells depilades amb sulfur i calç, ja que s'ha observat que per a les pells depilades amb peròxid les seves propietats físiques depenen bastant del percentatge de crom utilitzat.

4.3.2. Desenvolupament de l'experiment

Per a aquest nou model s'estudiaran, doncs, les mateixes variables (peròxid d'hidrogen i efecte mecànic) però amb uns nivells d'efecte mecànics inferiors.

S'han fet, com abans, 13 experiments utilitzant el mateix tipus de pells i en les mateixes condicions que en el primer model. A diferència d'abans, les pells depilades amb sulfur i calç i les pells depilades amb peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic es treballaran separadament fins al final del procés d'adob, ja que, com s'ha dit anteriorment, també es variarà el percentatge de crom per a cada tipus de depilat.

Els dissenys experimentals variables i els nivells pel depilat oxidant (peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic) estan donats a les taules X i XI:

Prova núm	Oferta de H ₂ O ₂ (%)	Velocitat (rpm)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,414	0
6	1,414	0
7	0	-1,414
8	0	1,414
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

Taula X: Disseny centralitzat

	-1,414	-1	0	1	1,414
Oferta H ₂ O ₂	6	6,6	8	9,4	10
Velocitat	10	11	13	15,5	16,5

Taula XI. Variables i nivells

4.3.3. Observacions i resultats dels assaigs físics i químics

Un cop fetes totes les proves, s'han analitzat com en l'apartat anterior les següents propietats, tant físiques com químiques:

- Assaigs físics: Resistència a la tracció, percentatge d'allargament, resistència a l'esquinçament i temperatura de contracció.

- Assaigs químics: Contingut de crom en pell.

Els valors absoluts dels assaigs realitzats es troben a l'ANNEX 2,. Aquí únicament s'exposa la Taula XII, on es recullen els resultats en tant per cent de diferència respecte de la prova en blanc, segons la fórmula següent:

$$\% = \frac{\text{provaperòxid} - \text{provasulfur}}{\text{provasulfur}} 100$$

Prova núm	Res.Trac. (%)	Allarg. (%)	Res.Esq.(%)	Tem.Con.(%)	Crom pell(%)
1	-0,21	-7,79	-9,11	-10,68	-19,94
2	13,60	21,43	14,73	-6,88	-14,51
3	-2,94	-1,88	-1,00	-7,7	-1292
4	13,50	14,01	-3,89	-7,22	-15,15
5	-8,96	-2,60	-3,01	-7,82	-27,36
6	28,50	21,97	54,33	-5,74	-25,35
7	12,80	20,76	-8,51	-7,91	-26,09
8	-6,70	10,55	-6,48	-6,13	-6,89
9	0,09	14,19	4,33	-8,02	-25,15
10	-1,30	15,20	-0,95	-6,99	-29,44
11	-13,13	19,14	-7,95	-6,28	-24,54
12	-7,91	17,49	8,84	-7,11	-26,02
13	-5,56	18,57	5,57	-7,17	-26,02

Taula XII: Resultats del segon disseny experimental

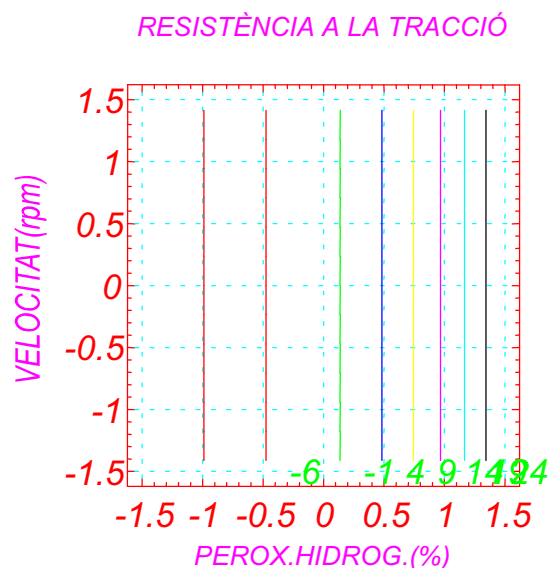
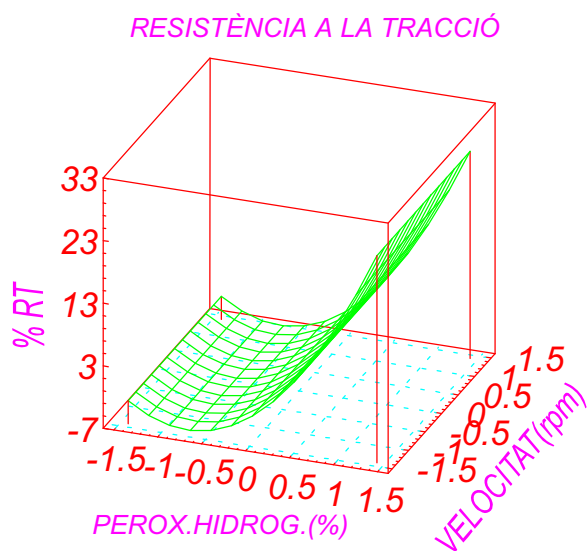
Aquests resultats es van analitzar per regressió lineal múltiple i es van representar les superfícies de resposta derivades dels models matemàtics obtinguts per a cada propietat estudiada del cuir al crom.

A partir dels nivells de significació es van refer els models de resposta, negligint les variables o interaccions segons el criteri adient a cada cas. Es van analitzar les regressions dels models i es van representar gràficament les superfícies de resposta. En aquest apartat s'han inclòs les representacions tridimensionals de les superfícies de resposta, les projeccions sobre el pla XY (contour), per a cada propietat final de la pell estudiada, i les equacions que relacionen quantitativament la propietat estudiada amb les variables més significatives per a cada cas. També s'inclou l'ANOVA corresponent eliminant ja els factors menys significatius.

Les representacions de les superfícies de resposta es presenten classificades segons la propietat final estudiada. Les variables emprades en escriure les equacions són les següents:

- A = % oferta de peròxid d'hidrogen
- B = velocitat del bombo (rpm)

Les representacions i equacions obtingudes s'exposen a continuació:



$$\%RT = 7,01A^2 + 10,4A - 2,64$$

ANOVA for rt - peroxid2

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:peroxid	865.794329	1	865.79433	17.51	.0019
AA	348.036156	1	348.03616	7.04	.0242
Total error	494.415638	10	49.44156		
Total (corr.)	1708.24612	12			

R-squared = 0.710571

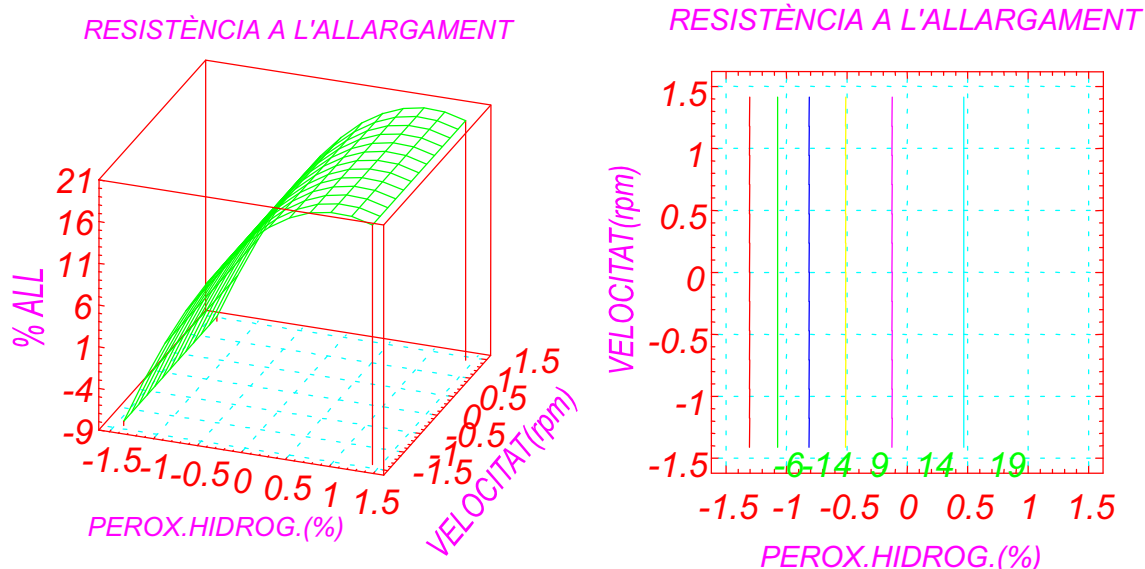
R-squared (adj. for d.f.) = 0.652685

- Comentari: Resistència a la tracció

Observant el nivell de probabilitat, es troba que el factor més influent, amb un nivell de significació de l'1% , és l'efecte lineal de peròxid d'hidrogen i també s'observa una certa significació, del 5%, en l'efecte quadràtic del peròxid d'hidrogen.

El coeficient de determinació, que és la variació lineal del fenomen que explica la superfície ajustada, és del 71%.

La resistència a la tracció disminueix lleugerament en augmentar l'oferta de peròxid d'hidrogen, passa per un mínim i augmenta novament amb l'oferta de peròxid.



$$\%ALL = -4,89A^2 + 9,98A + 15,4$$

ANOVA for all - peroxid2

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:peroxid	797.162710	1	797.16271	33.25	.0002
AA	169.129201	1	169.12920	7.05	.0241
Total error	239.739320	10	23.97393		
Total (corr.)	1206.03123	12			

R-squared = 0.801216

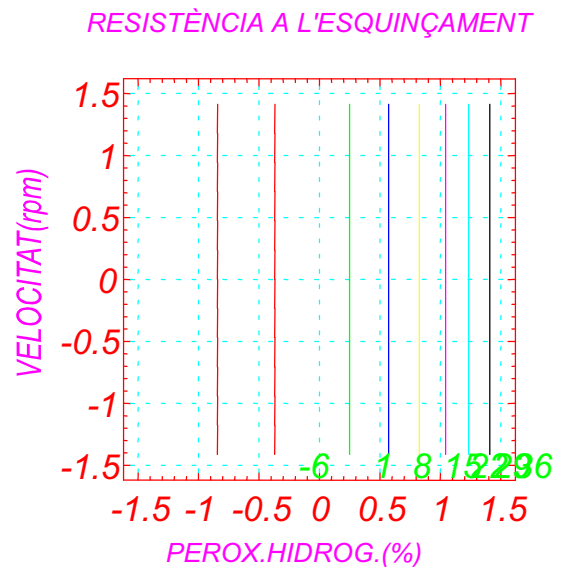
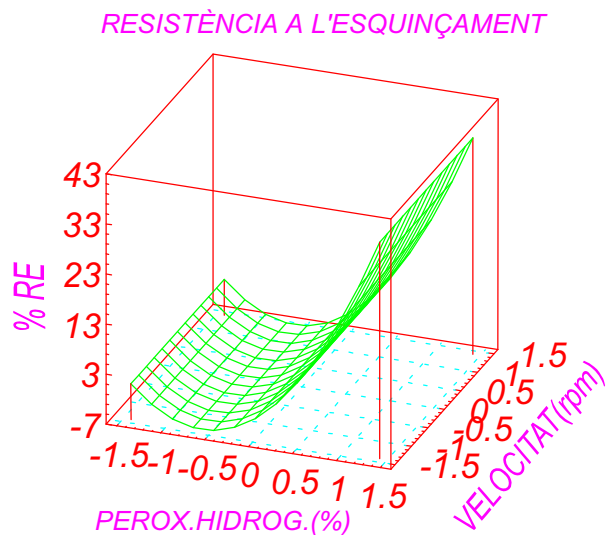
R-squared (adj. for d.f.) = 0.76146

- Comentari: Resistència a l'allargament

Observant el nivell de probabilitat, es veu que els factors que influeixen en aquesta propietat són el percentatge de peròxid d'hidrogen amb un nivell de significació del 0,1% i el seu efecte quadràtic amb un nivell de significació del 5%.

El coeficient de determinació és del 80% aproximadament.

Sembla que quan augmenta el percentatge de peròxid d'hidrogen augmenta també la resistència a l'allargament però fins a un màxim a partir del qual la resistència a l'allargament disminueix lleugerament.



$$\%RE = 10,53A^2 + 12,76A - 2,87$$

ANOVA for resq - peroxid2

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:peroxid	1301.43000	1	1301.4300	9.80	.0107
AA	784.26243	1	784.2624	5.90	.0355
Total error	1328.44780	10	132.8448		
Total (corr.)	3414.14023	12			

R-squared = 0.610898

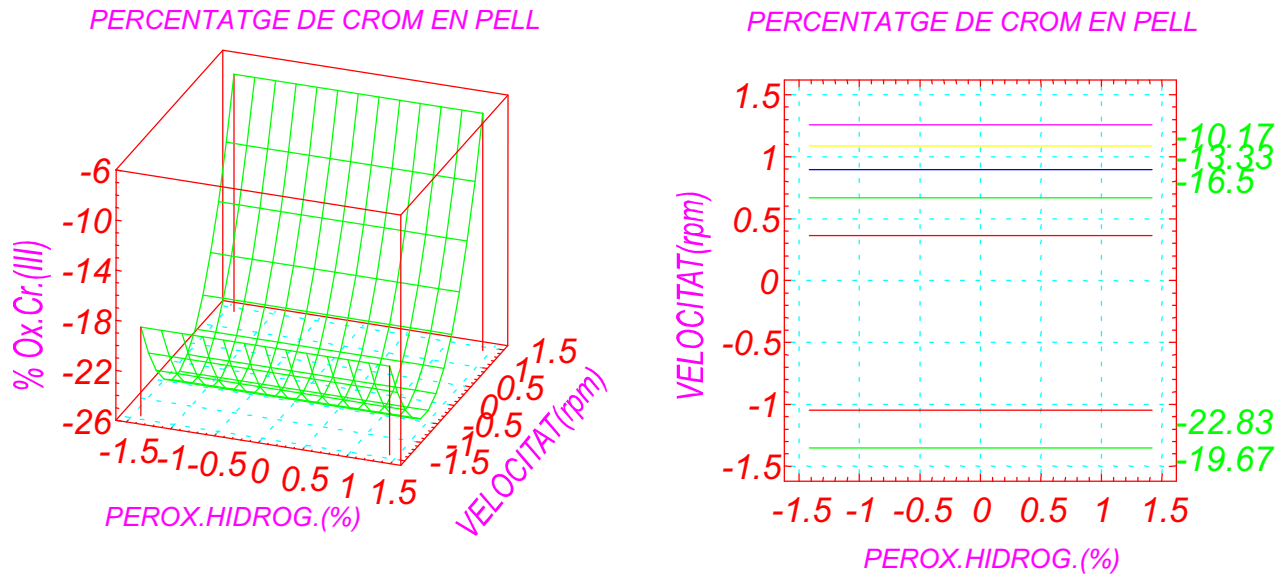
R-squared (adj. for d.f.) = 0.533078

- Comentari: Resistència a l'esquinçament

Observant el nivell de probabilitat, es veu que els factors més influents són el percentatge de peròxid d'hidrogen amb un nivell de significació de l'1% i el seu efecte quadràtic amb un nivell de significació del 5%.

El coeficient de determinació és aproximadament del 61%.

La resistència a l'esquinçament disminueix lleugerament en augmentar l'oferta de peròxid, passa per un mínim i augmenta considerablement en augmentar el percentatge de peròxid d'hidrogen.



$$\%Cr_2O_3 = 6,14B^2 + 4,19B - 25,27$$

ANOVA for cr - peroxid2

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:velocitat	140.543776	1	140.54378	8.36	.0161
BB	266.773518	1	266.77352	15.87	.0026
Total error	168.064999	10	16.80650		
Total (corr.)	575.382292	12			

R-squared = 0.707907

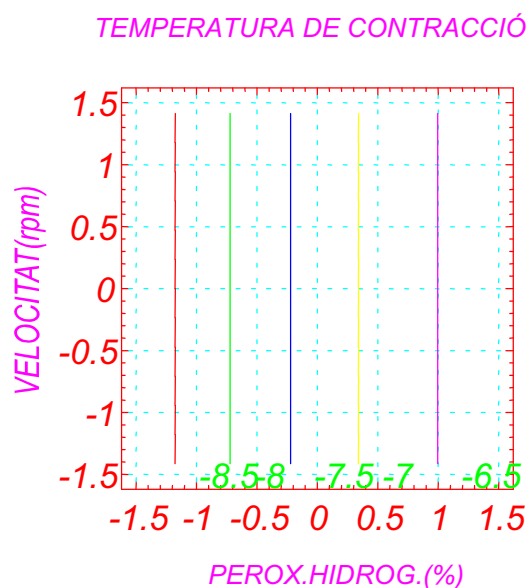
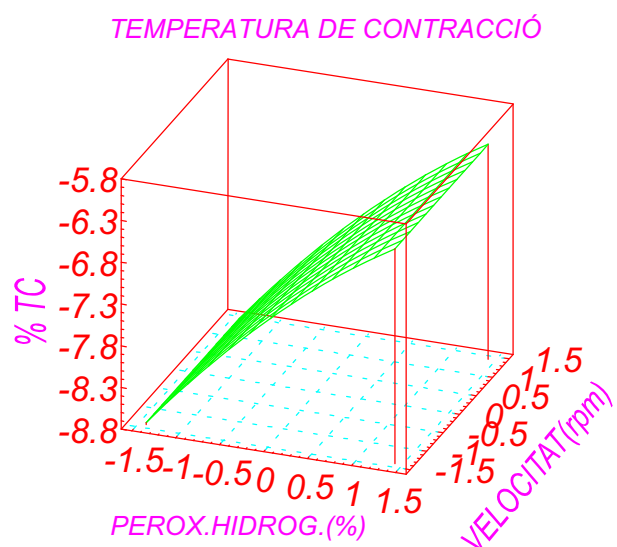
R-squared (adj. for d.f.) = 0.649489

- Comentari: Percentatge d'oxid de crom (III) en pell.

Observant el nivell de probabilitat, es veu que els factors més influents són l'efecte quadràtic de la velocitat amb un nivell de significació del 0,1%, l'efecte lineal amb un nivell aproximadament de l'1%.

El coeficient de determinació té una precisió bona, aproximadament del 71%.

S'observa un mínim on, tant per sota com per sobre d'aquest, el percentatge d'òxid de crom retingut a la pell disminueix en augmentar la velocitat.



$$\%TC = -0,1A^2 + 0,9A - 7,3$$

ANOVA for tc - peroxid2

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:peroxid	6.5190561	1	6.5190561	5.78	.0371
AA	.0772391	1	.0772391	.07	.8016
Total error	11.2805356	10	1.1280536		
Total (corr.)	17.8768308	12			

R-squared = 0.368986

R-squared (adj. for d.f.) = 0.242783

- Comentari: Temperatura de contracció

Observant el nivell de probabilitat, es veu que el factor més influent, amb un nivell de significació del 5%, és l'efecte lineal del percentatge de peròxid d'hidrogen.

El coeficient de determinació té poca precisió, del 37%.

El percentatge d'òxid de crom disminueix en augmentar la velocitat, passa per un mínim i a partir d'aquí augmenta en augmentar la velocitat del bombo.

4.3.4. Conclusions del segon disseny

De l'anàlisi dels resultats obtinguts, se'n conclou que, en baixar fins a un cert grau l'efecte

mecànic, la variable que més influeix en les propietats físiques estudiades de la pell ja adobades és l'oferta de peròxid d'hidrogen. Com més gran és l'oferta, el depilat té lloc de manera més ràpida i les resistències a la tracció i a l'esquinçament augmenten considerablement i arriben, en el nostre cas, a superar àmpliament les aconseguïdes amb les pells depilades amb sulfur i calç.

En principi sembla que el punt bo de treball correspondria a una velocitat de rotació del bombo de 16 rpm i a una concentració de peròxid d'hidrogen del 6%.

4.4. Influència dels productes auxiliars sobre el depilat oxidant

4.4.1. Objectiu

En aquest capítol s'intenta trobar un mètode de depilat oxidant però amb la utilització de diferents auxiliars que evitin els problemes de mecanització, especialment en la màquina de descarnar i dividir, evidentment sempre que es millorin les característiques finals del cuir.

Amb aquesta finalitat s'intentarà afegir al procés descrit en el capítol anterior diferents auxiliars tipus enzimàtics i derivats amínics.

4.4.2. Proves prèvies

Per realitzar les diferents proves s'han utilitzat crupons de boví salats de procedència russa. Aquestes pells s'han treballat totes amb bombos d'acer inoxidable i amb velocitat de treball de 16 rpm (determinada en el capítol anterior).

S'han realitzat diferents proves utilitzant dos productes enzimàtics comercials diferents i una amina comercial (auxiliar de depilat que químicament correspon a derivats d'amines secundàries).

Les proves s'han fet sempre comparativament amb la fórmula determinada en el depilat oxidant, utilitzant com a oferta de peròxid d'hidrogen (35%) un 8% sobre pes descarnat.

.DEPILAT OXIDANT

(sobre pes salat)

Remull brut 200% Aigua a 25°C rodar 2h; escórrer

Remull principal 200% Aigua a 25°C

0.5% Tensioactiu no iònic rodar 8-10h; escórrer

Descarnar i pesar

(sobre pes descarnat)

Depilat	30% Aigua a 25°C	
	6% Hidròxid sòdic (50%) 1:4 (a poc a poc)	rodar 15' pH > 13
	8% Peròxid d'hidrogen (35%) (a poc a poc)	rodar fins a depilar
	2% Àcid sulfúric 1:10 (poc a poc)	
	200% Aigua a 25°C	rodar 10-14 h (intermitent) pH 9.5-10 Canalitzar bany
Rentat	250% Aigua a 25°C	rodar 40'; escórrer
Rentat	250% Aigua a 25°C	rodar 40'; escórrer
Descarnar i dividir (sobre pes dividit)		
Neutralitzat	150% Aigua a 25°C	
	0.5% Àcid sulfúric	rodar 2h ;pH 7-8; escórrer
Rendit	200% Aigua a 30°C	
	1% Rindent de 1200 u.	rodar 45'; escórrer
Píquel	200% Aigua a 25°C	
	20% Clorur sòdic	rodar fins a dissolució
	1% Àcid fòrmic 1:5	rodar fins travessar; escórrer
Adobat	50% Bany del píquel	
	10% Sal de crom 33%	rodar fins travessar
Basificat	100% Aigua	
	1% Formiat sòdic (1:5) a preses cada 15'	
	1.5% Bicarbonat sòdic (1:10) (a dosis i po a poc)	rodar fins travessar pH 4.8-5 ; escórrer
Reposar		
Rebaixar i pesar (sobre pes rebaixat)		
Greixatge	100% Aigua a 35-40°C	
	8% Oli sulfitat (1:3)	rodar 45'
	1% Àcid fòrmic (1:10)	rodar 45'; escórrer
Assecar i condicionar per a les proves físiques		

Aquest procediment, com ja s'ha dit, dóna problemes de mecanització. Per això s'han realitzat altres proves amb auxiliars tals com enzims i amines que ens millorin el procés descrit.

A continuació es detallen les diferents proves fetes (únicament es detalla la fórmula del remull i depilat, ja que la resta de les operacions són les mateixes que les realitzades en el procediment general).

Prova 1: UTILITZACIÓ D'UN PRODUCTE ENZIMÀTIC I D'UN DERIVAT AMÍNIC

Per tal d'evitar els problemes de mecanització s'intenta utilitzar en aquesta prova un producte enzimàtic i un derivat amínic.

Remull principal	200%	Aigua 25°C		
	0.5%	Hidròxid sòdic (50%) (1:4)	pH= 9-10	
	0.3%	Producte enzimàtic I	rodar 3h i nit en bany	
Descarnar i pesar	(sobre pes descarnat)			
Depilat	30%	Aigua 25°C		
	0.2%	Hidròxid sòdic (50%) (1:4)	rodar 15'	pH=12
	0.6%	Derivat amínic	rodar 45'	
	0.2%	Hidròxid sòdic (50%) (1:4)	rodar 10'	pH=12.5
	7%	Peròxid d'hidrogen	(a tomes)	
	7%	Hidròxid sòdic (50%) (1:4)	Per mantenir pH=12.5	
			rodar fins a depilar	
	3%	Àcid fòrmic (1:10)	pH= 9-10	
	200%	Aigua a 25°C	rodar 3h i nit en bany, Escórrer	

- Observacions:

Sembla que es redueix notablement el problema de mecanització. Però en aquest cas l'operació de depilat es complica molt, ja que, tot i utilitzar un 7% de peròxid d'hidrogen es fa difícil d'eliminar totalment el pèl de la pell. A més, per eliminar el pèl cal un temps llarg (6h).

Per millorar aquesta prova s'intentarà augmentar una mica la quantitat de peròxid d'hidrogen a utilitzar, fet que doni lloc a la prova següent.

Prova 2: UTILITZACIÓ D'UN PRODUCTE ENZIMÀTIC I UN DERIVAT AMÍNIC, PERÒ AMB UNA QUANTITAT SUPERIOR DE PERÒXID D'HIDROGEN

Remull principal	200%	Aigua a 25°C		
	0.5%	Hidròxid sòdic (50%) (1:4)	pH= 9-10	
	0.3%	Producte enzimàtic I	rodar 3h i nit en bany	
Descarnar i pesar	(sobre pes descarnat)			
Depilat	30%	Aigua a 25°C		
	0.2%	Hidròxid sòdic (50%) (1:4)	rodar 15';	pH=12

0.6%	Derivat amínic	rodar 45'
0.2%	Hidròxid sòdic (50%) (1:4)	pH=12.5
8%	Peròxid d'hidrogen (35%)	(a tomes)
8%	Hidròxid sòdic (50%) (1:4)	per mantenir el pH rodar fins a depilat
3%	Àcid formic (1:10)	pH= 9-10
200%	Aigua 25°C	rodar 3h i nit en bany Escórrer

- Observacions:

Amb la utilització d'un 8% de peròxid d'hidrogen s'aconsegueix reduir el temps de depilat (5h), però tot i així, costa força eliminar tot el pèl. En aquest cas també es van obtenir pells amb molts baixos de flor, ja que sembla que la utilització del producte enzimàtic (I) dificulta l'acció posterior del peròxid d'hidrogen.

Per tant, sembla que l'acció conjunta del producte enzimàtic, el peròxid d'hidrogen, l'hidròxid sòdic i l'excés d'efecte mecànic produeixen un atac sobre la flor s'obtenen així pells amb baixos de flor.

Prova 3: UTILITZACIÓ D'AMONÍAC COM A MEDI BÀSIC

S'intenta substituir aquí el medi bàsic de l'hidròxid sòdic per l'amoniac (base més dèbil).

Remull principal	200%	Aigua 25°C
	0.8%	Amoniàc (26%) (1:4) pH= 9-10
	0.3%	Producte enzimàtic I rodar 3h; nit en bany
Descarnar i pesar (sobre pes descarnat)		
Depilat	30%	Aigua a 25°C
	3%	Amoniàc (26%) (1:4) rodar 15'; pH= 11.5
	0.6%	Derivat amínic rodar 45'
	1%	Amoniàc (26%) (1:4) pH=11.5
	8%	Peròxid d'hidrogen (35%) (a tomes)
	10%	Amoniàc (26%) (1:4) per mantenir pH rodar fins a depilat
	3%	Àcid fòrmic (1:10) pH=9-10
	200%	Aigua 25°C rodar 3h: nit bany; escórrer

- Observacions:

En aquest cas es redueixen de nou els problemes de mecanització però costa encara més eliminar tot el pèl.

S'observa que el pH màxim aconseguit basificant amb amoníac és 11,5, el qual no és suficient per realitzar correctament l'operació de depilat, ja que necessita molt temps d'operació i dóna novament baixos de flor.

Prova 4: UTILITZACIÓ ÚNICAMENT DE DERIVAT AMÍNIC

Es decideix en aquesta prova eliminar el producte enzimàtic I i realitzar la prova utilitzant únicament el derivat amínic.

Remull principal	200%	Aigua 25°C	
	0.5%	Tensioactiu no iònic	rodar 3h; nit en bany
Descarnar i pesar (sobre pes descarnat)			
Depilat	30%	Aigua a 25°C	
	0.8%	Hidròxid sòdic(50%) (1:4)	rodar 15'; pH=12
	0.6%	Derivat amínic	rodar 45'
	0.2%	Hidròxid sòdic(50%) (1:4)	pH=12.5
	7%	Peròxid d'hidrogen (35%)	(a tomes)
	7%	Hidròxid sòdic(50%) (1:4)	per mantenir pH rodar fins a depilat
	3%	Àcid fòrmic (1:10)	pH=9-10
	200%	Aigua 25°C	rodar 3h: nit bany; escórrer

- Observacions:

Sembla que se solucionen bé els problemes de mecanització i, a més el depilat també té lloc sense problemes i amb temps més curts (4h). Sembla que el producte enzimàtic I dóna baixos de flor quan s'utilitza en l'operació de depilat.

Prova 5: UTILITZACIÓ D'UN PRODUCTE ENZIMÀTIC SENSE DERIVAT AMÍNIC

S'intenta provar un altre producte enzimàtic (II) i sense utilitzar a la vegada el derivat amínic.

Remull principal	200%	Aigua 25°C	
	0.5%	Tensioactiu no iònic	rodar 3h; nit en bany
Descarnar i pesar (sobre pes descarnat)			
Depilat	30%	Aigua a 25°C	

0.5%	Hidròxid sòdic(50%) (1:4)	rodar 15'; pH= 9-10
0.3%	Producte enzimàtic II	rodar 45'
0.2%	Hidròxid sòdic(50%) (1:4)	pH=12.5
7%	Peròxid d'hidrogen (35%)	(a tomes)
7%	Hidròxid sòdic(50%) (1:4)	per mantenir pH rodar fins a depilat
3%	Àcid fòrmic (1:10)	pH=9-10
200%	Aigua 25°C	rodar 3h: nit bany; escórrer

- Observacions:

Sembla que no se solucionen els problemes de mecanització. Per tant sembla que és el derivat amínic el que evita aquest problema.

El producte enzimàtic II sembla que també dificulti l'operació de depilat, passiva l'acció posterior del peròxid d'hidrogen, tot i que no tant com el producte enzimàtic I el qual donava a més baixos de flor.

Prova 6: MODIFICACIÓ DEL PH DEL BANY

Atès que sembla que l'auxiliar que dona millors resultats és el derivat amínic, es pensa a modificar el pH d'utilització de 12 a 10-11, per aconseguir un efecte més suau de les amines i observar algun avantatge respecte a la cara flor de la pell.

Remull principal	200%	Aigua 25°C	
	0.5%	Tensioactiu no iònic	rodar 3h; nit en bany
Descarnar i pesar (sobre pes descarnat)			
Depilat	30%	Aigua a 25°C	
	0.5%	Hidròxid sòdic(50%) (1:4)	rodar 15'; pH=10-11
	0.6%	Derivat amínic	rodar 45'
	0.2%	Hidròxid sòdic(50%) (1:4)	pH=12.5
	6.5%	Peròxid d'hidrogen (35%)	(a tomes)
	6.5%	Hidròxid sòdic(50%) (1:4)	per mantenir pH rodar fins a depilat
	3%	Àcid fòrmic (1:10)	pH=9-10
	200%	Aigua 25°C	rodar 3h: nit bany; escórrer

- Observacions:

Utilitzant únicament el derivat amínic, sembla que se solucionen bé els problemes de mecanització. Aquí també s'utilitza una mica menys de peròxid d'hidrogen, però això pot ser degut al tros de pell utilitzat.

4.4.2.1. Resultats i conclusions

S'han portat a terme els assaigs físics, tals com resistència a la tracció, resistència a l'esquinçament, força i distensió a la ruptura de flor i força i distensió a la ruptura total, que han donat la següent Taula XIII:

	RT (N/cm ²)	RE (N/mm)	Ruptura flor		Ruptura total	
			Força (N)	Dist. (mm)	Força (N)	Dist.(mm)
Blanc	2.687	168,7	>90	12,64	>90	14,94
Prova 1	2.960	144,8	68	10,88	>90	12,11
Prova 2	-	-	-	-	-	-
Prova 3	-	-	-	-	-	-
Prova 4	2.829	190	84	13,52	>90	17,03
Prova 5	3.059	202	66	11,85	>90	18,0
Prova 6	2.868	180	>90	màx.	>90	Màx.

Taula XIII: Resultats assaigs físics de les proves prèvies

En els casos en què s'utilitzen els productes enzimàtics, l'operació de depilat es complica, ja que els enzims sembla que dificultin l'acció posterior del peròxid d'hidrogen. També l'acció dels enzims fa que s'hagi d'utilitzar excés de peròxid i de temps d'operació, cosa que dona lloc a baixos de flor de les pells, com és el cas de les proves 2 i 3, en les quals per això no s'han pogut realitzar els assaigs corresponents.

En les proves 4 i 6, en què s'utilitza únicament el derivat amínic, l'operació de depilat té lloc amb més facilitat i no donen baixos de flor a la pell.

En la prova 4, en què intervé el producte amínic a pH = 12, s'obtenen valors més alts de la força de ruptura de flor. En la prova 6, en què intervé el derivat amínic a pH= 10-11, a més d'obtenir valors més alts per la ruptura de flor, també se n'obtenen per la ruptura total.

Els valors de tracció i esquinçament són similars en totes les proves.

Segons els resultats, s'agafarà com a millor prova la 6, on es treballa amb el derivat amínic a pH = 10-11. Ara s'intentarà buscar la millor oferta del derivat amínic junt amb la millor oferta del peròxid d'hidrogen; per tant, es realitzarà un disseny experimental del mateix tipus que l'aplicat en el capítol I.

4.4.3. Tercer disseny experimental per estudiar l'efecte de la concentració del peròxid d'hidrogen i del derivat amínic

Com s'ha observat en l'apartat anterior, sembla que la utilització del derivat amínic redueix notablement els problemes de mecanització, ja que la seva presència evita la formació de greix a la superfície de la pell. Per aquest motiu s'intentarà ara buscar unes condicions òptimes d'aplicació, tant per al peròxid d'hidrogen com per al derivat amínic.

La fórmula utilitzada és la que es dona a continuació:

DEPILAT AMB PERÒXID D'HIDROGEN I UN DERIVAT AMINIC.

(sobre pes salat)

Remull	200% Aigua a 25°C	rodar 2h i escórrer
Remull principal	200% Aigua 25°C	
	0,5% Tensioactiu no iònic	rodar 3-4h i nit bany

Descarnar i pesar

(sobre pes descarnat)

Depilat	30% Aigua 25°C	
	0,5% Hidròxid sòdic (50%) (1:4)	rodar 15'; pH=10-11
	b% Derivat amínic	rodar 30'
	c% Hidròxid sòdic (50%) (1:4)	rodar 15'; pH=12,5
	d% Peròxid d'hidrogen (35%) (lentament)	rodar fins a pelat
	e% Àcid sulfúric (1:10)	poc a poc pH=9,5-10
	200% Aigua 25°C	rodar 10-14 de forma intermitent
		Escórrer
Rentat	250% Aigua 25°C	rodar 40'; escórrer
Rentat	250% Aigua 25°C	rodar 40'; escórrer

Descarnar, dividir i pesar

(sobre pes dividit)

Neutralitzat	150% Aigua a 25°C	
	0.5% Àcid sulfúric (1:10)	pH=7-8; rodar fins travessar escórrer
Rendit	200% Aigua 25°C	
	0.5% Rindent (1200u.)	rodar 30'; escórrer
Píquel	200% Aigua 25°C	
	20% Clorur sòdic	rodar fins a dissolució
	1% Àcid fòrmic (1:5)	rodar fins travessar
		pH=3-3,5 Nit bany
Curtició	50% Bany de píquel	

Basificat	10% Sal de crom 33%	rodar fins travessar
	1% Formiat sòdic (1:5)	
	1.5% Bicarbonat sòdic (1:10)	rodar fins travessar pH=3,8-4 escórrer
Repasar (48h)		
Rebaixar i pesar (sobre pes rebaixat)		
Neutralitzat	100% Aigua 25°C	
	1% Formiat sòdic (1:5)	
	1.5% Bicarbonat sòdic (1:10)	rodar fins travessar pH= 4,8-5; escórrer
Engreix	100% Aigua 35-40°C	
	8% Oli sulfatat	rodar 45'
	1% Àcid fòrmic (1:10)	rodar 15'; escórrer
Les quantitats a,b,c,d i e es van ofertar segons les variables a estudiar.		

4.4.3.1. Variables i nivells escollits

Per tal de fer l'experimentació es va escollir un disseny centralitzat de segon ordre del tipus 2^2 . Per tant, com a variables es va agafar l'oferta tant de peròxid d'hidrogen com de derivat amínic; l'efecte mecànic va ser constant en totes les proves, determinat en el segon disseny experimental amb un valor de 16 rpm.

Per fer les proves es van utilitzar crupons salats de Rússia.

El model, les variables i els nivells del disseny experimental estan representats a les taules XIV i XV:

Prova núm	Oferta derivat amínic (%)	Oferta peròxid d'hidrogen (%)
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	-1
4	1	1
5	0	-1,414
6	0	1,414
7	-1,414	0
8	1,414	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

Taula XIV: Disseny centralitzat

	-1,414	-1	0	1	1,414
Oferta amina (%)	0,4	0,45	0,6	0,75	0,8
Oferta H ₂ O ₂ (%)	5	5,5	6,7	7,9	8,4

Taula XV: Variables i nivells

Cada una de les tretze proves es va realitzar per triplicat i separatament. També es van realitzar tres proves amb el mètode reductor clàssic per tal de poder comparar els mètodes. Tant les pells depilades amb el mètode oxidant com les depilades amb el mètode clàssic reductor es van treballar separatament fins a píquel, moment a partir del qual es van continuar juntes amb les operacions d'adob i fins al greixatge. Així, es van realitzar un total de 42 proves, de manera que es van utilitzar un total de 7 crupons dividits en 6 parts cada un. A causa de l'anisotropia de la pell, els 42 trossos obtinguts es van numerar aleatòriament procurant no fer coincidir proves iguals en una mateixa part de crupó.

4.4.3.2. Resultats i observacions

Els resultats estan donats com a mitjana de les tres repeticions fetes per cada assaig. Els valors de cada assaig separatament es donen a l'ANNEX 3. Els resultats de les proves 1 a la 13 corresponen al disseny centralitzat (pelat oxidant) i el resultat anomenat **S**, a la mitjana dels resultats obtinguts en les proves amb el pelat reductor clàssic. A continuació es presenten aquests resultats a les taules XVI i XVII:

Prova núm	Crom (%)	Temp. Contr. (°C)	Res. tracció (N/cm ²)	Allargam. (%)	Res. Esquinç. (N/mm)
1	3,04	98,4	1.943	49,00	86,0
2	3,19	99,0	1.662	49,90	70,0
3	3,02	98,3	2.174	45,40	86,7
4	3,20	99,2	1.803	48,78	80,0
5	3,04	96,9	1.990	44,02	90,0
6	3,20	100,0	1.712	48,48	74,0
7	3,14	99,9	1.762	49,18	80,0
8	3,09	99,0	1.915	47,00	86,0
9	3,18	99,8	1.869	47,00	81,9
10	3,13	99,8	1.905	44,90	84,2
11	3,12	97,9	1.849	45,20	84,9
12	3,12	99,1	1.839	46,62	82,0
13	3,17	99,0	1.776	49,00	82,0
S	2,64	101,1	2.563	48,14	115

Taula XVI: Resultas assaigs físics i químics del tercer disseny

Prova núm	Ruptura Flor		Ruptura Total	
	Força (N)	Distensió (mm)	Força (N)	Distensió (mm)
1	512	10.60	663	12.1
2	460	10.10	647	12.1
3	570	10.20	671	11.7
4	530	10.50	663	12.6
5	515	8.70	700	10.6
6	450	9.50	563	11.7
7	500	10.30	673	12.4
8	565	10.00	715	11.6
9	547	10.69	718	12.9
10	487	9.56	627	12.3
11	470	8.90	607	11.6
12	500	9.35	647	12.3
13	510	10.36	680	12.4
S	575	9.34	-	11.6

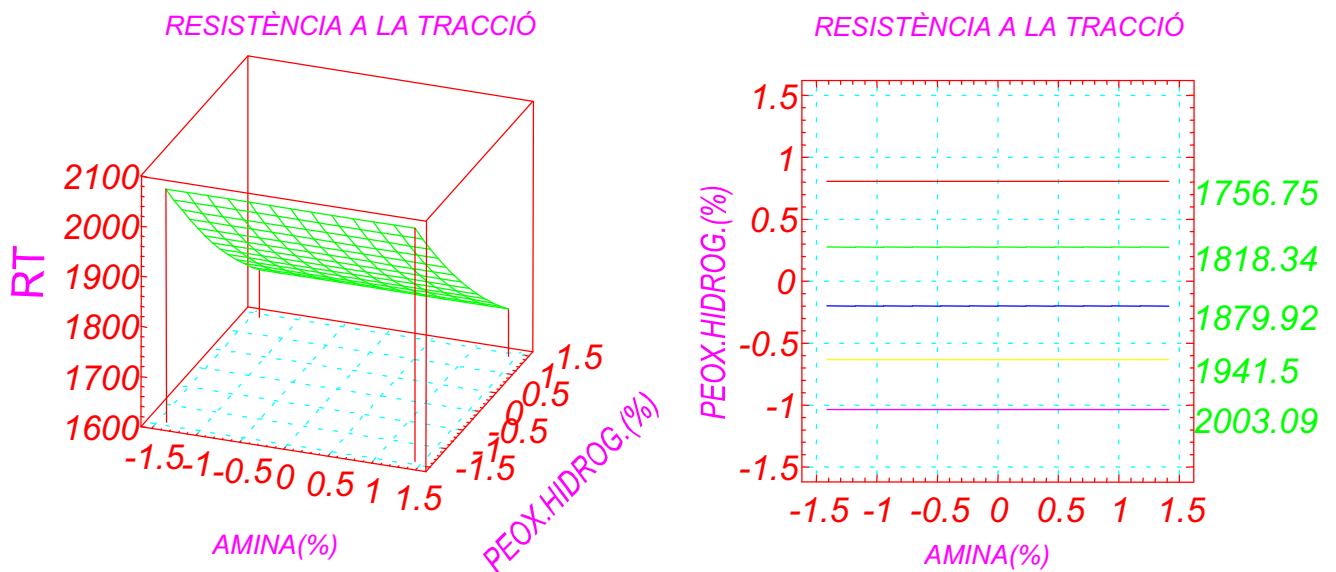
Taula XVII: Resultats assaigs físics del tercer disseny

Els resultats es van analitzar per regressió lineal múltiple i es van representar les superfícies de resposta derivades dels models matemàtics obtinguts per a cada propietat estudiada del cuir al crom.

Les representacions de les superfícies de resposta es presenten classificades en funció de la propietat final estudiada. Les variables emprades en escriure les equacions són les següents:

- A = % oferta del derivat amínic
- B = % oferta de peròxid d'hidrogen

Les representacions i equacions obtingudes s'exposen a continuació:



$$RT = 13,3B^2 - 130,6B + 1853,3$$

ANOVA for rt - amina

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:peroxid	136547.780	1	136547.78	19.16	.0014
BB	1257.684	1	1257.68	.18	.6877
Total error	71261.767	10	7126.18		
Total (corr.)	209067.231	12			

R-squared = 0.659144

R-squared (adj. for d.f.) = 0.590973

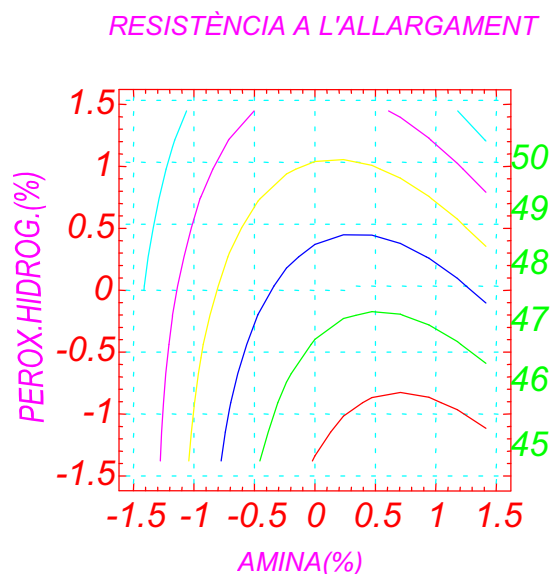
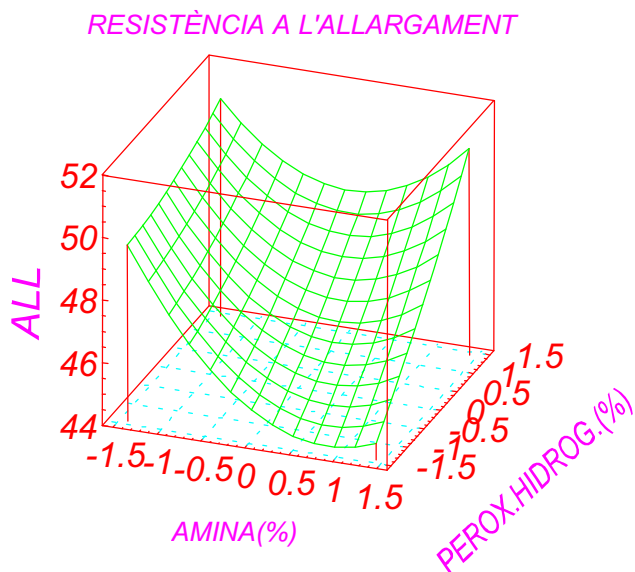
- Comentari: Resistència a la tracció

Observant el nivell de probabilitat, es veu que el factor més significatiu corresponent al percentatge de peròxid d'hidrogen amb un nivell de significació del 0,1% no és significatiu respecte de l'efecte quadràtic.

El coeficient de determinació que és la variació lineal del fenomen que explica la superfície ajustada és del 66%.

S'observa que en augmentar l'oferta de peròxid d'hidrogen disminueix la resistència a la tracció.

El valor màxim de resistència a la tracció que s'obté és inferior a l'obtingut en els assaigs realitzats amb sulfur. Per tant, aquest mètode de depilat, especialment la quantitat de peròxid d'hidrogen, fa disminuir la resistència a la tracció de les pells.



$$ALL = 0,14B^2 + 1,06A^2 + 0,6AB + 1,3B - 0,92A + 46,5$$

ANOVA for all - amina

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:amina	7.4172218	1	7.417222	3.67	.0969
B:peroxid	13.7477539	1	13.747754	6.80	.0350
AB	1.4161000	1	1.416100	.70	.4388
AA	7.7627656	1	7.762766	3.84	.0908
BB	.1292019	1	.129202	.06	.8102
Total error	14.1428536	7	2.020408		
Total (corr.)	44.4867077	12			

R-squared = 0.682088

R-squared (adj. for d.f.) = 0.455008

- Comentari: Resistència a l'allargament

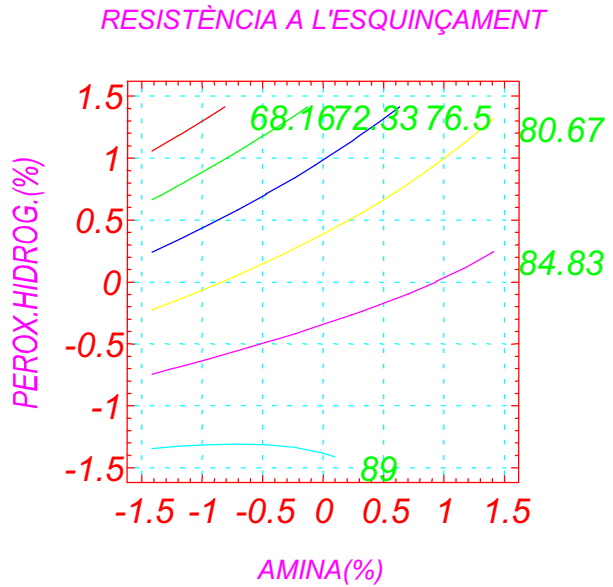
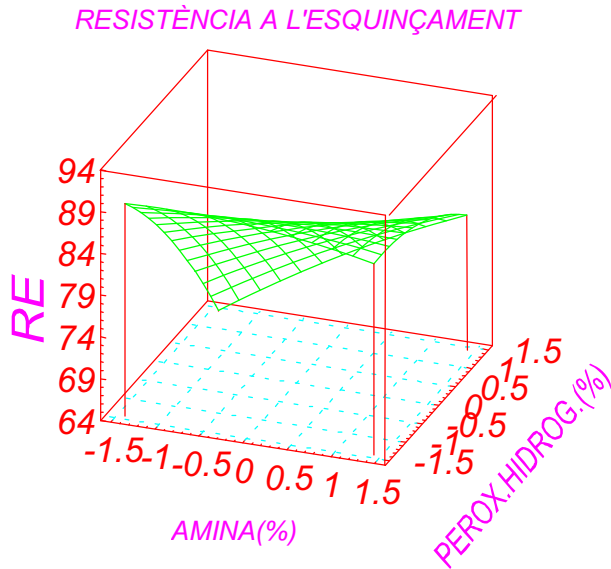
Observant el nivell de probabilitat, es veu que el factor quelcom significatiu és el percentatge de peròxid amb un nivell del 5% i no és significatiu respecte a l'efecte quadràtic.

El coeficient de determinació es bastant elevat, de l'ordre del 68%.

A mesura que augmenta el percentatge de peròxid d'hidrogen augmenta la resistència a l'allargament, principalment per ofertes intermèdies d'amines.

Per contra, a mesura que augmenta el percentatge d'amina disminueix la resistència a l'allargament.

Els valors més alts aconseguits són comparables als valors obtinguts amb el mètode clàssic reductor.



$$RE = -0,96B^2 - 4,46A^2 + 2,3AB - 5,7B + 2,4A + 83$$

ANOVA for resq - amina

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:amina	46.010180	1	46.01018	20.74	.0026
B:peroxid	256.821902	1	256.82190	115.75	.0000
AB	21.622500	1	21.62250	9.75	.0168
AA	1.448805	1	1.44880	.65	.4540
BB	6.363191	1	6.36319	2.87	.1342
Total error	15.531054	7	2.21872		
Total (corr.)	347.127692	12			

R-squared = 0.955258

R-squared (adj. for d.f.) = 0.9233

- Comentari: Resistència a l'esquinçament

Observant el nivell de probabilitat, es veu que els factors més influents són tant l'oferta de peròxid d'hidrogen com d'amina i la interacció amina peròxid, amb un nivell de significació del 0,1, 1 i 5% respectivament.

El coeficient de determinació és molt bo, del 95%.

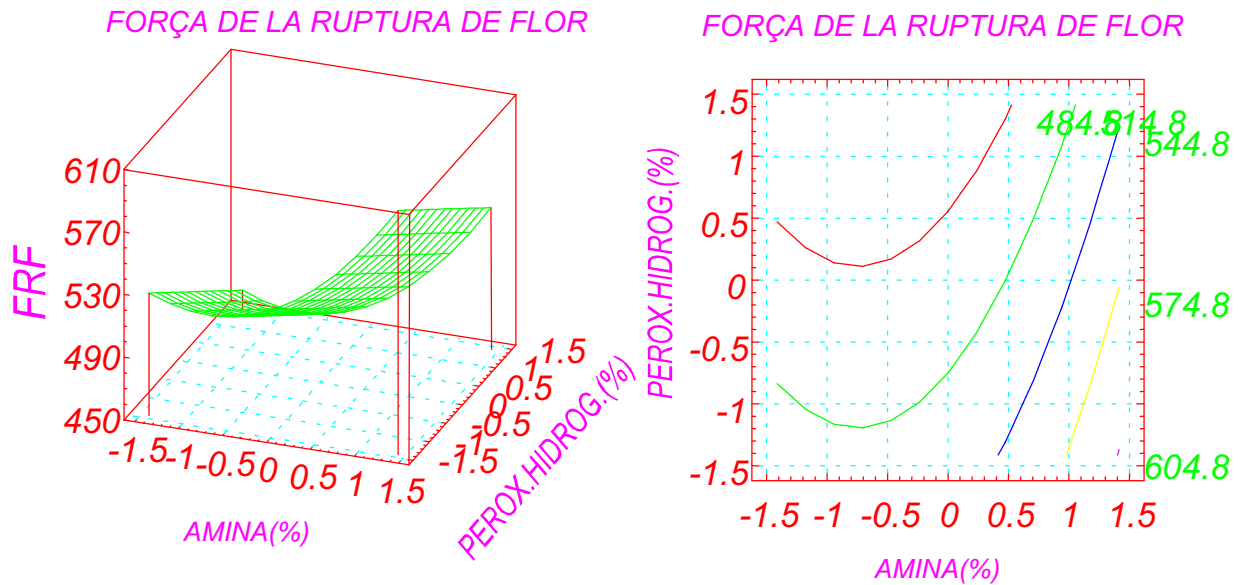
S'observa que quan augmenta el percentatge d'amina augmenta també la resistència a l'esquinçament. Per contra, quan augmenta el percentatge de peròxid d'hidrogen disminueix la resistència a l'esquinçament.

En aquest cas la precisió és molt elevada, aproximadament de 95%.

Els valors màxims obtinguts són menors que els obtinguts mitjançant el sistema reductor.

Existeix un efecte d'interacció amina-peròxid (AB) que actua de la següent manera:

A mesura que va augmentant el percentatge de peròxid d'hidrogen, va adquirint importància el percentatge d'amina, ja que a quantitats baixes de peròxid pràcticament no té importància la quantitat d'amina utilitzada, atès que s'obtenen valors de resistència a l'esquinçament molt semblants. En canvi, en augmentar la quantitat de peròxid d'hidrogen els valors de resistència obtinguts es van diferenciant cada vegada més.



$$FRF = 18,46A^2 - 23,0B + 27,5A + 497,6$$

ANOVA for for - amina

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:amina	6045.96395	1	6045.9640	13.11	.0056
B:peroxid	4228.49952	1	4228.4995	9.17	.0143
AA	2410.79384	1	2410.7938	5.23	.0481
Total error	4151.66576	9	461.2962		
Total (corr.)	16836.9231	12			

R-squared = 0.753419

R-squared (adj. for d.f.) = 0.671225

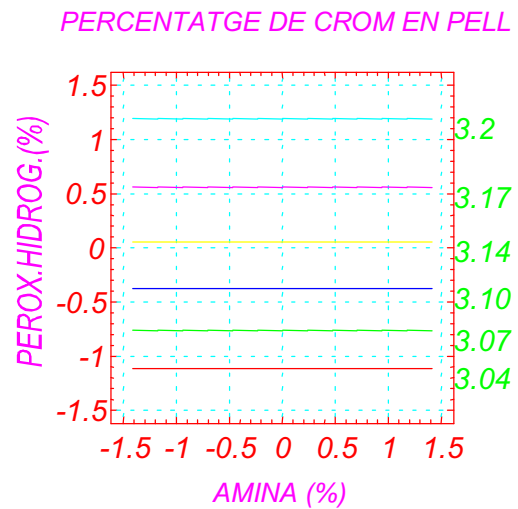
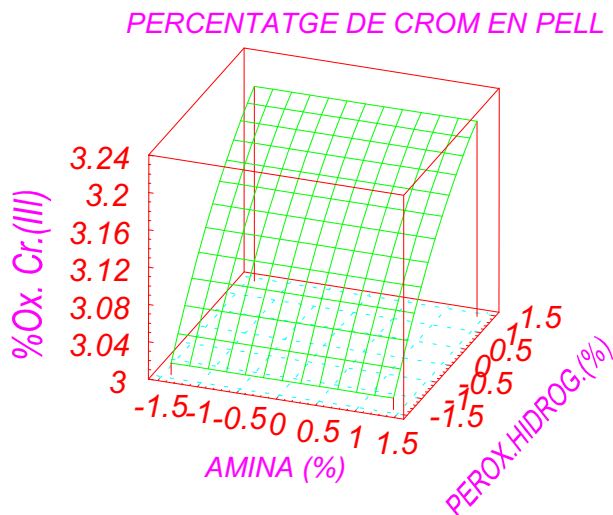
- Comentari: Força de la ruptura de flor

Observant el nivell de probabilitat, es veu que els factors més influents són tant l'oferta d'amina com la de peròxid d'hidrogen i l'efecte quadràtic de l'oferta d'amina.

El coeficient de determinació, que és la variació lineal del fenomen que explica la superfície ajustada, és del 75%.

A mesura que augmenta el percentatge d'amina augmenta la força de la ruptura de flor. Per contra, quan augmenta l'oferta de peròxid d'hidrogen disminueix la força de la ruptura de flor.

Mitjançant el depilat clàssic reductor s'obtenen millors resultats.



$$\%Cr_2O_3 = -0,01B^2 + 0,07B + 3,13$$

ANOVA for cr - amina

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:peroxid	.03868121	1	.0386812	48.72	.0000
BB	.00088729	1	.0008873	1.12	.3153
Total error	.00793919	10	.0007939		
Total (corr.)	.04750769	12			

R-squared = 0.832886

R-squared (adj. for d.f.) = 0.799463

- Comentari: Percentatge d'òxid de crom (III) en pell

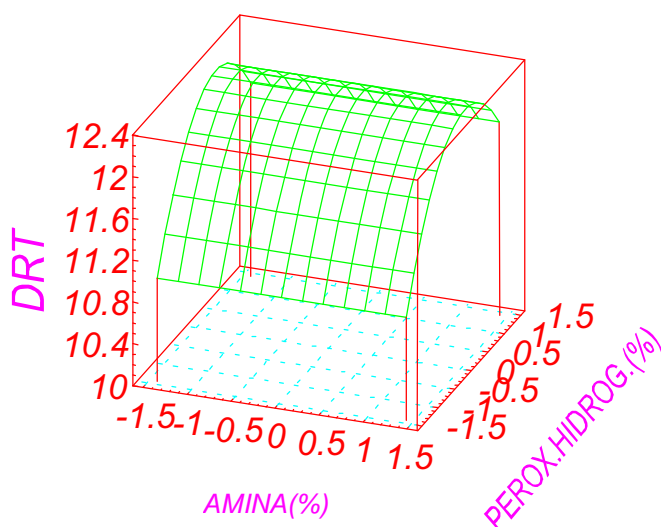
Observant el nivell de probabilitat, es veu que l'únic efecte molt significatiu, amb un nivell de significació del 0,1%, correspon al percentatge de peròxid d'hidrogen.

El coeficient de determinació és bastant elevat, del 83%.

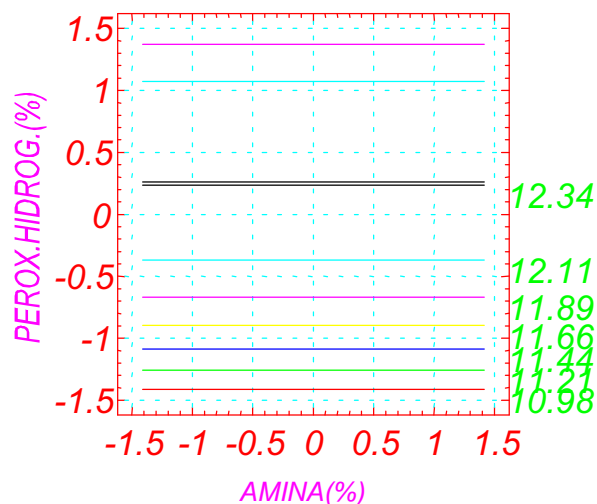
A partir d'això s'observa:

- La quantitat d'amina no influeix significativament en el contingut d'òxid de crom(III).
- Quan augmenta el percentatge de peròxid d'hidrogen augmenta el contingut d'òxid de crom (III).
- S'obtenen continguts d'òxid de crom superiors als obtinguts en el depilat reductor. Això fa pensar que el peròxid d'hidrogen actua sobre la pell, o bé buidant-la més, o bé preparant millor les proteïnes per formar més enllaços en l'adob.
- Possiblement amb una oferta inferior d'òxid de crom (III) es podria millorar notablement la resistència física en general.

DISTENSIÓ DE LA RUPTURA TOTAL



DISTENSIÓ DE LA RUPTURA TOTAL



$$DRT = -0,43B^2 + 0,31B + 12,3$$

ANOVA for dist2 - amina

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:peroxid	.75373746	1	.7537375	3.69	.0838
BB	1.34420600	1	1.3442060	6.57	.0282
Total error	2.04513346	10	.2045133		
Total (corr.)	4.14307692	12			

R-squared = 0.506373

R-squared (adj. for d.f.) = 0.407648

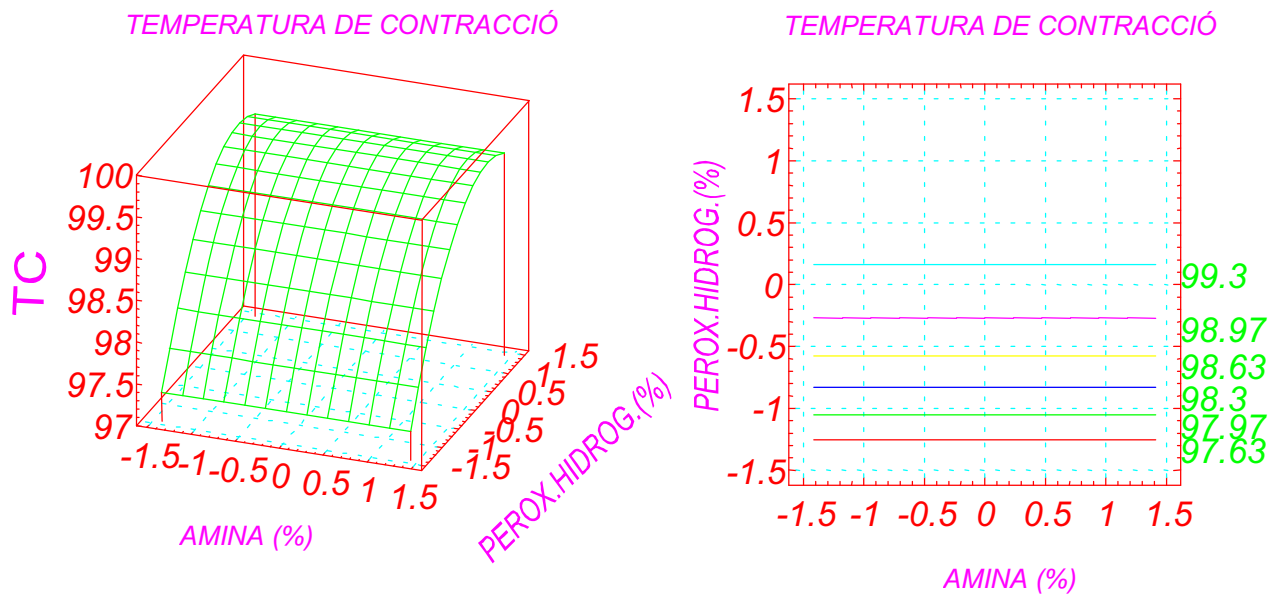
- Comentari: Distensió de la ruptura total

Observant el nivell de probabilitat es veu que l'efecte, i no gaire significatiu, és l'efecte quadràtic del peròxid d'hidrogen amb un nivell de significació del 5% i el percentatge de peròxid amb un nivell del 10%.

El coeficient de determinació és bastant dolent de l'ordre del 51%.

A partir d'això s'observa:

- La quantitat d'amina no influeix significativament en aquesta propietat.
- Quan augmenta el percentatge de peròxid d'hidrogen augmenta la distensió total però fins a un valor màxim a partir del qual disminueix.
- La distensió total obtinguda amb el depilat reductor coincideix amb els valors petits de les obtingudes amb el depilat oxidant.
- Aproximadament quan s'arriba a un 7% de peròxid d'hidrogen ja no augmenten les distensions obtingudes.



$$TC = -0,4B^2 + 0,73B + 99,19$$

ANOVA for tc - amina

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:peroxid	4.32745289	1	4.3274529	10.60	.0086
BB	1.16334982	1	1.1633498	2.85	.1222
Total error	4.08150499	10	.4081505		
Total (corr.)	9.57230769	12			

R-squared = 0.573613

R-squared (adj. for d.f.) = 0.488336

- Comentari: Temperatura de contracció

Observant el nivell de probabilitat, es veu que l'únic efecte significatiu és el percentatge de peròxid d'hidrogen amb un nivell de significació de l'1%.

El coeficient de determinació és de l'ordre del 58% i per això els resultats són poc significatius.

A partir d'això s'observa que:

- El contingut d'amina no afecta significativament a aquesta propietat.
- Quan augmenta el percentatge de peròxid d'hidrogen augmenta també la temperatura de contracció degut a una major absorció de l'òxid de crom (III).
- Els valors obtinguts són lleugerament inferiors als del mètode reductor.

4.4.3.3. Conclusions del tercer disseny experimental

De l'anàlisi dels resultats obtinguts, se'n desprèn el següent:

- Quan augmenta l'oferta de peròxid d'hidrogen, augmenta el contingut de Cr_2O_3 en la pell i l'allargament a la ruptura, i disminueixen les resistències a la tracció i a l'esquinçament, així com la força de ruptura de flor.
- Quan augmenta l'oferta d'amina, augmenten tant les resistències a la tracció i a l'esquinçament com la força de ruptura de flor, i disminueix l'allargament a la ruptura, amb la particularitat que en les dues últimes propietats físiques esmentades, s'aconsegueix un punt en què els resultats romanen constants.
- Les resistències físiques dels cuirs depilats mitjançant un depilat reductor clàssic són superiors a les obtingudes en els cuirs depilats amb el depilat oxidant.

Respecte a aquesta última observació, cal destacar, però, que aquesta pèrdua de resistències és determinada probablement, almenys en part, pel menor contingut de crom en les pells depilades utilitzant sulfur i calç.

Per tal de confirmar aquest supòsit i, a la vegada, comprovar si amb el depilat oxidant les pells absorbeixen més crom que amb el depilat reductor, es realitzarà una nova prova que permeti quantificar aquests supòsits.

5. QUANTIFICACIÓ I RECICLAT D'AIGUA PER AL DEPIILAT OXIDANT. ANÀLISI DE PROTEÏNES

5.1. Introducció

En aquest capítol es presenta la possibilitat de fer una recirculació dels diferents banys del depilat oxidant, per tal de reduir tant el consum d'aigua com la càrrega contaminant.

També es realitza una precipitació de proteïnes i la seva posterior utilització en altres camps industrials.

Amb aquesta finalitat s'estudiarà la contaminació de cada bany i la seva possible reutilització en un procés posterior del procés aplicat. Per tal de determinar aquesta contaminació els paràmetres que es van estudiar són: DQO (demanda química d'oxigen), MES (matèries en suspensió) i SOL (sals solubles).

Aquestes proves es realitzaran tant per al depilat oxidant realitzat amb peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic, com per al cas en què s'utilitza a més l'auxiliar amínic, comparativament els dos respecte al clàssic depilat reductor.

5.2. Estudi dels diferents banys de depilació fet amb peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic

5.2.1. Desenvolupament de l'experiment

Es va realitzar inicialment un sol depilat oxidant fet amb peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic, per tal de determinar la contaminació de cada bany per separat i tenir una idea de quins eren els banys més contaminants. També es va realitzar un estudi de precipitació i separació de proteïnes per tal de reutilitzar l'aigua residual.

La fórmula utilitzada va ser:

DEPILAT OXIDANT

(sobre pes salat)

Remull brut	200% Aigua a 25°C	rodar 2h; escórrer
Remull principal	200% Aigua a 25°C	
	0.5% Tensioactiu no iònic	rodar 8-10h; escórrer

Descarnar i pesar

(sobre pes descarnat)

Depilat	30% Aigua a 25°C	
	6% Hidròxid sòdic (50%) 1:4 (poc a poc)	rodar 15' pH > 13
	8% Peròxid d'hidrogen (35%) (poc a poc)	rodar fins a depilar
	2% Àcid sulfúric 1:10 (poc a poc)	
	200%Aigua a 25°C	rodar 10-14 h (intermitent) pH 9.5-10
		Canalitzar bany

Rentat	250%	Aigua a 25°C	rodar 40'; escórrer
Rentat	250%	Aigua a 25°C	rodar 40'; escórrer
Descarnar i dividir (sobre pes dividit)			
Neutralitzat	150%	Aigua a 25°C	
	0.5%	Àcid sulfúric	rodar 2h ;pH 7-8; escórrer
Rendit	200%	Aigua a 30°C	
	1%	Rindent de 1200 u.	rodar 45'; escórrer
Píquel	200%	Aigua a 25°C	
	20%	Clorur sòdic	rodar fins a dissolució
	1%	Àcid fòrmic 1:5	rodar fins travessar; escórrer

Es realitzen posteriorment processos de rendit i píquel, per tal que la pell es conservi en bon estat després del depilat, però no es tindran en compte, ja que l'estudi sols preveu una recirculació de banys fins al neutralitzat.

Per a la primera prova es van estudiar la DQO i la conductivitat dels diferents banys: remull brut, remull principal, aigua del depilat amb proteïnes, aigua de depilat amb precipitació de proteïnes i primer rentat.

Els resultats estan donats a la taula XVIII:

	DQO (ppm O ₂)	Conductivitat (µS/cm)
Remull brut	18660	88600
Remull principal	14000	45400
Aigua de depilat sense precipitar	30050	39300
Aigua de depilat precipitada i filtrada	7560	270800
Pimer rentat	5090	10150

Taula XVIII: Resultats contaminació d'aigua

Com es pot observar a la taula, els resultats que destaquen més són la DQO del bany de depilat sense precipitar i la conductivitat del bany de depilat precipitat i filtrat. El primer problema es soluciona precipitant les proteïnes afegint àcid sulfúric al bany de depilat, però això porta, per contra, un augment de la conductivitat en funció del pH resultant.

5.2.2. Estudi del pH de precipitació de les proteïnes dels banys provinents de la depilació

Un cop obtinguda l'aigua procedent del bany de depilat, es realitzen les següents proves per tal de veure el millor mètode per precipitar proteïnes i, per tant, disminuir la DQO del bany; tot això, si és possible, sense incrementar gaire altres paràmetres com la conductivitat.

5.2.2.1. Primera prova: Precipitació de les proteïnes amb àcid sulfúric

La primera prova va ser prendre una part alíquota del bany de depilat (100 ml) i afegir-hi 10 ml d'àcid sulfúric del 96% (cal afegir-los ràpidament, ja que el flòcul de precipitat que es forma té una mida gran i, per tant, es pot separar millor).

El pH obtingut estava al voltant d'1 (a aquest pH precipiten totes les proteïnes però augmenta considerablement la conductivitat). Després caldrà filtrar per separar el sòlid format.

Ara cal mirar a quin pH cal treballar per tal que precipitin el màxim de proteïnes, i evitar l'augment considerable de la conductivitat. Es treballa a tres pH diferents: 3, 2 i de nou 1. Les densitats obtingudes per cada cas són: 4, 4,2 i 6 °Bé respectivament (això ens dóna idea dels ions presents i, per tant, de la conductivitat). Es filtren les diferents solucions i es comprova, per a la solució de pH 3, afegint-hi més àcid, si hi ha més precipitació, cosa que dóna resultat negatiu i, per tant, indicatiu que no cal abaixar el pH per sota de 3. Un cop precipitades i filtrades les solucions, es realitzen les anàlisis de DQO i conductivitat, que donen els següents resultats, expressats a la taula XIX:

	DQO (ppm O ₂)	Conductivitat (µS/cm)
Bany a pH=1	5.183	270.800
Bany a pH=2	5.183	74.700
Bany a pH=3	4.982	55.666
Sense precipitar	30.050	39.300

Taula XIX: Resultats DQO i Conductivitat per banys a diferent pH

Per tant, segons els resultats, el pH millor per realitzar la precipitació és el de 3, ja que disminueix considerablement la DQO (respecte al bany sense precipitar) i per contra no augmenta excessivament la conductivitat.

5.2.2.2. Segona prova: Precipitació de les proteïnes amb àcid fòrmic i àcid clorhídric

Aquí s'ha realitzat la precipitació amb àcid sulfúric, però també seria convenient mirar si hi ha algun altre àcid que ens permeti disminuir la conductivitat del bany residual treballant al mateix pH. Els àcids que es van provar van ser l'àcid fòrmic i l'àcid clorhídric.

Els resultats que es van obtenir estan expressats a la Taula XX:

	DQO (ppm O ₂)	Conductivitat (µS/cm)
Àcid fòrmic pH=3	12.077	78.666
Àcid clorhídric pH=3	4.982	53.100

Taula XX: Resultats proves realitzades amb diferents àcids

Segons s'observa en els resultats, l'àcid fòrmic queda totalment descartat, ja que com era previsible a part que augmenta la DQO, augmenta també molt la conductivitat. D'altra banda, entre l'àcid sulfúric i l'àcid clorhídric no hi gaire diferència, i és possible utilitzar un o l'altre.

5.2.3. Estudi de la DQO del bany residual de depilació

Es van precipitar diferents banys de pelat realitzats amb peròxid d'hidrogen acidificant-los amb àcid sulfúric fins a pH 3 i filtrant-los posteriorment.

Es va obtenir una pasta que, segons la bibliografia consultada, ha d'estar formada per ceratines, greixos naturals, albúmines, melamines i sals, i, d'altra banda, un líquid groguenc.

Es va analitzar la DQO de diferents banys residuals de depilat, abans i després de la precipitació, i també d'altres banys residuals de depilats realitzats amb sulfur i calç sobre el mateix tipus de pells.

Les mitjanes dels resultats obtinguts estan representades a la taula XXI:

	Bany residual de depilat amb H ₂ O ₂	Bany residual de depilat amb H ₂ O ₂ tractat	Bany residual de depilat amb sulfur i calç	Bany residual de depilat amb sulfur i calç tractat
DQO (ppm O ₂)	32.300	5.100	31.900	9.724

Taula XXI: DQO dels banys de depilat estudiats

S'observa que les DQO dels banys residuals de sulfur i calç sense tractar són pràcticament iguals que les del depilat oxidant, però per contra les DQO dels banys tractat, tot i que milloren considerablement, surt millor la del depilat amb peròxid d'hidrogen.

L'aigua resultant després de la precipitació tenia una densitat de 4,5^oBé i és apta per reutilitzar-la en altres operacions, tals com el rentat anterior al dividit o el neutralitzat posterior al mateix dividit.

5.2.4. Conclusions

De l'estudi fet, se'n desprèn que el pelat oxidatiu amb peròxid d'hidrogen és una alternativa interessant al depilat reductor clàssic, ja que permet depilar les pells sense utilitzar sulfur sòdic i reduir la DQO de l'aigua residual per tal d'aprofitar-la mitjançant recirculació i reduir-ne el consum.

5.3. Recirculació d'aigua

L'objectiu d'aquesta prova va ser quantificar la possible disminució del consum d'aigua i de la càrrega contaminant en l'aigua residual, així com la possibilitat de realitzar diferents recirculacions d'aigua en estadis posteriors, comparant un depilat oxidatiu realitzat amb peròxid d'hidrogen en medi alcalí amb un depilat reductor realitzat amb sulfur i calç.

5.3.1. Desenvolupament de la prova

Es van portar a terme cinc depilats amb peròxid d'hidrogen en medi alcalí, reutilitzant al màxim l'aigua d'un procés concret en un altre de posterior, de manera que, excepte en el primer depilat, on tota l'aigua utilitzada provenia de la xarxa pública (aigua nova), els altres depilats es realitzaven amb una part d'aigua recirculada i amb una part d'aigua nova.

La fórmula bàsica seguida va ser:

DEPILAT OXIDANT

(sobre pes salat)

Remull	200%	Aigua a 25°C (157% reciclada del 2º rentat + 435 nova)	rodar 2h i escórrer
Remull principal	200%	Aigua a 25°C (100% reciclada del neutralitzat + 100% nova)	
	0.5%	Tensioactiu no iònic	rodar 8/10h i escórrer
Descarnar i pesar			
(sobre pes descarnat)			
Depilat	30%	Aigua a 25°C (reciclada del 2º remull)	
	6%	Hidròxid sòdic (50%) 1:4	rodar 15', pH=13
	8%	Peròxid d'hidrogen (35%)	rodar fins a depilar
	2%	Àcid sulfúric 1:10	pH= 9.5-10
	200%	Aigua a 25°C (reciclada del 2º remull)	rodar 10/14h intermitent escórrer
1er Rentat	250%	Aigua a 25°C (aigua nova)	rodar 40' i escórrer
2on Rentat	250%	Aigua a 25°C (107% de la filtració de proteïnes +143% nova)	rodar 40' i escórrer

Descarnar, dividir i pesar

(sobre pes dividit)

Neutralitzat	150% Aigua a 25°C (105% de filtració de proteïnes + 45% nova)
	0.5% Àcid sulfúric rodar 2h, pH=7/8

Posteriorment les pells es van rendir i piquelar.

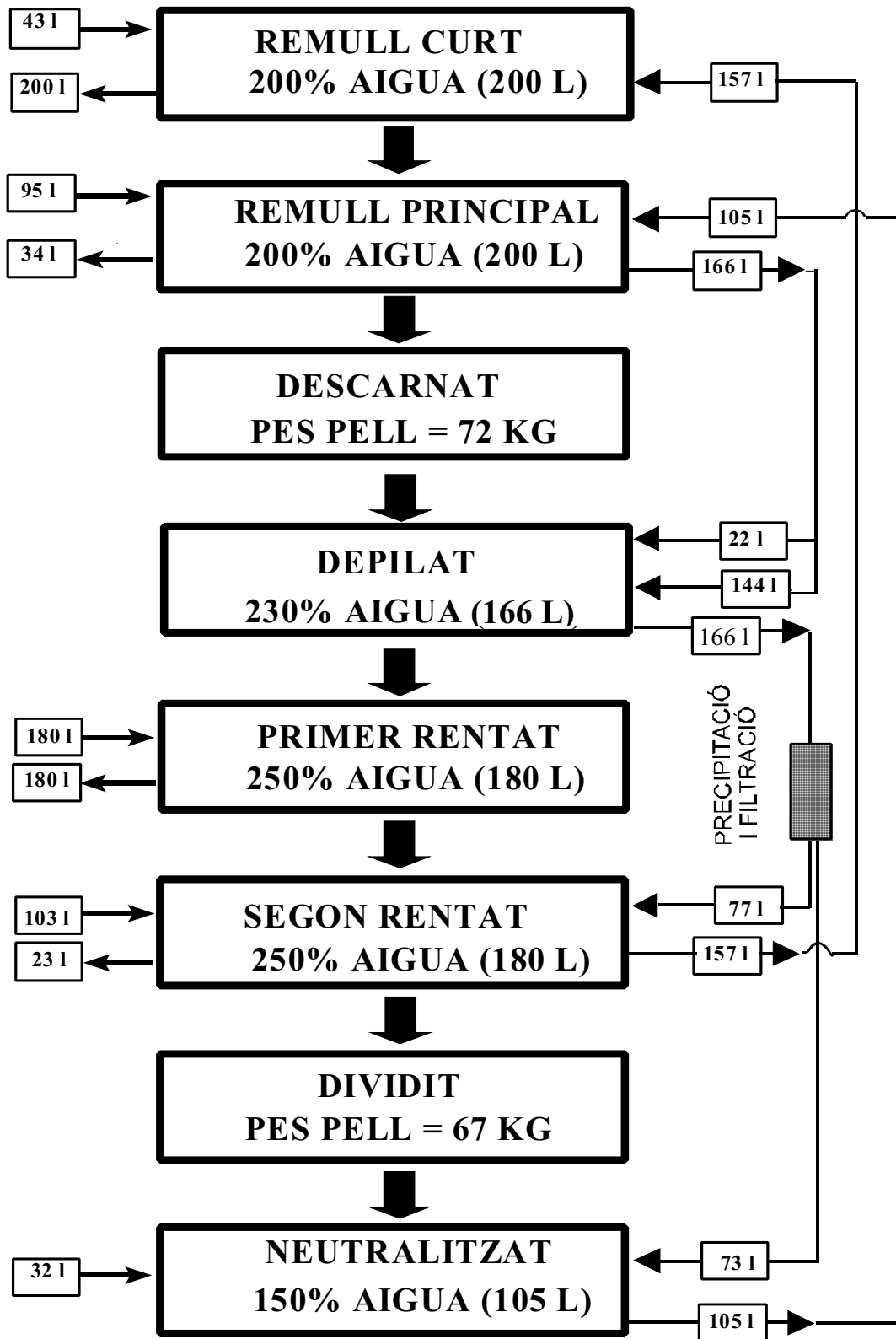
Tal com indica la fórmula donada, a partir del primer procés, en què tota l'aigua utilitzada provenia de la xarxa pública (aigua nova), en els altres processos posteriors s'utilitzava, a més, aigua recollida dels banys residuals del procés anterior i també aigua filtrada en el procés de separació de les proteïnes dissoltes en l'operació de depilat.

A partir del segon procés, es van recollir els banys residuals que no podien ser reutilitzats i que, per tant, serien els que s'abocarien.

Es van portar a terme una quantificació i diferents anàlisis d'aquests banys, i es va controlar la quantitat d'aigua nova que calia afegir a cada cicle de depilat.

L'esquema 1 és una mitjana detallada del consum d'aigua en el procés estudiat:

PER A 100 KG DE PELL SALADA



Esquema 1. Consum d'aigua en el procés estudiat

Per tant, es conclou que el consum d'aigua és de 5 litres per cada quilogram de pell salada. Aquest resultat és molt baix i redueix notablement la despesa d'aigua realitzada en un pelat reductor clàssic, on el consum és de 18 litres per cada quilogram de pell salada.

Els resultats de les anàlisis de les aigües residuals integrades van ser:

- DQO	11.000 ppm O ₂
- SOL	61.000 µS / cm
- MES	60.00 ppm

Cal destacar que aquests resultats s'han de relacionar sempre amb la quantitat de bany residual, per tal de poder comparar, per exemple, un procés que doni 5 litres de bany residual amb DQO de 10.000 ppm d'O₂ amb un altre que doni 10 litres de bany residual amb DQO de 5.000 ppm d'O₂.

És important considerar que, en aprofitar-se l'aigua de la precipitació i filtració de les proteïnes eliminades de la pell en el depilat, la forma de realitzar aquestes operacions influeix en la qualitat final dels banys residuals.

En aquest cas, les precipitacions es van portar a terme mitjançant una acidificació fins a pH 3, amb àcid sulfúric, del bany residual de depilat i la posterior separació per decantació i filtració. Malgrat el mètode de filtració emprat molt rudimentari, (no es disposava de cap tipus de filtre realment adequat), els resultats de les anàlisis realitzades en els banys de depilat abans i després de precipitar i filtrar, indicaven una millora en el líquid resultant, tal com queda reflectit a la taula XXII:

	Aigües de depilat abans de tractar	Aigües de depilat després de tractar
DQO (ppm O ₂)	33.000	7.000
SOL (S/cm)	72.000	76.000
MES (ppm)	23.500	3.300

Taula XXII

5.3.2. Conclusions

Dels resultats obtinguts en l'experimentació realitzada, cal concloure'n que el fet de realitzar un depilat oxidatiu amb peròxid d'hidrogen en medi bàsic permet tractar l'aigua residual, precipitant les proteïnes, i reutilitzar l'aigua resultant, i això disminueix considerablement el consum d'aigua i la càrrega contaminant que s'aboca a l'aigua residual, si es compara amb els mateixos paràmetres, però obtinguts en realitzar un depilat reductor clàssic (vegeu taula XXI, pàg 119).

5.4. Estudi de la DQO del bany residual del depilat amb auxiliars

Es va procedir a precipitar diferents banys de depilat realitzat amb peròxid d'hidrogen i amines acidificant-los amb àcid sulfúric fins a pH 3,5 i filtrant-los posteriorment.

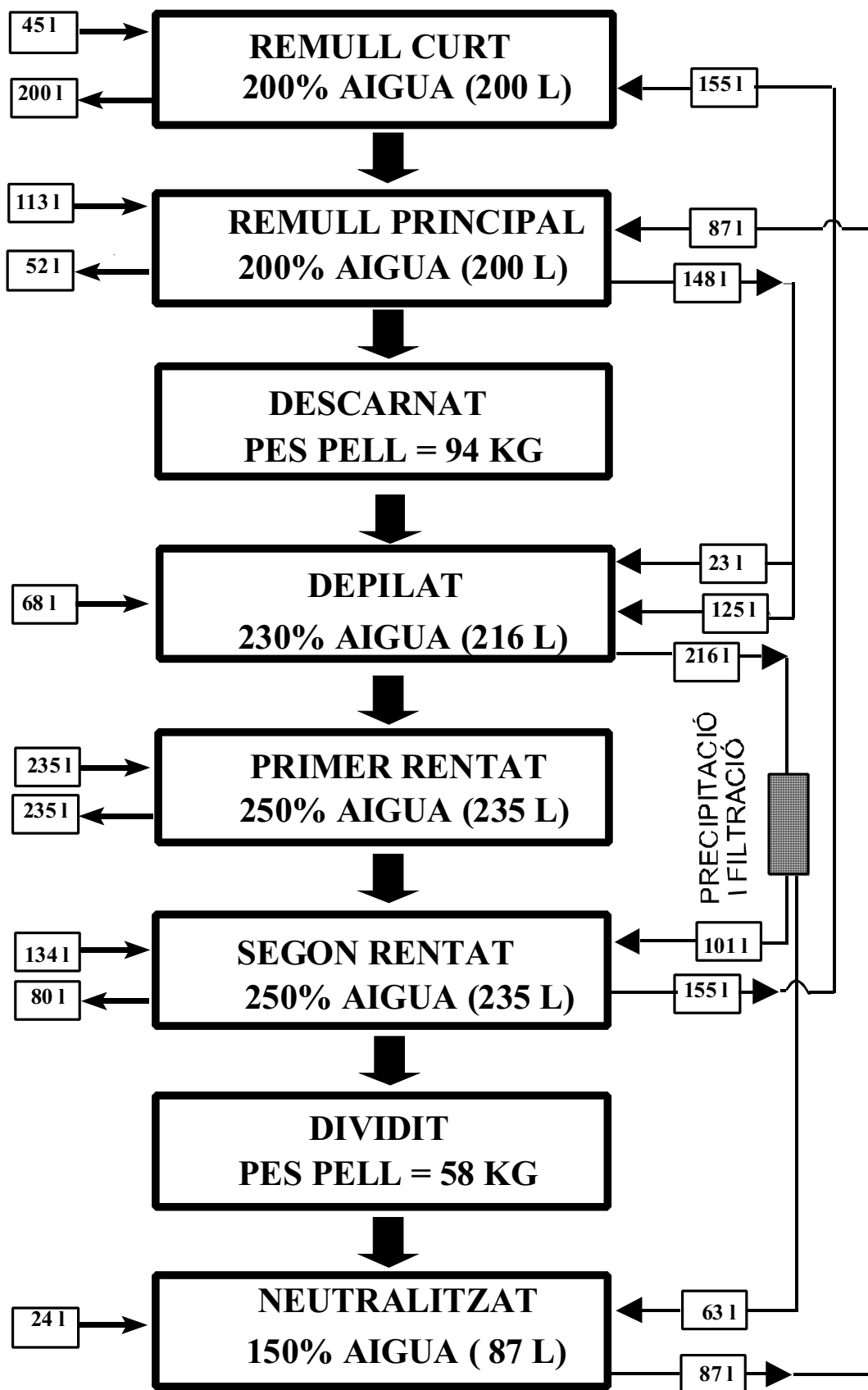
Es va obtenir una pasta que, segons la bibliografia consultada, ha d'estar formada per proteïnes, greixos naturals, albúmines, melamines i sals, i, d'altra banda, un líquid groguenc.

La fórmula bàsica utilitzada va ser:

<u>DEPILAT OXIDANT AMB DERIVAT AMÍNIC</u>			
(sobre pes salat)			
Remull	200%	Aigua a 25°C (155% reciclada del 2º rentat + 45% nova)	rodar 2h i escórrer
Remull principal	200%	Aigua a 25°C (87% reciclada del neutralitzat + 113% nova)	
	0.5%	Tensioactiu no iònic	rodar 8/10h i escórrer
Descarnar i pesar			
(sobre pes descarnat)			
Depilat	30%	Aigua a 25°C (reciclada del 2º remull)	
	0.5%	Hidròxid sòdic (50%) 1:4	rodar 15', pH=10-11
	0.8%	Derivat amínic	rodar 30
	8%	Hidròxid sòdic (50%) 1:4	rodar 15' pH=12.5
	6%	Peròxid d'hidrogen (35%)	rodar fins a depilar
	3.5%	Àcid sulfúric 1:10	pH= 9.5-10
	200%	Aigua a 25°C (133% reciclada del 2º remull + 55% nova)	rodar 10/14h intermitent
			escórrer
1er Rentat	250%	Aigua a 25°C (aigua nova)	rodar 40' i escórrer
2on Rentat	250%	Aigua a 25°C (107% de la filtració de proteïnes +143% nova)	rodar 40' i escórrer
Descarnar, dividir i pesar			
(sobre pes dividit)			
Neutralitzat	150%	Aigua a 25°C (105% de filtració de proteïnes + 45% nova)	
	0.5%	Àcid sulfúric	rodar 2h, pH=7/8

Per quantificar el consum d'aigua i la qualitat de l'aigua abocada es van portar a terme cinc cicles de depilat seguint l'esquema de recirculació i precipitació següent:

PER A 100 KG DE PELL SALADA



Esquema 2. Consum d'aigua en el procés estudiat

En aquests cinc cicles per depilar es va utilitzar un 6% de peròxid d'hidrogen i un 0,8% de derivat amínic.

S'hi va analitzar la DQO de diferents banys residuals de depilat, abans i després de la precipitació i també les dels altres banys residuals de depilats realitzats amb sulfur i calç sobre el mateix tipus de pells.

Les mitjanes dels resultats obtinguts estan representades a la taula XXIII:

	Bany residual de depilat amb H ₂ O ₂	Bany residual de depilat amb H ₂ O ₂ tractat	Bany residual de depilat amb sulfur i calç	Bany residual de depilat amb sulfur i calç tractat
DQO (ppm O ₂)	31.362	9.897	31.900	9724

Taula XXIII: DQO dels banys de depilat estudiats

L'aigua resultant després de la precipitació és apta per reutilitzar-la en altres operacions, tals com el rentat anterior al dividit o el neutralitzat posterior a dita operació mecànica.

També es va quantificar i analitzar la mescla de l'aigua que s'abocava en els quatre últims depilats i es van obtenir els resultats següents:

- Despesa d'aigua:	6.3 litres per cada quilogram de pell salada
- DQO:	11.308 ppm O₂
- MES:	11.567 ppm
- SOL:	68.803 µS/cm
- MI:	35.3 eq/m³

També es va comprovar que la qualitat de la pell no quedava afectada per la utilització de l'aigua recirculada.

Finalment es va caracteritzar el precipitat obtingut, amb una humitat aproximada del 80%, i amb una riquesa en proteïna sobre pes sec aproximadament del 65%.

6. ADOBAMENT AL CROM PER A LES PELLIS DEPILADES AMB EL MÈTODE OXIDANT

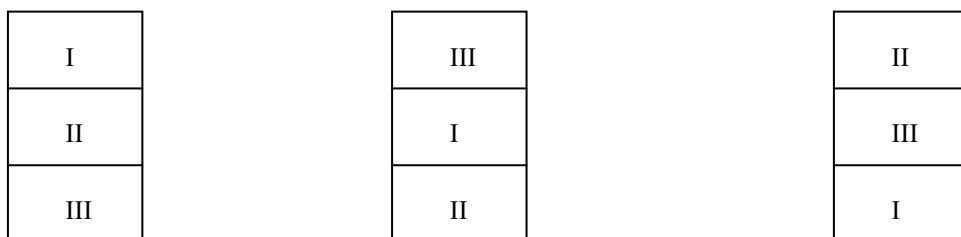
6.1. Introducció

Es va determinar la possibilitat de reduir la quantitat de crom en el procés d'adob per a les pells depilades amb el mètode oxidant, per aconseguir igualar o superar les resistències físiques de les pells depilades amb el procés clàssic amb sulfur i calç.

L'estudi es va realitzar amb els dos tipus de depilat oxidant descrits en els apartats anteriors (peròxid d'hidrogen sol o combinat amb un derivat amínic) i el depilat clàssic amb sulfur i calç.

6.2. Primera prova

Les pells utilitzades van ser crupons salats de França. Aquests crupons es van partir per la meitat al llarg de l'espina. Els tres mitjos crupons de la part esquerra de cada crupó es van tallar en tres trossos. Cada tros es va depilar de manera diferent segons cada depilat estudiat tal i com s'indica en l'esquema següent:



Esquema 1: I: Trossos depilats amb sulfur i calç

II: Trossos depilats amb peròxid d'hidrogen

III: Trossos depilats amb peròxid d'hidrogen i amina

Es van depilar els trossos en grups de tres, segons el depilat corresponent:

DEPILAT REDUCTOR

(sobre pes salat)

Remull brut	200% Aigua a 25°C	rodar 2h; escórrer
Remull principal	200% Aigua a 25°C 0,5% Tensioactiu no iònic	rodar 8-10h; escórrer
Depilat	200% Aigua a 25°C 1,5% Sulfur sòdic 1,5% Hidròxid càlcic 1,5% Sulfur sòdic 1,5% Hidròxid càlcic	rodar 45' rodar 45'; intermitentment durant 18/20h; escórrer

Rentat	200% Aigua a 25°C	rodar 20'; escórrer
Rentat	200% Aigua a 25°C	rodar 20'; escórrer
Descarnar i dividir		

DEPILAT OXIDANT

(sobre pes salat)

Remull brut	200% Aigua a 25°C	rodar 2h; escórrer
Remull principal	200% Aigua a 25°C	
	0.5% Tensioactiu no iònic	rodar 8-10h; escórrer

Descarnar i pesar

(sobre pes descarnat)

Depilat	30% Aigua a 25°C	
	6% Hidròxid sòdic (50%) 1:4 (poc a poc)	rodar 15' pH > 13
	8% Peròxid d'hidrogen (35%) (poc a poc)	rodar fins a depilar
	2% Àcid sulfúric 1:10 (poc a poc)	
	200% Aigua a 25°C	rodar 10-14 h (intermitent) pH 9.5-10
		Canalitzar bany

Rentat	250% Aigua a 25°C	rodar 40'; escórrer
---------------	-------------------	---------------------

Rentat	250% Aigua a 25°C	rodar 40'; escórrer
---------------	-------------------	---------------------

Descarnar, dividir i pesar

(sobre pes dividit)

Neutralitzat	150% Aigua a 25°C	
	0.5% Àcid sulfúric	rodar 2h, pH=7/8

DEPILAT OXIDANT AMB DERIVAT AMÍNIC

(sobre pes salat)

Remull	200% Aigua a 25°C	rodar 2h i escórrer
Remull principal	200% Aigua a 25°C	
	0.5% Tensioactiu no iònic	rodar 8/10h i escórrer

Descarnar i pesar

(sobre pes descarnat)

Depilat	30% Aigua a 25°C	
	0.5% Hidròxid sòdic (50%) 1:4	rodar 15', pH=10-11
	0.8% Derivat amínic	rodar 30
	8% Hidròxid sòdic (50%) 1:4	rodar 15' pH=12.5
	6% Peròxid d'hidrogen (35%)	rodar fins a depilar
	3.5% Àcid sulfúric 1:10	pH= 9.5-10
	200% Aigua a 25°C	rodar 10/14h intermitent

			escórrer
1^{er} Rentat	250%	Aigua a 25°C	rodar 40' i escórrer
2^{on} Rentat	250%	Aigua a 25°C	rodar 40' i escórrer
Descarnar, dividir i pesar			
(sobre pes dividit)			
Neutralitzat	150%	Aigua a 25°C	
	0.5%	Àcid sulfúric	rodar 2h, pH=7/8

Posteriorment es van curtir seguint les operacions indicades:

<u>. CURTICIÓ GENERAL PELS DIFERENTS MÈTODES DE DEPILAT</u>			
(sobre pes dividit)			
Rendit	200%	Aigua 30°C	
	0.1%	Rindent (1200u)	rodar 10' i escórrer
Píquel	200%	Aigua 25°C	
	20%	Clorur sòdic	rodar fins dissolució
	1.5%	Àcid sulfúric	rodar fins travessar; pH=3-3.5
Curtició	50%	Bany de píquel	
	8%	Sal de crom 33%	rodar fins travessar
Basificació	1%	Acetat sòdic (1:5)	
	0.5%	Bicarbonat sòdic (1:10)	rodar fins travessar; pH=3.8-4
			Escórrer
Reposar			
Rebaixar i pesar			
(sobre pes rebaixat)			
Neutralitzat	100%	Aigua 35-40°C	
	1%	Acetat sòdic	
	1.5%	Bicarbonat sòdic	rodar fins travessar; PH= 4.8-5
			Escórrer
Engreix	100%	Aigua 35-40°C	
	0.5%	Oli sulfitat	
	3%	Oli sulfatat	rodar 1h
	0.5%	Àcid fòrmic (1:10)	rodar 30' i escórrer
Reposar i assecar			
Cal dir que, en aquest cas, cada grup de tres trossos es va processar per separat.			

6.2.1. Observacions i resultats dels assaigs físics i químics

Un cop secs els trossos, es va determinar el contingut de crom de cada un i es van realitzar una sèrie d'assaigs físics els resultats dels quals s'exposen a les taules XXIV i XXV.

Per tal d'obtenir uns resultats més fiables es va realitzar cada prova amb dues parts de cada tros, de manera que es van obtenir 18 resultats.

Prova núm	Crom en pell (%)	Resistència tracció (N/cm ²)	Allargament (%)	Resistència Esquinç. (N/mm)
1I	1,7	2.463	48,4	95
1I	1,8	2.238	42,0	118
1II	2,0	2.051	52,2	98
1II	1,9	1.985	66,1	106
1III	1,7	1.924	49,3	79
1III	1,8	1.375	58,9	77
2III	1,7	2.166	67,3	155
2III	1,5	2.166	58,0	151
2I	1,7	2.264	72,9	122
2I	1,7	2.486	68,5	135
2II	2,0	1.964	63,2	79
2II	1,9	1.952	61,7	83
3II	2,0	2.038	64,6	128
3II	2,1	1.806	56,4	127
3III	1,8	2.803	54,6	151
3III	1,5	2.690	54,9	148
3I	1,7	2.720	67,7	122
3I	1,5	2.488	54,2	132

Taula XXIV

1, 2 i 3 indiquen el crupó al qual pertany el tros utilitzat

I: Tros depilat amb sulfur i calç

II: Tros depilat amb peròxid d'hidrogen

III: Tros depilat amb peròxid d'hidrogen i derivat amínic

Prova núm	Ruptura flor		Ruptura total	
	Força (N)	Distensió (mm)	Força (N)	Distensió (mm)
1I	392	8,1	745	10,9
1I	294	6,7	784	11,0
1III	510	8,9	>882	12,6
1II	490	9,3	>882	13,3
1III	372	8,6	>882	12,2
1III	216	7,0	490	11,6
2III	490	9,6	>882	14,4
2III	>882	11,6	>882	14,5
2I	451	10,3	>882	16,1
2I	>882	11,8	>882	14,1
2II	348	9,2	>882	14,5
2II	274	8,2	882	14,7
3II	274	6,9	862	13,5
3II	274	7,8	637	12,2
3III	686	9,4	>882	12,1
3III	353	7,0	843	11,1
3I	372	9,0	>882	13,5
3I	510	10,0	>882	13,5

Taula XXV:

1, 2 i 3 indiquen el crupó al qual pertany el tros utilitzat

I: Tros depilat amb sulfur i calç

II: Tros depilat amb peròxid d'hidrogen

III: Tros depilat amb peròxid d'hidrogen i derivat amínic

Els resultats obtinguts es van sotmetre a una anàlisi de variància. D'aquestes anàlisis, se'n va deduir que segons el tipus de depilat utilitzat variava l'òxid de crom present en el cuir i les resistències a la tracció i a l'esquinçament.

Es va decidir fer una segona prova per tal de comprovar aquesta deducció i a la vegada obtenir les dades suficients per veure si existia una correlació entre el contingut de crom en la pell i les resistències a la tracció i a l'esquinçament.

6.3. Segona prova

Es va realitzar amb els tres mitjos crupons reservats prèviament, que es van trossejar i distribuir en grups exactament igual que es va fer en la primera prova. En aquest cas, però, es van ajuntar els nou trossos després de depilar, amb la qual cosa s'augmentava l'efecte mecànic i s'obtenien valors més alts de contingut de crom en la pell.

6.3.1. Observació i resultats dels assaigs físics i químics

De les anàlisis i proves físiques realitzades se'n van obtenir els següents resultats (taules XXVI i XXVII):

Prova núm	Crom en pell (%)	Resistència tracció (N/cm ²)	Allargament (%)	Resistència Esquinç. (N/mm)
1I	2,5	1.740	35,3	84
1I	2,9	1.641	41,4	80
1II	3,1	1.360	42,9	71
1II	3,1	1.789	51,3	72
1III	3,1	1.321	50,1	56
1III	3,1	1.264	47,7	67
2III	2,9	1.233	55,1	79
2III	2,9	1.422	55,9	82
2I	2,7	1.487	49,7	86
2I	2,7	1.750	58,6	81
2II	3,1	1.120	58,7	64
2II	3,0	1.201	69,1	63
3II	3,2	905	43,5	89
3II	3,3	1.532	51,1	92
3III	2,7	1.965	60,7	89
3III	2,8	1.610	58,6	92
3I	2,8	1.793	43,7	88
3I	2,8	1.838	50,4	95

Taula XXVI

1, 2 i 3 indiquen el crupó al qual pertany el tros utilitzat

I: Tros depilat amb sulfur i calç

II: Tros depilat amb peròxid d'hidrogen

III: Tros depilat amb peròxid d'hidrogen i derivat amínic

Prova núm	Ruptura flor		Ruptura Total	
	Força (N)	Distensió (mm)	Força (N)	Distensió (mm)
1I	294	8,3	549	11,6
1I	382	9,1	490	11,4
1III	245	8,2	529	13,0
1II	323	9,5	470	12,4
1III	284	8,4	323	12,1
1III	274	8,1	372	13,3
2III	402	10,9	539	14,6
2III	314	10,1	500	13,1
2I	255	8,6	451	12,1
2I	363	10,4	637	14,8
2II	265	9,5	529	14,0
2II	382	10,3	510	12,5
3II	225	8,0	441	12,1
3II	265	8,1	441	11,1
3III	314	8,6	490	11,7
3III	274	8,6	608	13,0
3I	333	8,8	519	11,1
3I	274	8,2	529	12,8

Taula XXVII

1, 2 i 3 indiquen el crupó al qual pertany el tros utilitzat

I: Tros depilat amb sulfur i calç

II: Tros depilat amb peròxid d'hidrogen

III: Tros depilat amb peròxid d'hidrogen i derivat amínic

Una vegada realitzada la corresponent anàlisi de variancia es van observar diferències en el contingut de crom, la resistència a la tracció i la resistència a l'esquinçament segons el depilat fet. Ara bé, mentre que s'obtenien els valors més alts de contingut en crom de la pell en els trossos depilats únicament amb peròxid d'hidrogen, els intermedis en els trossos depilats amb peròxid d'hidrogen i derivat amínic, i els més baixos en els trossos depilats amb sulfur i calç, en els casos de les resistències a la tracció i a l'esquinçament l'ordre seguit era justament l'invers.

Per comprovar si existia una correlació entre el contingut en crom i les resistències físiques, era necessari utilitzar valors en els quals no influís ni el crupó utilitzat ni la part del crupó on s'havia treballat.

Per obtenir aquests valors es va fer una mitjana dels resultats obtinguts en cada prova i per cada tipus de depilat. Per tant, per la primera prova es va fer una mitjana dels resultats obtinguts de tots els trossos depilats amb sulfur, i es va fer el mateix de manera independent amb els trossos depilats amb peròxid d'hidrogen i amb els trossos depilats amb peròxid d'hidrogen i derivat amínic. Per tant, cada mitjana provenia de resultats obtinguts tant de crupons diferents com de cada part de crupó diferent, i s'anul·lava així l'efecte d'aquestes variables indesitjables.

Amb els resultats de la segona prova es va procedir de la mateixa manera. Es van obtenir doncs sis valors diferents de contingut de crom, resistència a la tracció i resistència a l'esquinçament. Són els que apareixen a la Taula XXVIII:

Prova núm	Crom en pell (%)	Resistència tracció (N/cm ²)	Resistència Esquinç. (N/mm)
1I	1,7	2.443	121
1II	2,0	1.996	104
1III	1,7	2.187	127
2I	2,7	1.708	86
2II	3,1	1.318	75
2III	2,9	1.453	78

Taula XXVIII

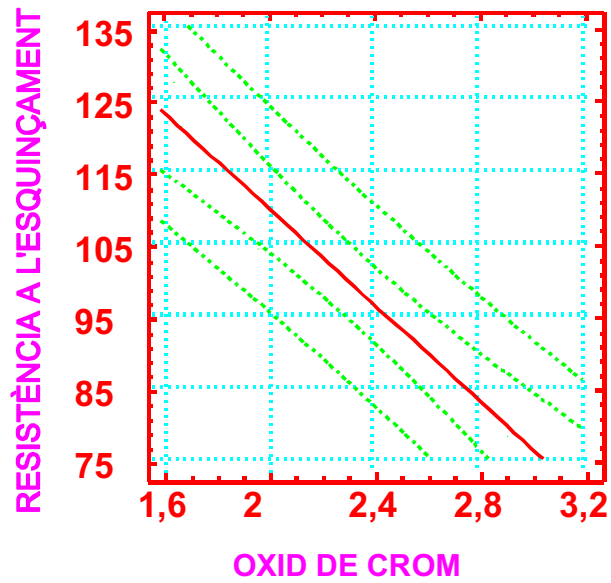
1 i 2 indiquen la prova realitzada

I: Tros depilat amb sulfur i calç

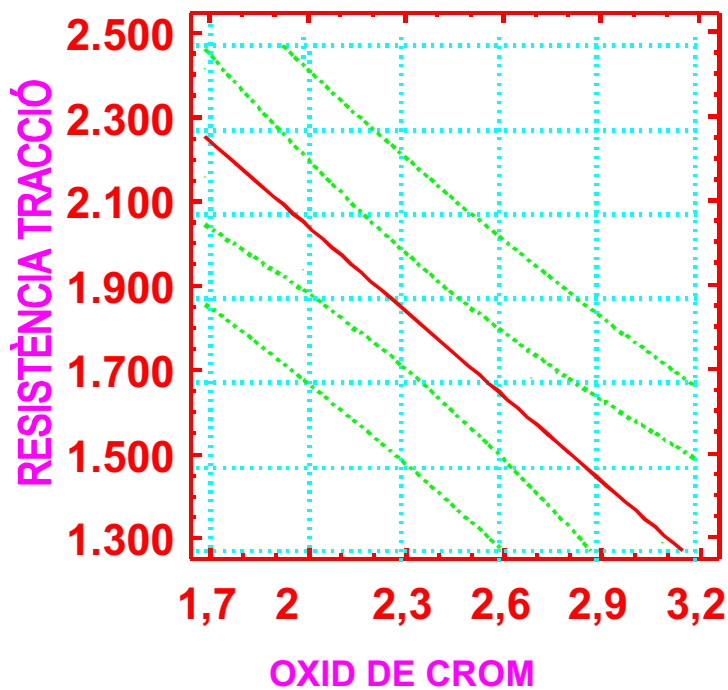
II: Tros depilat amb peròxid d'hidrogen

III: Tros depilat amb peròxid d'hidrogen i derivat amínic

Amb aquests valors es van realitzar dues regressions lineals, on els gràfics, les equacions i el coeficient de regressió obtinguts van ser:



a) Relació entre el contingut de crom i la resistència a l'esquinçament:
 Resistència a l'esquinçament (N/mm) = -33 % Cr₂O₃ + 177
 R² = 0,9651



b) Relació entre el contingut de crom i la resistència a la tracció:
 Resistència a la Tracció (N/cm²) = -671 % Cr₂O₃ + 3423
 R² = 0.9375

6.4. Tercera prova

Es va decidir comprovar si era possible obtenir les mateixes resistències físiques en un cuir depilat amb el procés oxidant amb derivat amínic i en el mateix cuir depilat amb el procés reductor. Observant els resultats obtinguts en la part anterior, es va suposar que si s'aconseguia igualar el contingut de crom de les pells, les seves resistències físiques serien les mateixes, independentment del tipus de depilació utilitzada.

6.4.1. Observacions i resultats dels assaigs físics i químics

Per realitzar l'assaig es va utilitzar un crupó partit per la meitat. Es va depilar mig crupó amb peròxid d'hidrogen i derivat amínic i l'altre mig crupó amb sulfur sòdic i calç. Es va processar cada mig crupó separatament, variant en l'adobat l'oferta de sal de crom en un 0,5%. Així es va oferir un 8% de sal de crom per a les pells depilades amb sulfur sòdic i calç i un 7,5% per a les pells depilades amb el procés oxidant. Aquesta variació respon a la intenció d'obtenir aproximadament el mateix contingut de crom en cada tros processat, independentment del tipus de depilat utilitzat.

Els resultats dels assaigs físics i de les anàlisis de contingut de crom del cuir ja sec es troben a les taules XXIX i XXX.

Prova núm	Crom en pell (%)	Resistència tracció (N/cm ²)	Allargament (%)	Resistència Esquinç. (N/mm)
1I	2,3	1.491	50,4	97
1I	2,3	1.692	53,4	94
1I	2,1	1.940	39,2	106
1I	2,2	1.890	50,9	102
1I	1,8	1.862	49,0	97
1I	2,3	1.910	46,7	97
2III	2,3	1.740	46,8	97
2III	2,2	1.767	44,9	105
2III	2,3	1.973	55,5	115
2III	2,1	2.095	57,7	111
2III	2,2	1.801	51,7	106
2III	2,2	1.691	53,7	99

Taula XXIX

1 i 2 indiquen la meitat del crupó al qual pertany el tros utilitzat

I: Tros depilat amb sulfur i calç

III: Tros depilat amb peròxid d'hidrogen i derivat amínic

Prova núm	Ruptura flor		Ruptura Total	
	Força (N)	Distensió (mm)	Força (N)	Distensió (mm)
1I	294	7,9	436	10,5
1I	353	8,9	549	12,3
1I	470	9,5	706	12,7
1I	529	9,8	745	12,8
1I	441	9,8	637	12,5
1I	392	9,9	588	13,5
2III	314	8,4	529	11,4
2III	412	8,7	608	11,6
2III	421	1,4	706	13,9
2III	470	1,4	735	14,9
2III	451	10,4	745	14,0
2III	490	10,7	715	13,3

Taula XXX

1 i 2 indiquen la meitat del crupó al qual pertany el tros utilitzat

I: Tros depilat amb sulfur i calç. III: Tros depilat amb peròxid d'hidrogen i derivat amínic

Una vegada realitzada l'anàlisi de variància s'observa de nou que els dos mitjos crupons no presenten diferències significatives quant al contingut de crom ni quant a la resistència a la tracció, i que el mig crupó depilat amb peròxid d'hidrogen i producte amínic té una resistència a l'esquinçament superior a la de l'altre mig crupó.

6.5. Conclusions

Dels resultats obtinguts en les proves realitzades, se'n desprèn que, per obtenir un cuir que ha estat depilat mitjançant un procés oxidant emprant peròxid d'hidrogen i un producte amínic que tingui el mateix contingut en crom i iguals o molt semblants resistències físiques que un altre cuir depilat mitjançant un procés reductor emprant sulfur sòdic i calç, cal oferir menys sal de crom en l'operació d'adobat.

Aquest fet suposa un avantatge tant des del punt de vista econòmic (estalvi de sal de crom) com des del punt de vista mediambiental (disminució de crom en el bany residual).

V. RESUM I CONCLUSIONS FINALS

Per tal d'aconseguir l'objectiu fixat en el treball, s'han seguit els passos següents:

- Primerament s'ha comprovat la validesa del depilat oxidant amb peròxid d'hidrogen i hidròxid sòdic.

- Posteriorment, a partir d'unes proves prèvies, s'ha observat la influència de l'efecte mecànic del bombo i de l'oferta de peròxid d'hidrogen sobre les principals característiques del cuir acabat.

Per fer l'estudi s'ha plantejat un model experimental i s'han realitzat una sèrie de proves per determinar els límits de les variables del procés. Una vegada trobats aquests límits s'han fet totes les proves corresponents al model experimental i amb els resultats s'ha fet una anàlisi estadística per treure'n conclusions.

- Atès que amb el mètode aplicat les pells que resulten llisquen molt en passar per les màquines de descarnar i dividir, s'intenta modificar el procés de depilat afegint-hi un derivat amínic amb la finalitat d'evitar l'aparició de greix superficial.

- S'ha estudiat també pels mètodes de depilació utilitzats la possible disminució del consum d'aigua, mitjançant diferents recirculacions dels banys procedents d'altres estadis del mateix procés. També s'ha estudiat la precipitació de les proteïnes de la pell i el pèl dissolt en el bany residual de depilat.

- Un cop establert el procés de depilat, així com la disminució tant de consum d'aigua com de la càrrega contaminat es passa a estudiar una etapa posterior (adobament). Es determina la possibilitat de reduir la quantitat de crom en el procés d'adobament per a les pells depilades amb el mètode oxidant per aconseguir igualar o superar les resistències físiques de les pells depilades amb el procés clàssic amb sulfur i calç. L'estudi es realitza amb els dos tipus de depilat oxidant descrits anteriorment (peròxid d'hidrogen sol o combinat amb un derivat amínic) i el depilat clàssic amb sulfur i calç.

Dels resultats obtinguts en les proves realitzades, se'n desprenen les següents conclusions finals. És important recordar que totes aquestes conclusions són tendències, ja que en un treball a la fàbrica es faran servir bombos diferents dels utilitzats en aquest estudi pilot, les pells poden ser també molt diferents de les que s'han fet servir i fins i tot poden canviar la quantitat o les característiques del pèl que s'ha de destruir.

1. El depilat oxidant és una alternativa vàlida al clàssic depilat reductor.

2. Sembla que les millors condicions de treball quant a l'efecte mecànic es donen en valors baixos, i això és un avantatge, ja que s'eviten problemes de desnaturalització de les fibres de col·lagen a causa de l'augment de temperatura. Pels resultats i per la forma de les superfícies obtingudes sembla que a velocitats altes també es poden obtenir bones resistències, però en aquest cas l'efecte mecànic pot causar un escalfament excessiu del bany i la desnaturalització de les proteïnes.

3. Quant a les millors condicions de treball en la concentració de peròxid d'hidrogen cal que siguin relativament altes (al voltant del 6%), per poder aconseguir pells depilades que donin una temperatura de contracció bona (al voltant de 100°C), i un temps de depilat relativament curt. Tot això comporta, però, major despesa d'hidròxid sòdic de mantenir el pH.

També s'hi observa que és possible realitzar les operacions de descarnat i dividit evitant que les pells rellisquin, pel fet d'afegir-hi un derivat amínic, ja que aquest fa que no aparegui greix a la superfície de la pell.

- És possible amb el depilat oxidant reduir el consum d'aigua, ja que es permet fer recirculacions pel fet que la càrrega contaminant es redueix considerablement.

És possible també separar les restes de pèl i ceratines, per precipitació en medi àcid i posterior separació per filtració.

- S'han analitzat aquestes ceratines, i s'ha vist que tenen un gran contingut de proteïnes, la qual cosa fa pensar en una possible reutilització en altres camps de la indústria.

- Un cop realitzat el procés de depilat les operacions posteriors fins a l'adobat es realitzen de la mateixa manera que en el depilat reductor, però amb l'avantatge addicional que és possible arribar a les mateixes propietats físiques amb l'addició de menys quantitat de crom si es compara amb el depilat reductor.

- Un problema que dóna el depilat oxidant és que la reacció entre el peròxid d'hidrogen i l'hidròxid sòdic ataca els bombos de fusta; per tant, cal buscar-hi una alternativa. Evidentment, la solució més fàcil, però a la vegada la més cara, seria substituir els bombos de fusta. Per evitar aquesta despesa s'està estudiant la possibilitat de buscar un tipus de recobriment que sigui adherent a la fusta i a la vegada que no reaccioni amb el medi oxidant del peròxid d'hidrogen i de l'hidròxid sòdic.

VI. RECOMANACIONS

En aquesta tesi s'ha desenvolupat un procés alternatiu de depilat. Malauradament, però, no s'han pogut investigar a fons totes les qüestions relacionades amb l'esmentat procés. Existeixen diversos aspectes sobre els quals convindria aprofundir i que suposarien un considerable avenç en el coneixement i la millora del procés.

- Estudi dels bombos adequats per poder aplicar el depilat oxidant.

En les adoberies, els bombos utilitzats són majoritàriament de fusta. El fet de treballar amb peròxids fa que es malmeti la fusta, i per tant, sigui quasi impossible aplicar el depilat oxidant de manera industrial.

Una alternativa seria canviar els bombos de fusta per bombos d'acer inoxidable o bé de fibra de vidre. Aquesta alternativa, és però, inviable econòmicament, ja que comporta una inversió molt elevada.

Per això actualment s'estan estudiant diferents possibilitats per tal de poder trobar algun recobriments per als bombos de fusta que no sigui atacable pel peròxid. Aquest recobriments ha de ser a la vegada resistent a l'atac de peròxid i medi àcid i bàsic fort i, d'altra banda, cal que s'adhereixi bé a la fusta.

- Estudi de la composició de les proteïnes i ceratines procedents de la precipitació dels banys de depilat.

En l'estudi s'ha intentat precipitar les proteïnes i ceratines procedents del bany de depilat, de manera que es pot, d'una banda, reutilitzar l'aigua en altres estadis del procés, i de l'altra utilitzar les proteïnes en altres camps industrials.

El primer problema que es planteja és l'estudi d'una millor separació de les proteïnes un cop precipitades. Donen mides de partícula molts petites, i per tant, difícils de separar. Caldria pensar en un filtre premsa, però cal fer-hi proves.

D'altra banda, també s'està estudiant la viabilitat de poder utilitzar les restes de proteïnes en altres camps, com els de cosmètics, alimentació, etc.

VII. ANNEXOS

ANNEX 1

RESISTÈNCIA A LA TRACCIÓ

Prova núm.	Peròxid d'hidrogen	Sulfur i calç	% diferència
1	222,95	229,7	-2,94
2	191,97	169,14	13,5
3	268,94	282,15	-4,68
4	190,49	277,99	-31,48
5	211,42	313,97	-32,66
6	197,05	316,96	-37,83
7	249,43	149,10	67,29
8	232,12	258,20	-10,10
9	113,02	261,24	-56,74
10	261,04	368,63	-29,19
11	326,12	412,08	-20,23
12	273,56	223,82	22,23
13	307,70	339,80	-9,45

PERCENTATGE D'ALLARGAMENT

Prova núm.	Peròxid d'hidrogen	Sulfur i calç	% Diferència
1	62,50	63,70	-1,88
2	58,30	67,80	-14,01
3	65,05	66,40	-2,03
4	62,70	60,50	3,64
5	65,55	69,20	-5,27
6	61,30	60,30	1,66
7	66,95	52,05	29,63
8	73,10	60,65	20,53
9	49,85	61,00	-18,28
10	71,65	63,65	12,57
11	57,25	56,50	1,33
12	66,40	57,80	14,88
13	75,25	78,20	-3,77

RESISTÈNCIA A L'ESQUINÇAMENT

Prova núm.	Peròxid d'hidrogen	Sulfur i calç	% Diferència
1	18,40	18,59	-1,0
2	15,58	16,21	-3,89
3	15,69	22,46	-30,16
4	14,45	16,43	-12,05
5	16,86	19,61	-14,05
6	15,13	24,72	-38,80
7	19,69	15,74	25,10
8	20,70	19,50	6,13
9	9,82	19,75	-50,29
10	17,80	22,74	-21,73
11	19,33	20,22	-4,43
12	18,90	14,89	26,94
13	18,64	19,85	-6,10

TEMPERATURA DE CONTRACCIÓ

Prova núm.	Peròxid d'hidrogen	Sulfur i calç	% Diferència
1	97	97	0,00
2	97	95	2,11
3	92	103	-11,17
4	98	96	2,62
5	100	98	2,04
6	99	93	7,03
7	99	98	1,03
8	97	95	2,11
9	98	98	0,00
10	103	95	8,42
11	102	98	4,62
12	97	98	-1,02
13	106	102	3,92

PERCENTATGE D'ÒXID DE CROM EN LA PELL

Prova núm.	Peròxid d'hidrogen	Sulfur i calç	% Diferència
1	2,82	2,38	18,53
2	2,67	2,20	21,64
3	2,34	2,20	6,14
4	2,34	2,14	9,37
5	2,95	2,21	33,26
6	2,96	1,98	49,87
7	2,28	2,26	0,89
8	2,42	2,08	16,39
9	2,88	2,40	20,25
10	2,79	2,08	34,13
11	2,67	2,11	26,54
12	2,68	2,33	15,02
13	2,58	2,28	13,19

RESISTÈNCIA A LA TRACCIÓ

Prova núm.	Peròxid d'hidrogen	Sulfur i calç	% diferència
1	137,99	138,28	-0,21
2	140,31	123,52	13,60
3	133,67	137,26	-2,94
4	139,1	122,6	13,50
5	104,21	114,47	-8,96
6	135,53	105,47	28,5
7	135,72	120,32	12,8
8	128,9	131,73	-6,7
9	147,24	147,11	0,09
10	143,46	145,35	-1,30
11	93,01	107,00	-13,13
12	106,2	115,28	-7,91
13	100,78	106,71	-5,56

PERCENTATGE D'ALLARGAMENT

Prova núm.	Peròxid d'hidrogen	Sulfur i calç	% Diferència
1	62,1	67,35	-7,79
2	69,52	57,25	21,43
3	52,1	53	-1,88
4	67,84	59,5	14,01
5	62,74	64,42	-2,60
6	69,80	54,77	21,97
7	66,08	54,72	20,76
8	64,64	58,47	10,55
9	64,46	56,45	14,19
10	74,30	64,50	15,20
11	59,88	50,25	19,14
12	62,62	53,30	17,49
13	62,25	52,50	18,57

RESISTÈNCIA A L'ESQUINÇAMENT

Prova núm.	Peròxid d'hidrogen	Sulfur i calç	% Diferència
1	14,36	15,80	-9,11
2	11,17	9,74	14,73
3	8,55	8,64	-1,00
4	10,42	10,84	-3,89
5	9,48	9,78	-3,01
6	11,56	7,49	54,33
7	11,47	12,54	-8,51
8	10,49	11,22	-6,48
9	9,81	9,40	4,33
10	12,21	12,33	-0,95
11	7,79	8,46	-7,95
12	8,44	7,76	8,84
13	10,66	10,10	5,57

TEMPERATURA DE CONTRACCIÓ

Prova núm.	Peròxid d'hidrogen	Sulfur i calç	% Diferència
1	98	110	-10,68
2	101	109	-6,88
3	101	110	-7,7
4	98	106	-7,22
5	100	108	-7,82
6	101	107	-5,74
7	99	108	-7,91
8	102	109	-6,13
9	99	108	-8,02
10	99	107	-6,99
11	100	107	-6,28
12	98	105	-7,11
13	100	108	-7,17

PERCENTATGE D'OXID DE CROM EN LA PELL

Prova núm.	Peròxid d'hidrogen	Sulfur i calç	% Diferència
1	2,57	3,21	-19,94
2	2,50	5,89	-14,51
3	2,10	2,38	-12,92
4	1,90	2,20	-15,15
5	2,50	3,45	-27,36
6	2,43	3,26	-25,35
7	2,38	3,22	-26,09
8	2,43	2,61	-6,89
9	2,44	3,26	-25,15
10	2,40	3,36	-29,44
11	2,60	3,45	-24,54
12	2,21	2,99	-26,02
13	2,34	3,17	-26,02

ANNEX 3

Prova núm.	Crom (%)	Temp. contr. (°C)	Res. tracció (N/cm ²)	Allar (%)	Res. Esquinç (N/mm)
1	3,08	100	1967	42,85	98,73
	2,99	96	1950	51,40	71,69
	3,03	99	1911	52,75	87,27
2	2,99	100	1671	56,40	70,10
	3,48	96	1660	52,40	69,74
	3,09	99	1655	40,90	71,34
3	3,02	99	2593	44,15	91,67
	3,06	98	1421	43,85	88,79
	2,98	98	2509	48,10	79,15
4	3,20	100	1805	44,55	91,51
	3,19	99	1819	50,85	88,01
	3,01	99	1785	50,95	61,47
5	2,99	98	2170	54,15	90,87
	3,28	96	1958	33,25	89,40
	3,11	98	1842	45,20	89,69
6	3,14	101	1600	47,45	73,69
	3,37	100	1895	49,19	70,41
	3,08	99	1641	48,48	82,84
7	2,96	102	1733	51,65	70,12
	3,29	98	1823	50,10	91,82
	3,15	100	1730	47,20	78,06
8	3,09	103	1922	52,70	77,32
	3,12	99	1901	42,60	91,96
	3,06	100	1922	45,65	88,72
9	2,93	98	1922	42,6	86,51
	3,47	101	1565	45,65	84,37
	3,14	100	2120	52,85	74,82
10	3,18	100	1756	44,75	84,05
	3,12	98	1640	41,00	79,39
	3,09	101	2321	48,95	89,16
11	3,11	96	2085	48,30	79,39
	3,14	99	1991	40,10	90,87
	3,11	99	1471	47,05	84,38
12	3,14	99	1812	49,00	86,54
	3,01	98	1832	45,50	81,54
	3,22	101	1872	45,35	78,51
13	3,08	100	1851	49,60	82,79
	3,25	97	1620	48,40	83,99
	2,23	100	1856	49,00	77,50
S	2,61	101	2607	49,95	111,52
	2,65	103	2319	47,50	99,43
	2,79	104	2405	47,65	123,32
	2,49	101	2920	47,45	126,81

Prova núm.	Ruptura flor		Ruptura total	
	Força (N)	Distensió (mm)	Força (N)	Distensió (mm)
1	640	11,22	740	12,58
	391	10,45	580	10,97
	505	10,13	670	11,90
2	360	8,93	630	12,28
	560	10,76	610	13,80
	460	10,27	680	11,30
3	640	10,86	760	12,32
	650	9,82	670	12,00
	420	9,91	580	10,75
4	400	10,47	780	12,31
	620	10,32	610	11,09
	580	11,41	600	14,40
5	600	9,40	740	10,45
	565	8,52	640	10,73
	380	8,18	720	10,35
6	540	9,87	760	11,48
	430	8,96	620	10,96
	380	9,34	360	11,34
7	490	10,40	700	12,83
	710	10,73	750	11,58
	310	9,81	570	12,96
8	572	10,16	685	11,67
	440	8,70	560	10,33
	700	11,14	900	12,80
9	660	11,64	800	13,29
	580	9,74	740	11,29
	400	10,66	614	14,21
10	320	8,70	600	12,23
	360	9,27	500	12,29
	780	10,71	780	11,64
11	540	9,23	760	12,05
	320	8,74	500	10,98
	550	8,73	560	11,52
12	460	9,00	800	12,20
	560	9,50	500	12,42
	480	9,54	640	12,11
13	520	9,87	740	11,52
	480	9,39	700	12,78
	530	11,82	600	12,89
S	560	9,50	>900	12,08
	340	8,34	680	11,70
	640	9,53	>900	11,32
	760	10,00	860	11,16

VIII. BIBLIOGRAFIA

- . [ADZ85]. ADZET, J.M. i altres. Química Tècnica de Teneria. Igualada: Ed.Romanyà, 1985.
- . [ALO76]. ALOY, M. i altres. Tannerie et pollution. Lió: Centre technique du cuir, 1976.
- . [ANN86]. ANNE LESTAGE. Techniques d'analyse des eaux résiduaires industrielles. Centre Technique cuir chaussure marroquinerie, Lió: pàg 35, 1986.
- . [BAR75]. BARKER, R. Química orgánica de los compuestos biológicos. Madrid: Ed. Alhambra, 1975.
- . [BIE83]. BIENKIEWITCH, K. Physical chemistry of leather making. Malabar: Robert E. Krieger Publishing Co. Inc., 1983.
- . [BOX89] BOX G., HUNTER W., HUNTER J. Estadística para investigadores. Barcelona: Ed. Reverté, 1989.
- . [CUR73]. Conversaciones técnicas sobre fabricación de piel vacuna para empeine. Curtex-Basf, octubre 1973.
- . [CHI77]. CHIFFERT, M.; JALCA 77 1977.
- . [COC56]. COCHRAN W.G., COX G.M. Experimental design 1956.
- . [DEG79]. DEGRÉMONT, Manual técnico del agua, Bilbao: Artes gráficas Grijelmo, 1979.
- . [EBN92]. EBNER L Sistema de depilat i llibre de sulfur i calç. Igualada: Symposium internacional de curtición al cromo, 1992.
- . [FUC86]. FUCHS, HALLER i LOTZ; AQEIC 1986.
- . [GRA62]. GRATACÓS, E. i altres; Tecnología Química del Cuero. Barcelona, 1962.
- . [GUT85]. GUTSCHE, C.D., PASTO, D.J., Fundamentos de química orgánica, Barcelona: Ed. Reverté, Barcelona, pàg. 1027 1985.
- . [HEI93]. HEIDEMANN, E. Fundamentals of Leather Manufacturing. Ed. Roetherdruck, 1993.
- . [HER89]. HERFELD, H., VERLAG, U. Bibliothek des leders., Frankfurt, del Main 1989
- . [HOW92]. S.C. HOWKINS, J. WASSENBERG; Endogenous enzyme tellmangering, skin structure and propriertis; Londres: Proceedings, JULTCS Centenary Congres, pàg 512-521, 1992

- . [HUN57]. HUNTER J.S., BOX G.E.P. Multifactor experimental designs for exploring response surface. Ann. Math. Statist, 28, 1957.
- . [LEH82]. LEHNINGER, A.L.; Bioquímica, Barcelona: Ed. Omega, pàg 173-178, 1982.
- . [MAC85]. MACARULLA, J.M.; Goñi, F.M.; Bioquímica humana, Barcelona: Ed. Reverté, pàg. 99 1985.
- . [MIL82]. MILTON, HILDEBRAND, Anatomia y embriologia de los vertebrados, Mèxic: Ed. Limusa, pàg.148, 1982.
- . [MOR95a1]. MORERA J.M., BARTOLÍ E. i altres; Estudio de un pelambre con peróxido de hidrógeno; Puerto Lumbreras: Proceedings XLIV Asamblea Nacional de AQEIC, 1995.
- . [MOR 95a2]. MORERA J.M., BARTOLÍ E.; Estudio de un pelambre con peróxido de hidrógeno. Parte II. AQEIC 46 1995.
- . [MOR97a1]. MORERA J.M., BARTOLÍ E.; Liming process using hydrogen proxide. JSLTC 81 1997.
- . [MOR97a2]. MORERA J.M. , BARTOLÍ E.; Estudio de un pelambre oxidante exento de sulfuro; Estoril:Proceedings XLVI Asamblea Nacional de AQEIC y jornadas técnicas Hispano-Lusas, 1997
- . [MOR97a3]. MORERA J.M., BARTOLÍ E.; Study on a unhairing process with hydrogen peroxide anb amines; Londres: Proceedings XXIV Congreso de la IULTCS, 1997.
- . [MOR93b]. MORETA, Paràmetres de caracterització d'abocaments. Definició i analítica. Legislació i límits. Barcelona: Conferència presentada a les Jornades AQEIC, 1993.
- . [MÜ190]. MÜLER L. i KRINGS M.; Kurzzeittechnologie für sulfidfreien äscher. Budapest: Conferència presentada al congrés de IULTCS 1990.
- . [OFL56]. O'FLAHERTY, F. i altres; The chemistry and technology of leather. Nova York: Reinhold publishing corporation, 1956.
- . [POR94]. PORTAVELLA, M.; Operaciones reductoras de contaminación en la ribera. Burgos: Jornadas AQEIC, 1994.
- . [POR93]. PORTAVELLA, M.; Tratamiento de algunos vertidos antes de su depuración. Barcelona: Jornadas AQEIC, 1993

- . [PUE93]. PUENTE PUBILL, J.M.; Efecto de las bases sobre algunas proteínas. 1993
Doctorat presentat a la universitat de Barcelona.
- . [SAY76]. SAYERS, R.H. i altres, JALCA, 71, 230 1976
- . [SYM92]. Symposium internacional de curtició al cromo. Igualada 1992.
- . [TAY87]. TAYLOR, BAILEY, FEAIRHELLER, JALCA 82 153, 1987.
- . [THO85]. THORSTENSEN, T.C.; Practical leather technology. Maklabar: Robert E. Krieger Publishing Co. Inc, 1985.
- . [TAU94]. Taules exposades a les Jornades AQEIC, Burgos, 1994.
- . [TRA50]. TRAUTMAN-FIEBIGER; Histologia y anatomia microscópica comparada de los animales domésticos. Barcelona: Ed. Labor. 1950
- . [YLL94]. YLLA-CATALÀ, A. MAY, J.M.; Eliminación de sulfuros de las aguas residuales. Burgos: Jornadas AQEIC, 1994
- . [YLL87]. YLLA-CATALÀ, A.; AQEIC, 1987.
- . [WIL86] .WILLIAMS I WARWICK; Gray anatomia. Barcelona: Ed. Salvat, 1986.

